



**Paulo José Ferreira Godinho**

Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais

# Caraterização Microestrutural e Mecânica do Aço Inoxidável 347 H

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

**Orientador:** Engenheiro Luís Jorge de Brito Barros, Inspetor/Gestor de projetos de avaliação de integridade estrutural de equipamentos industriais no Instituto de Soldadura e Qualidade

**Co-orientador:** Professor Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Outubro de 2018



## **Caraterização Microestrutural e Mecânica do Aço Inoxidável 347 H**

Copyright © Paulo José Ferreira Godinho, Faculty of Sciences and Technology, NOVA University of Lisbon.

The Faculdade de Ciências e Tecnologia and the Universidade NOVA de Lisboa have the right, perpetual and without geographical boundaries, to file and publish this dissertation through printed copies reproduced on paper or on digital form, or by any other means known or that may be invented, and to disseminate through scientific repositories and admit its copying and distribution for non-commercial, educational or research purposes, as long as credit is given to the author and editor.



# Agradecimentos

Em primeiro lugar, queria agradecer ao meu co-orientador Rui Jorge Cordeiro Silva por quem tenho imensa admiração, tanto ao nível pessoal como profissional, e sobretudo, pelo apoio e orientações constantes por este tema que foi aceite na primeira solicitação do seu parecer.

Ao orientador Luis Barros, engenheira Paula Gorjão e Ana Maria Cabral por me aceitarem no Instituto de Soldadura e Qualidade, e por me terem proporcionado esta fantástica experiência.

Quero também deixar um especial agradecimento aos engenheiros Catarina Duarte, Filipe Nascimento, Ana Marisa Pereira, Sérgio Reis, Adilson Andrade e Elisabete Vaz pelo apoio durante o estágio e por toda a simpatia e amabilidade com que sempre me trataram. Não descorando um especial obrigado á engenheira Catarina Duarte pela contribuição ao nível das análises de SEM-EDS executadas bem como pelos constantes aconselhamentos noutras áreas e técnicas.

À minha família agradeço o apoio incondicional e á oportunidade que me deram de delinear o meu futuro.

À minha namorada Joana Machado, agradeço todo o apoio, palavras de encorajamento, dedicação e amor. Obrigado por teres estado sempre ao meu lado e demonstrares constantemente orgulho nos teus olhos relativamente á minha pessoa.

Por fim aos meus grandes amigos, Alexandre Silva, Vanessa Cortiço, António José Almeida, Dona Maria Amélia, Diogo Castro, João Moura, Felipe Felicio, Paulo Alves Litchy Lopes e Iman Omeragic por todos os ensinamentos, horas de estudo, companheirismo e riso que partilhamos, guardando todos estes momentos com o maior carinho.



# Abstract

This work aims to characterize the microstructural changes of stainless steel TP347H, and the consequent chemical behavior, when exposed to supercritical thermal conditions associated to heating and cooling cycles, between 400 and 600 °C, for periods of industrial duration between 1000 and 100000 hours.

The structural degradation's evaluation will be performed through microstructural observations by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy with X-ray spectroscopy (SEM-EDS) on artificially aged materials (laboratory samples) and under real conditions (samples obtained after industrial service). In this type of analysis, it is intended to proceed to the chemical identification of existing precipitates and to understand their distribution.

In respect to the consequent mechanical degradation, this will be analyzed using Vickers macrohardness (HV) tests. The chemical degradation linked to the material's susceptibility to intergranular corrosion (sensitization of stainless steels) will be done through both chemical and mechanical tests, in order to obtain a more representative information of the prevailing factors.

The purpose of this study is to contribute to the future elaboration of a microstructural atlas that relates the different levels of aging to micrographies obtained by OM. Additionally, it is intended to define a set of procedures and choices in regard to the solutions used for etching, to highlight the main microstructural effects of aging.

**Key words:** Chemical and mechanical degradation, aging, TP347H, existing precipitates, microstructure, operative parameters, atlas, staining, OM (optical microscopy), SEM-EDS (electron scanning microscopy).



## Resumo

Este trabalho visa caracterizar as alterações microestruturais do aço inoxidável TP347H, e o conseqüente comportamento químico, quando exposto a condições térmicas supercríticas associadas a ciclos de aquecimento e arrefecimento, entre os 400 e os 600 °C, para períodos temporais de duração industrial entre as 1000 e as 100000 horas.

A avaliação que diz respeito à degradação estrutural, será executada mediante observações microestruturais por microscopia ótica (OM) e microscopia eletrônica de varrimento com espectroscopia de raios X por dispersão de energias (SEM-EDS) sobre materiais envelhecidos artificialmente (amostras preparadas em laboratório) e em condições reais (amostras obtidas após serviço industrial). Neste tipo de análises, pretende-se proceder à identificação química dos precipitados existentes e perceber a sua distribuição.

Relativamente à conseqüente degradação mecânica, a mesma será analisada recorrendo a ensaios de macrodurezas Vickers (HV). A degradação química, no que respeita à susceptibilidade do material à corrosão intergranular (sensibilização dos aços inoxidáveis) será realizada por meios de ensaios químicos e mecânicos, tendo em vista a obtenção de uma informação mais representativa dos fatores preponderantes.

Pretende-se que este estudo contribua para a futura elaboração de um atlas microestrutural que relacione os diferentes níveis de envelhecimento com micrografias obtidas por OM. Para além disso, pretende-se definir um conjunto de procedimentos e escolhas no que respeita às soluções usadas para contrastação de modo a destacar os principais efeitos microestruturais do envelhecimento.

**Palavras chave:** Degradação química e mecânica, envelhecimento, TP347H, precipitados existentes, microestrutura, parâmetros operatórios, atlas, contrastação, OM (microscopia ótica), SEM-EDS (microscopia eletrônica de varrimento).

# Contents

|   |             |
|---|-------------|
| <b>Agradecimentos</b> .....   | <b>iii</b>  |
| <b>Abstract</b> .....   | <b>v</b>    |
| <b>Resumo</b> .....   | <b>vii</b>  |
| <b>Contents</b> .....   | <b>viii</b> |
| <b>Lista de Tabelas</b> .....   | <b>xi</b>   |
| <b>Lista de Figuras</b> .....   | <b>i</b>    |
| <b>Acrónimos</b> .....  | <b>ix</b>   |
| <b>1 Introdução</b> .....   | <b>1</b>    |
| 1.1 Aços inoxidáveis .....  | 3           |
| 1.2 Aços inoxidáveis austeníticos de série 300 .....  | 3           |
| 1.3 Mecanismos de resistência à corrosão .....  | 5           |
| 1.4 Efeitos de composição .....   | 6           |
| <b>2 Procedimento experimental (materiais e métodos)</b> .....  | <b>8</b>    |
| 2.1 Materiais e métodos.....  | 8           |
| <b>3 Resultados e discussão</b> .....   | <b>11</b>   |
| 3.1 Caraterização microestrutural .....   | 11          |
| 3.1.1 Microscopia ótica .....   | 11          |
| 3.1.2 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM-EDS).....   | 19          |
| 3.2 Ensaio mecânicos.....   | 26          |
| 3.2.1 Macro durezas .....   | 26          |
| 3.3 Ensaio químicos.....  | 27          |
| 3.3.1 Suscetibilidade à corrosão intergranular .....  | 27          |
| <b>4 Conclusões e trabalhos futuros</b> .....   | <b>30</b>   |
| <b>5 Referências</b> .....  | <b>32</b>   |
| 5.1 Normas .....  | 39          |
| <b>6 Anexos</b> .....   | <b>40</b>   |
| 6.1.1 Anexo A – (Informação complementar à introdução teórica): .....   | 40          |
| 6.1.2 Anexo B – (Informação complementar ao procedimento experimental): .....   | 47          |
| 6.1.3 Anexo C - (Processo de Identificação e ajuste de contrastantes):.....   | 60          |
| 6.1.4 Anexo D - (Estudo de correlação dos fenómenos de difusão para estágios de envelhecimento em laboratório): ..... | 81          |
| 6.1.5 Anexo E - (Análise de SEM-EDS das amostras recolhidas): .....   | 97          |





## Lista de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Condições iniciais dos materiais estudados .....   | 9  |
| Tabela 2: Resumo dos procedimentos usados nas amostras preparadas. Para simplificação desta tabela, algumas das amostras, consideradas comparativamente menos significativas, não foram aqui incluídas. (estas estão, no entanto, descritas no anexo D)..... | 9  |
| Tabela 3: Composição elementar para o aço TP347H, segundo a norma ASTM A213/A213M-08 [55]. A que foram acrescentados os valores médios em percentagem atômica com a exceção do carbono onde se indicam também o teor mínimo e máximo. ....                   | 10 |
| Tabela 4: : Reagentes adequados ao processo de contrastação dos aços inoxidáveis norma [N4] .....  | 62 |



## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Diagrama de Schaeffler onde se assinala a composição do aço 347H, Fonte: Adaptado de [22].   | 4  |
| Figura 2: Diagrama correspondente às diferentes manipulações necessárias, para ajuste de propriedades exigidas em diferentes aplicações. Fonte: Elaborado pelo autor.  | 5  |
| Figura 3: Micrografias óticas com a objetiva de 50X: amostras A1 (não envelhecida), A1E (128 horas/750 °C), A1G (296 horas/750 °C), A1H (500 horas/750 °C) e A1I (1000 horas/750 °C). Contrastação com ácido oxálico.  | 13 |
| Figura 4: Micrografias óticas sob contraste interferencial para as amostras A1 e A1E, objetiva de 100X: amostras A1 (não envelhecida), A1E (128 horas/750 °C), A1G (296 horas/750 °C), A1H (500 horas/750 °C) e A1I (1000 horas/750 °C). Contrastação com ácido oxálico. | 14 |
| Figura 5: Micrografias óticas com objetiva de 20X: amostras A3 (não envelhecida), A3I (132 horas/750°C), A3K (300 horas/750 °C), A3M (500 horas/750 °C) e A3N (1000 horas/750 °C). Contrastação com ácido oxálico.   | 17 |
| Figura 6: Micrografias óticas sob contraste interferencial, com a objetiva de 100X: amostras A3 (não envelhecida), A3I (132 horas/750 °C), A3K (300 horas/750 °C), A3M (500 horas/750 °C) e A3N (1000 horas/750 °C). Contrastação com ácido oxálico.                     | 18 |
| Figura 7: Micrografia por SEM em electrões retrodifundidos, acompanhada do mapeamento elementar por raios X, para a amostra A1C (28 horas a 750°C), após contraste eletrolítico em a ácido oxálico a 6V durante 10s (mais informação no anexo B).                        | 20 |
| Figura 8: Micrografia por SEM em electrões retrodifundidos (BSE) para a amostra A1E (128 horas a 750°C) acompanhada do mapeamento por raios X. Superfície não contrastada.   | 21 |
| Figura 9: Micrografia por SEM em electrões retrodifundidos, acompanhada do mapeamento elementar, para a amostra A1G (296 horas A 750°C), após contraste eletrolítico em solução de ácido oxálico a 6V durante 10s (mais informação no anexo B).                          | 21 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 10: Micrografia por SEM em electrões retrodifundidos para a amostra ,<br>acompanhada do mapeamento de uma zona referente à amostra A1H (500 horas a<br>750°C). Amostra não contrastada.....   | 22 |
| Figura 11: Micrografia BSE por SEM para a amostra A1I (1000 horas a 750°C)<br>incorporando um mapeamento e espectros pontuais por raios X. Superfície não<br>contrastadas.....   | 22 |
| Figura 12: Micrografia BSE por SEM para a amostra A3F (32 horas a 750°C) e<br>espectros pontuais. Superfície não contrastada.....  | 24 |
| Figura 13: Micrografia BSE por SEM para a amostra A3I (132 horas a 750°C) e<br>espectro pontual. Contrastação eletrolítica em ácido oxálico a 6V durante 10s<br>(mais informação no anexo B).....  | 24 |
| Figura 14: Micrografia por SEM em electrões retrodifundidos, acompanhada do<br>mapeamento por raios X para a amostra A3M (500 horas a 750°C), após contraste<br>eletrolítico recorrendo ao ácido oxálico a 6V durante 10s (mais informação no<br>anexo B).....   | 25 |
| Figura 15: Micrografia por SEM em electrões retrodifundidos, acompanhada do<br>mapeamento por raio X para a amostra A3N (1000 horas a 750°C). Amostra não<br>contrastada. ....   | 25 |
| Figura 16: Curvas da dureza média registadas para as amostras da série A1 e A3.....  | 27 |
| Figura 17: Foto macrografia das amostras A3S1 , A3S2, A3S3 e A3S4, antes do ensaio<br>de corrosão, após o ensaio de corrosão e após dobragem a 180°, respetivamente..  | 28 |
| Figura 18: Macrografia das amostras A3S1, A3S2, A3S3 e A3S4 após o ensaio de<br>dobragem a 180° para uma ampliação de 12X (Esquerda) e 19X (Direita). ....   | 29 |
| Figura 19: Sequência de precipitação que leva a formação do precipitado M6C no caso<br>de nióbio em excesso, segundo [53] .....  | 44 |
| Figura 20: Amostras A1, 3 e 7.....   | 47 |
| Figura 21: Equipamento de corte E1 – Exotom 150, E2 – Labotom 3; Fabricante –<br>Struers.....  | 48 |
| Figura 22: Diagrama TTT para as principais transformações que podem ocorrer nos<br>aços inoxidáveis austeníticos no estado sólido para as ligas AISI 201 a 347H. No<br>diagrama assinala-se a temperatura correspondente aos tempos mais curtos de<br>precipitação da fase M23C6. A caixa inserida na imagem indica as principais<br>temperaturas de estabilidade dos carbonetos de Cr e Nb. Fonte: Adaptado de [21].<br>..... | 49 |
| Figura 23: Fornos utilizados nos envelhecimentos artificiais. Fabricante – Termolab<br>fornos elétricos.....   | 49 |
| Figura 24: Equipamento de encapsulamento E4 - LabioPress, Fabricante – Struers .....   | 50 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 25: Equipamento metalográfico de polimento fino e grosseiro E5 – Rotopol31 Struers, E6 – retificador Bosch e discos Sun Flex e SMT 624 Supra, E7 – NSK Electer Emax, E8 – Labopol35 Struers; M1 – Waterproof SiC Struers, M2 – Silicon carbide paper for grinding on transpol, self adhesive Struers, M3 – DP-Nap-T Cloth for final polishing of all materials – Short synthetic nap, self adhesive Struers, M4 – DP-Past-M High performance Diamond product and polishing cloth for polishing with transpol for all purpose metalographic .....  | 52 |
| Figura 26: Equipamento de contraste eletrolítico e meios de conclusão de processo, Montagem dos acetatos com respetiva de posição de suppettring recorrendo ao equipamento BALTEC SCD 005, de uma fina camada de ouro sobre o acetato, Fabricante – Struers, Agar Scien .....  | 53 |
| Figura 27: Equipamento – SEM Zeiss DSM 962 (Electron gun: W filament, Accelerating voltage: 1-20keV, “Out-lens” detectors, Oxford INCAx-act LN2-free Analytical 10 [ <i>mm</i> 2] Silicon Drift Detector with PentaFET precision, resolution of 125eV, JEOL JSM 6500F + EDS Oxford.X – Max; Fabricante – Zeis; Estereomicroscópio Leica S9i; Fabricante – Leica; Microscópio ótico Carl Zeiss Axiotech 100HD – 3D à esquerda e Unidade de contrastação sob contraste interferencial à direita, Fabricante – Zeiss; Agar sputter coater AGB7341, dimensões de camara 120X120mm, Fabricante – Agar scientific; Imagem representativa da deposição (espessura de aproximadamente 45 Å) e colocação da fita condutora de carbono AGG3939/A/B/C, Fabricante – Agar scientific ..... | 55 |
| Figura 28: Equipamento – Akashi AVK-CO – Akashi Corporation Sagami Plant.....  | 56 |
| Figura 29: Equipamento usado não execução do ensaio de suscetibilidade à corrosão intergranular; Ensaio A370 - prensa Instron 8502, Ensaio E da norma [N5] – (CuSO4.5H2O), (H2SO4), arame de cobre para cobrir as peças, condensador de Allihn de 6 bolas, balão de Erlenmeyer de 1L com uma junta de 45/50.....   | 58 |
| Figura 30: Microscopia ótica com uma objetiva de 5X das amostras: A3 e A3N (superior e inferior respetivamente sob contraste eletrolítico de oxálico), usadas para o cálculo standart do tamanho médio de grão; A3 com um $N_A=18,75$ grãos/ $mm^2$ e A3N com um $N_A=13,75$ grãos/ $mm^2$ .....   | 59 |
| Figura 31: Esquerda – Amostra preparada em ambiente laboratorial; Direita – Amostra preparada em condições de obra (réplica).....  | 60 |
| Figura 32: Esquerda – Amostra preparada em ambiente laboratorial; Direita – Amostra preparada em condições de obra (réplica).....  | 61 |
| Figura 33: (Metalografia destrutiva) - Esquerda: Amostra (A1) (Vazado) – Fase ferrítica ou ferrite- $\delta$ ; Direita e Central: Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem   |    |

- definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (7) Objetiva a 100X. .... 64
- Figura 34: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfico corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica executada diretamente sobre a superfície preparada ) - Amostra (A1) (Vazado) – Fase ferrítica ou ferrite- $\delta$  e fase rica em nióbio; Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X. .... 65
- Figura 35: (Metalografia destrutiva) - Esquerda: Amostra (A1) – Fase ferrítica com tom azul claro e fase eutectóide rica em nióbio; Direita e Central: Amostra (A7) – Fronteiras de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X. .... 66
- Figura 36: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfico corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada ) - Amostra (A1) (Vazado) – Fase ferrítica ou ferrite- $\delta$  e fase metálica do nióbio; Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (7) Objetiva a 100X. .... 67
- Figura 37: (Metalografia destrutiva) - Fase com tons de azul claro que corresponde à ferrite- $\delta$  e pequenos precipitados com uma cor mais escura junto da mesma e em fase eutectóide rica em nióbio; Amostra (A7) – Fronteiras de grão e carbonetos de nióbio bem definidos; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X. .... 68
- Figura 38: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfico corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada ) - Amostra (A1) (Vazado) – Fase metálica do nióbio; Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (7) Objetiva a 100X. .... 69
- Figura 39: (Metalografia destrutiva) - Amostra (A1) – Fase delta com tons de azul acompanhada de pequenos precipitados junto da mesma e uma fase eutectóide rica em nióbio; Amostra (A7) – Carbonetos na fronteira de grão e pequenas

|  |    |
|--|----|
| precipitações no meio da austenite; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X. ....  | 70 |
| Figura 40: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfico corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada ) - Amostra (A1) (Vazado) – Ferrite- $\delta$ e fase metálica do nióbio; Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X.....        | 71 |
| Figura 41: (Metalografia destrutiva) - Amostra (A1) – Fase delta em tons azulados acompanhada de pequenas precipitações de carbonetos no grão da austenite; Amostra (A7) – Fronteiras de grão bem definidas com uma profundidade de ataque considerável; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X DIC.  | 72 |
| Figura 42: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfico corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada ) - Amostra (A1) (Vazado) – Ferrite- $\delta$ e fase metálica do nióbio; Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X.....        | 73 |
| Figura 43: (Metalografia destrutiva) - Amostra (A1), fase delta em tons de azul. Amostra (A7), fronteira de grão e carbonetos bem definidos com muito pouca profundidade de ataque; Resolução = (A7) Objetiva a 50X; (A1, A7) Objetiva a 100X. ....  | 74 |
| Figura 44: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfico corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada ) - Amostra (A1) (Vazado) – Ferrite- $\delta$ e fase eutectóide rica em nióbio; Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X..... | 75 |
| Figura 45: Amostra (A1) Fase ferrítica escurecida; Amostra (A7) Fronteiras de grão e carbonetos com alguma profundidade de ataque; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X e 100X IC. ....   | 76 |
| Figura 46: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfico corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de  |    |

|   |    |
|---|----|
| imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada ) -<br>Amostra (A1) (Vazado) – Ferrite- $\delta$ e fase eutectóide rica em nióbio; Amostra (A7)<br>(Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução =<br>(A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X.....   | 77 |
| Figura 47: (Metalografia destrutiva) - Amostra (A1), fase delta com um tom mais<br>escuro, tendo em sua volta um sub contraste mais forte do que no caso do Villela's;<br>Amostra (A7), fronteiras de grão suavemente reveladas, com pouca ou nenhuma<br>profundidade de ataque Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a<br>100X IC.....  | 78 |
| Figura 48: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos<br>acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de<br>preparação metalográfico corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de<br>imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada ) -<br>Amostra (A1) (Vazado) – Ferrite- $\delta$ e fase eutectóide rica em nióbio; Direita e<br>Central: Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de<br>nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X..... | 79 |
| Figura 49: Equivalências temporais e térmicas para um estado de envelhecimento de<br>100000 horas a 600°C.....  | 82 |
| Figura 50: Microscopia eletrónica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento<br>metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento<br>grosso e fino e contraste com oxálico a 6V durante 10s), acompanhada do<br>mapeamento de uma zona referente à amostra A1C exposta a um envelhecimento<br>de 28 horas a 750°C.....   | 97 |
| Figura 51: Microscopia eletrónica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento<br>metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento<br>grosso e fino), acompanhada da análise pontual da zona analisada da amostra<br>A1E (envelhecida 128 horas a 750°C). ....  | 97 |
| Figura 52: Microscopia eletrónica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento<br>metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento<br>grosso e fino e contraste com oxálico a 6V durante 10s), acompanhada da<br>análise pontual da zona de mapeamento referente à amostra A1G exposta a um<br>envelhecimento de 296 horas a 750°C. ....  | 98 |
| Figura 53: Microscopia eletrónica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento<br>metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento<br>grosso e fino), acompanhada da análise pontual da zona de mapeamento<br>referente à amostra A1H exposta a um envelhecimento de 500 horas a 750°C. ....  | 98 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 54: Microscopia BSE-SEM, acompanhada da análise pontual da zona de mapeamento referente à amostra A1I (1000 horas a 750°C). Amostra não contrastada. ....  | 99  |
| Figura 55: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino), acompanhada do mapeamento de uma zona referente à amostra A1I exposta a um envelhecimento de 1000 horas a 750°C. ....  | 99  |
| Figura 56: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino), acompanhada do mapeamento de uma zona referente à amostra A1I exposta a um envelhecimento de 1000 horas a 750°C. ....  | 100 |
| Figura 57: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino e contraste eletrolítico com oxálico a 6v durante 10s), acompanhada do mapeamento de uma zona referente à amostra A1I exposta a um envelhecimento de 1000 horas a 750°C.....           | 100 |
| Figura 58: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: SE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino e contraste eletrolítico com oxálico a 6v durante 10s), acompanhada do mapeamento de uma zona referente à amostra A1I exposta a um envelhecimento de 1000 horas a 750°C.....            | 101 |
| Figura 59: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino e contraste eletrolítico com Hidróxido de Sódio a 6v durante 5s), acompanhada do mapeamento de uma zona referente à amostra A1I exposta a um envelhecimento de 1000 horas a 750°C..... | 101 |
| Figura 60: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino), de uma zona referente à amostra A3F exposta a um envelhecimento de 32 horas a 750°C. ....  | 102 |
| Figura 61: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino), de uma zona referente à amostra A3I exposta a um envelhecimento de 132 horas a 750°C. ....   | 102 |
| Figura 62: Micrografia SEM por BSE de uma zona referente à amostra A3K (envelhecimento de 300 horas a 750°C) e análise pontual por EDS. Amostra não contrastada. ....   | 103 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 63: Micrografia SEM por BSE de uma zona referente à amostra A3M<br>(envelhecimento de 500 horas a 750°C) e análise pontual por EDS. Amostra não<br>contrastada. .... | 103 |
| Figura 64: Micrografia SEM por BSE de uma zona referente à amostra A3M<br>(envelhecimento de 500 horas a 750°C). Amostra não contrastada.....                               | 104 |
| Figura 65: Micrografia SEM por BSE de uma zona referente à amostra A3N<br>(envelhecimento de 1000 horas a 750°C). Amostra não contrastada.....                              | 104 |
| Figura 66: Micrografia SEM por BSE de uma zona referente à amostra A3N<br>(envelhecimento de 1000 horas a 750°C). Amostra não contrastada.....                              | 105 |
| Figura 67: Micrografia SEM por BSE de uma zona referente à amostra A3N<br>(envelhecimento de 1000 horas a 750°C). Amostra não contrastada.....                              | 105 |

## Acrónimos

BSE – Backscattering electrons (Electrões retrodifundidos)

HV – Hardness Vickers (Durezas Vickers)

OM – Optical Microscope (Microscópio ótico)

EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy (Espectroscopia por perda de energias de electrões)

SE – Seconadry electrons (Electrões secundários)

SEM-EDS – Scanning Electron Microscope with Energie Dispersive X -ray Spectroscopy (Microscópio electrónico de varrimento com espectroscopia de raios X por dispersão de energias)

TEM – Transmission Electron Microscopy (Microscópio electrónico de varrimento)

TTT – Transformation-temperature-time diagram (Diagrama transformação-temperatura-tempo)

WDS – Wavelenght dispersive X-ray spectroscopy (Espectroscopia de raios X por dispersão de comprimentos de onda)



# 1 Introdução

As preocupações constantes com a proteção do meio ambiente traduzem-se nos contínuos melhoramentos dos equipamentos industriais, com o fim de se obter uma maior eficiência ao nível dos processos. Para se alcançar este objetivo, no que respeita a tubagens utilizadas em processos industriais, as exigências de operação passam muitas vezes pelo recurso a condições envolvendo temperaturas e pressões mais elevadas do que as convencionais [1]. Os ajustes destes parâmetros para níveis de operação superiores exigem materiais projetados especificamente para tais exigências, ou seja, que apresentem essencialmente uma elevada estabilidade microestrutural quando expostos a temperaturas elevadas durante longos períodos de tempo. Para além destes fatores, é imprescindível que estes materiais apresentem boas características no que diz respeito à facilidade de união por meio de soldadura, bem como nos seus custos de obtenção e fabricação.

De entre os materiais disponíveis atualmente, os aços inoxidáveis austeníticos resistentes a altas temperaturas contendo nióbio, como por exemplo a liga 347H, são potencialmente viáveis para este tipo de aplicações, uma vez que apresentam uma elevada estabilidade relativamente aos fenómenos de corrosão e fluência [2,3]. Nestes aços, os teores de nióbio (elemento fortemente formador de carbonetos) correspondem a 8 a 10 vezes o teor atómico de carbono total. A estabilidade química está essencialmente associada aos processos de manufatura que passam por tratamentos termomecânicos acima de 1050°C e que resultam numa matriz austenítica recristalizada (grão equiaxial e maclado) e mais homogênea, onde se promove uma dissolução e posterior reprecipitação fina de carbonetos de nióbio (carbonetos do tipo MC), visando esta operação à fixação química do carbono, reduzindo-se a sua concentração em solução sólida, o que contribui para uma inferior sensibilidade à corrosão destes aços [4,5]. Nesta condição, os aços são designados como aços inoxidáveis estabilizados. Ao reduzir a quantidade de carbono disponível para reagir com o crómio às temperaturas de serviço, por formação de carbonetos de crómio, a capacidade passivante conferida por este elemento é menos prejudicada.

A estabilidade mecânica desta liga, no que diz respeito aos fenómenos de amaciamento e fluência a alta temperatura, deve-se não só ao processo de recristalização enunciado anteriormente, mas à acção bloqueadora dos carbonetos de nióbio, e/ou de outros elementos fortemente formadores de carbonetos presentes, no crescimento de grão às temperaturas

de serviço. Devido à sua estabilidade química e mecânica, estas ligas têm sido investigadas para o uso nas novas gerações de reatores de fissão nuclear, bem como noutros sistemas importantes que impliquem altas temperaturas [6-9].

Assim, a adição destes elementos carburígenos tem essencialmente duas intenções específicas:

a) Proporcionar uma boa resistência à fluência – Esta propriedade é garantida ao proceder-se primeiramente a um tratamento de dissolução dos carbonetos grosseiros e fases ricas em nióbio formadas durante a solidificação. Esta dissolução impõe temperaturas entre os 1100 e 1250 °C durante 30 a 60 min.

b) Estabilização do aço contra a corrosão intergranular – A estabilização do aço é feita mediante um tratamento térmico entre 840 e 900 °C durante algumas horas antes de entrar em serviço. Este tratamento possibilita que o nióbio (ou outro elemento fortemente carburígeno como o titânio) capture a maioria do carbono disponível, devido à sua maior afinidade pelo mesmo, comparativamente com outros constituintes presentes, mais concretamente o crómio, que em condições carburígenas (disponibilidade para formar carbonetos) é responsável pela suscetibilidade intergranular do componente [8,14].

Relativamente aos pontos anteriormente referidos e com base em investigações recentes, são bem conhecidas as alterações mecânicas destes aços durante estágios de serviço a longo prazo, mas não tanto a nível microestrutural. Deste modo, é imprescindível esclarecer a evolução e o aparecimento de diferentes fases secundárias, sendo que as mais prováveis de ocorrer nestes aços são os carbonitretos MX (representando X uma substituição entre o azoto e o carbono), os carbonetos de crómio (sobretudo do tipo  $M_{23}C_6$ ), a fase  $\sigma$  e a fase Z, figura 22, presente no anexo B e segundo [14, 15, 19, 21]. Uma descrição mais detalhada das fases que poderão ocorrer neste tipo de ligas encontra-se no anexo A.

Atualmente, as pesquisas que abordam as propriedades microestruturais e alterações mecânicas dos aços inoxidáveis 347H estão limitadas ao final do tempo de vida útil do componente ou resultam da simulação para tempos muito curtos. Devido a isso, torna-se difícil requerer conhecimento no que diz respeito às alterações microestruturais que se poderão desenvolver durante o tempo de serviço. Este trabalho visa contribuir para a compreensão dos estágios evolutivos desta liga de modo a entender as diferentes fases que poderão ocorrer ou se dissolver, bem como a(s) sua(s) sequência(s) de transformações, sobretudo de precipitação, e a sua influência na estabilidade mecânica da liga.

## 1.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são essencialmente caracterizados por serem ligas de ferro que contêm no mínimo uma concentração de 10,5 wt.% Cr. Através do aumento do teor de crómio ou com a conjugação de outros elementos, estas ligas poderão ter uma capacidade extraordinária em resistir à corrosão. Deste modo, várias combinações de composição foram usadas ao longo dos anos, com vista à sua adaptação aos diferentes ambientes para as quais foram pensadas, como, por exemplo estruturas a céu aberto ou aplicações mais exigentes, como sejam a indústria química, petrolífera e termoelétrica.

Os aços inoxidáveis classificam-se em 5 grandes famílias: ferríticos, austeníticos, martensíticos, duplex e os endurecidos por precipitação, sendo que cada uma destas famílias irá exibir propriedades mecânicas e corrosivas diferentes, estando estas associadas à sua composição e ao seu modo de processamento.

No que diz respeito aos fenómenos corrosivos, os aços inoxidáveis são suscetíveis a diferentes formas de corrosão localizada. De modo a minimizar esta problemática, exige-se a necessidade de selecionar o melhor aço inoxidável disponível para uma dada aplicação, tendo em atenção nessa escolha que estes poderão ser fortemente afetados em particular pelo design, processo de fabrico, condição da superfície, manutenção e ambiente de operação, não descurando deste modo as variações de composição mais adequadas e testadas em laboratório mediante uma consulta documental em ambientes comparativos. Encontrada a composição mais adequada aos fatores anteriores, temos então de verificar se a mesma é adequada mecanicamente e projetar todos os custos envolvidos [14, 20, 21].

## 1.2 Aços inoxidáveis austeníticos de série 300

Os efeitos prejudiciais da baixa solubilidade do carbono e do azoto na ferrite podem ser superados se a matriz for de austenite. Esta estrutura é alcançada adicionando-se elementos estabilizadores/formadores de austenite (gamagêneos), com uso recorrente a adições de níquel ou manganês para tal efeito, figura 1.

A fase austenítica de estrutura cubida de faces centradas é caracterizada por ser paramagnética, e de possuir propriedades mecânicas de excelente ductilidade e dureza, até a temperaturas criogênicas, associadas a uma excelente soldabilidade, juntamente com a sua estabilidade, no que diz respeito aos fenómenos corrosivos para uma gama extensa de temperaturas.

Este conjunto de propriedades pode, no entanto, ser controlado mediante ajustes de composição acompanhados com processos de fabrico adequados às necessidades aplicativas, no entanto, é de referir que os teores de crómio são limitativos em prol dos métodos de produção, e com vista a contornar esta influência faz-se uso da adição de outros elementos de liga para melhorar a resistência à corrosão.

Relativamente às aplicações de alta temperatura, a liga poderá passar por estágios que irão facilitar os fenómenos de corrosão intergranular (sensibilização), isto porque a exposição térmica incrementa a difusão do crómio, facilitando a precipitação de carbonetos deste elemento, sobretudo nas fronteiras de grão da austenite, ficando estas regiões com menos crómio disponível para as acções de passivação por formação de óxidos deste elemento. Contudo, este fenómeno pode ser minimizado fazendo ajustes de composição, mais concretamente reduzindo ao máximo os teores de carbono em solução. No entanto, como estes processos envolvem custos consideráveis, é mais comum recorrer-se à adição de elementos estabilizadores do carbono, como por exemplo o nióbio ou o titânio, presentes nas ligas 347 e 321, respectivamente (figura 1 e 2 e segundo [20,21]).

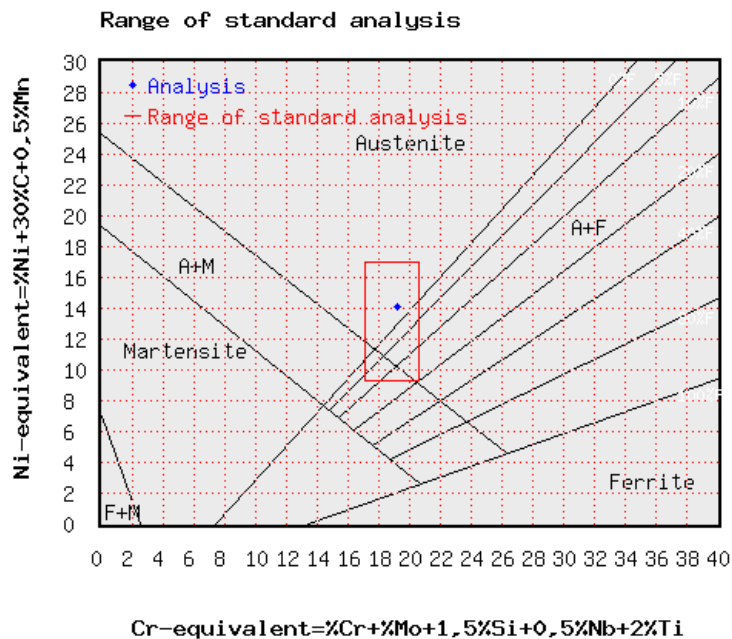


Figura 1: Diagrama de Schaeffler onde se assinala a composição do aço 347H, Fonte: Adaptado de [22].

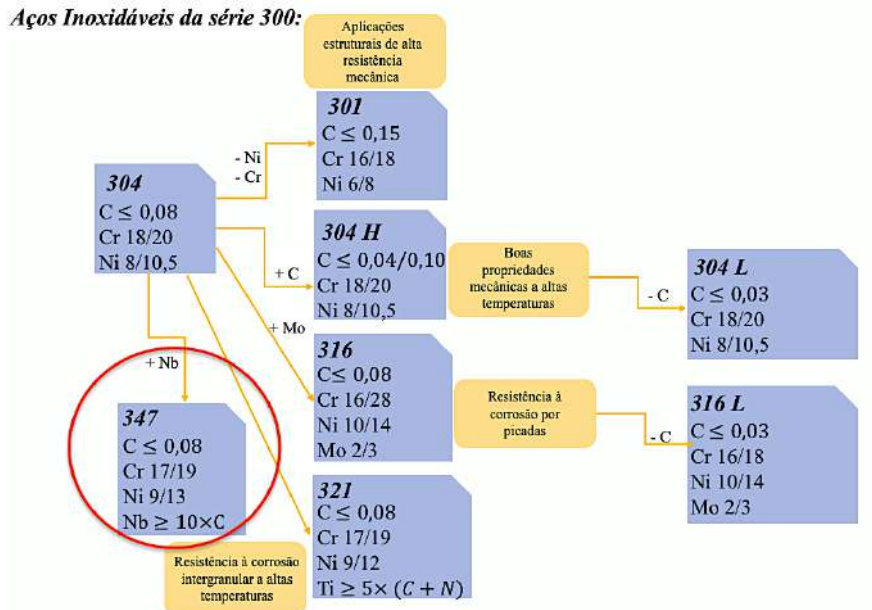


Figura 2: Diagrama correspondente às diferentes manipulações necessárias, para ajuste de propriedades exigidas em diferentes aplicações. Fonte: Elaborado pelo autor.

### 1.3 Mecanismos de resistência à corrosão

Nos metais não nobres, a sua resistência à corrosão resulta na capacidade destes em meios oxidantes formarem naturalmente por oxidação do metal um filme ou camada protectora (passivo). Em geral, esta camada ou filme consiste em óxidos, podendo a sua espessura ser incrementada por oxidação artificial. No caso dos aços inoxidáveis, esse filme é essencialmente formado por óxidos de cromo. Este óxido, ao contrário dos óxidos de ferro, na forma hidratada ou não hidratada, apresenta uma elevada aderência e impermeabilidade aos agentes oxidantes. Repare-se que a passivação é conservada porque a formação da camada protectora resulta de uma resposta do material à oxidação, sendo por isso de resposta permanente e regenerável. Deste modo, percebe-se que a presença de oxigénio é essencial para conferir uma maior resistência à corrosão deste tipo de ligas. Contudo, neste tema existe alguma confusão relativamente ao termo passivação, isto porque este termo não é usado para designar um tratamento químico ou electroquímico para incrementar a resistência à corrosão, como a anodização, mas sim para explicar a formação natural do filme protector na presença de oxigénio ou outros oxidantes [20].

## 1.4 Efeitos de composição

Crômio – É o elemento responsável pela formação do filme passivante. No entanto, a presença de outros elementos pode influenciar a eficiência deste na formação e manutenção do respectivo filme. Nenhum dos outros elementos presentes consegue individualmente gerar tão eficazmente esta propriedade. A presença deste filme começa a ser observada para um mínimo de 10 wt.% Cr, conseguindo-se um aumento significativo da estabilidade química para teores de 17 a 20 wt.% Cr. Contudo, para níveis muito superiores a estes, proporcionam-se efeitos adversos nas propriedades mecânicas da liga, como por exemplo ao nível da concepção, soldabilidade ou em aplicações que envolvam elevadas exposições térmicas. De modo a contornar estes inconvenientes, podemos recombina o uso de outros elementos de liga para ajustar da melhor maneira possível a inércia às acções corrosivas [14, 20], tais como:

Carbono – É bastante útil uma vez que permite o endurecimento da liga através de processos de tratamento térmico, proporcionando deste modo estabilidade mecânica às ligas de aços inoxidáveis quando expostas a serviços de alta temperatura. No entanto, a sua presença será prejudicial no que diz respeito à estabilidade corrosiva uma vez que este poderá reagir com os elementos carburígenos, como o crômio, e gerarem-se níveis de suscetibilidade à corrosão intergranular significativos [14, 20].

Níquel – Em quantidades “suficientes” estabiliza a estrutura da austenite, gerando boas propriedades mecânicas e características de fabrico. Para além de facilitar o processo de produção e melhorar as propriedades mecânicas finais da liga, promove a repassivação especialmente em ambientes anaeróbicos, sendo por isso bastante útil na presença de ácidos minerais, tendo a particularidade de reduzir a resistência à corrosão sob tensão para 8 a 10 wt.% Cr sendo esta restabelecida para teores de 20 a 30% [14, 20].

Manganês – Em quantidades moderadas e em associação com o níquel desempenha essencialmente as funções atribuídas ao níquel, no entanto, a presença de manganês na composição visa primeiramente a sua combinação com o enxofre, promovendo a formação de sulfuretos de manganês. A morfologia e composição destes podem ter efeitos substanciais na resistência à corrosão, especialmente no que diz respeito ao fenómeno de corrosão por picadas. Para além destas características, durante o processo de fundição a sua presença aumenta a solubilidade do azoto em solução.

Azoto – A sua presença nas ligas de aços inoxidáveis austeníticos é bastante benéfica uma vez que retarda a corrosão por picadas e a ocorrência da fase  $\sigma$  a altas temperaturas, que poderá ocorrer devido à presença de grandes quantidades de Cr ou Mo. O azoto durante

o processo de concepção vai diminuir a segregação pontual destes elementos e como consequência melhorar a resistência à corrosão, bem como as propriedades mecânicas [14, 20].

Molibdênio – Em combinação com o cromo, torna-se bastante efetivo na estabilização do filme passivo aquando da presença de cloretos ou outros halogenetos que têm tendência de criar ambientes corrosivos e desenvolver a corrosão intersticial ou por picadas. Contudo a presença de Mo poderá reduzir significativamente a resistência à corrosão em meios com ácido nítrico [14, 20].

Nióbio – Em pequenas quantidades e associado às quantidade de carbono usado na projeção destes aços, aumenta a tensão de cedência das ligas austeníticas devido a dificultar a recristalização secundária da austenite devido à precipitação dispersa de carbonetos [23], formando-se deste modo uma estrutura de grão fino. Para além disso é um elemento que irá funcionar como um redutor do teor de carbono livre.

Relativamente aos efeitos mecânicos, de um modo geral, a dureza da liga poderá diminuir devido à remoção do carbono da matriz [14, 20], mas poderá ser relativamente compensada pelo endurecimento por solução sólida dos outros elementos presentes.

## 2 Procedimento experimental (materiais e métodos)

### 2.1 Materiais e métodos

Neste trabalho foram usados 2 tipos de tubagens (designadas como A3 e A7) e um anel de junção das mesmas (definido como A1), provenientes de centrais termoelétricas nacionais e internacionais em que a condição de processamento e tempo de serviço são indicados na tabela 1. As amostras obtidas destas peças são também designadas por A1, A3 ou A7, a que se acrescenta uma letra no caso das amostras sujeitas a um tratamento térmico de envelhecimento artificial acrescentado à sua condição inicial (tabela 2 e figura 20 presente no anexo B). O aço inoxidável que as compõem corresponde ao AISI 347H, sendo a sua composição nominal apresentada na tabela 3.

Para o tratamento adequado destes materiais, foram obtidas amostras representativas, figura 20 presente no anexo B, a que se aplicaram, até às 1000 horas de manutenção, envelhecimentos adicionais a 750°C (anexo D). Esta temperatura foi seleccionada por ser, de acordo com o diagrama TTT apresentado na figura 22 (anexo B), aquela em que as alterações estruturais eram as mais rápidas. Para a observação microestrutural, as amostras foram preparadas metalográficamente, conforme se descreve no anexo B. Estas observações foram realizadas por microscopia ótica à reflexão (OM) e por microscopia eletrónica de varrimento dispondo este equipamento de um detetor de raios X por dispersão de energias (SEM-EDS), conforme descrito no anexo B.

Relativamente aos ensaios mecânicos, foram realizadas macrodurezas Vickers e dobragens segundo a norma A370, sendo estas últimas respeitantes ao ensaio de susceptibilidade à corrosão intergranular (amostras A3S1 a A3S4), segundo a norma A262-15 [N5], conforme apresentado no anexo B.

Tabela 1: Condições iniciais dos materiais estudados.

| Referências | Condição de recepção | Tempo de serviço (horas) |
|-------------|----------------------|--------------------------|
| <b>A1</b>   | Vazada               | 0                        |
| <b>A3</b>   | Forjada              | <1000 h                  |
| <b>A7</b>   | Forjada              | 10000 a 100000           |

Tabela 2: Resumo dos procedimentos usados nas amostras preparadas. Para simplificação desta tabela, algumas das amostras, consideradas comparativamente menos significativas, não foram aqui incluídas. (estas estão, no entanto, descritas no anexo D).

| Condição              | Referência | Envelhecimento a 750 °C | MO | SEM-EDS | HV10 | Ensaio de suscetibilidade |
|-----------------------|------------|-------------------------|----|---------|------|---------------------------|
| Vazada<br>(Cast)      | <b>A1</b>  | -                       | ✓  | ✗       | ✓    | ✗                         |
|                       | A1E        | 128 h                   | ✓  | ✓       | ✓    | ✗                         |
|                       | A1G        | 296 h                   | ✓  | ✓       | ✓    | ✗                         |
|                       | A1H        | 500h                    | ✓  | ✓       | ✓    | ✗                         |
|                       | A1I        | 1000 h                  | ✓  | ✓       | ✓    | ✗                         |
| Forjadas<br>(Wrought) | <b>A3</b>  | -                       | ✓  | ✗       | ✓    | ✗                         |
|                       | A3F        | 32 h                    | ✓  | ✓       | ✓    | ✗                         |
|                       | A3I        | 132 h                   | ✓  | ✓       | ✓    | ✗                         |
|                       | A3K        | 300 h                   | ✓  | ✓       | ✓    | ✗                         |
|                       | A3M        | 500 h                   | ✓  | ✓       | ✓    | ✗                         |
|                       | A3N        | 1000h                   | ✓  | ✓       | ✓    | ✗                         |
|                       | A3S1       | -                       | ✗  | ✗       | ✗    | ✓                         |
|                       | A3S2       | 100h                    | ✗  | ✗       | ✗    | ✓                         |

|      |        |   |   |   |   |
|------|--------|---|---|---|---|
| A3S3 | 500 h  | × | × | × | ✓ |
| A3S4 | 1000 h | × | × | × | ✓ |
| A7   | -      | ✓ | × | × | × |

Tabela 3: Composição elementar para o aço TP347H, segundo a norma ASTM A213/A213M-08 [55]. A que foram acrescentados os valores médios em percentagem atômica com a exceção do carbono onde se indicam também o teor mínimo e máximo.

| Elemento | C                    | Mn   | Si   | Cr                     | Ni                    | P     | S     | Nb                   |
|----------|----------------------|------|------|------------------------|-----------------------|-------|-------|----------------------|
| Wt. %    | 0,04 min<br>0,10 max | 2,00 | 1,00 | 17,00 min<br>19,00 max | 9,00 min<br>13,00 max | 0,045 | 0,030 | 8×C min<br>1,10 max  |
| At. %    | 0,18 min<br>0,46 max | 1,99 | 1,95 | 17,94 min<br>20,05 max | 8,41min<br>12,14 max  | 0,080 | 0,051 | 0,42 min<br>0,56 max |

## 3 Resultados e discussão

Neste capítulo vão-se abordar os diferentes resultados obtidos nos vários testes executados sobre as amostras preparadas do aço 347H, sendo estes aqui expostos e discutidos. A ordem em que serão discutidos é organizada apresentando as análises referentes à caracterização microestrutural por microscopia ótica (OM) e electrónica (SEM-EDS), seguidamente pela análise mecânica (macrodurezas Vickers), finalizando-se com os ensaios de suscetibilidade à corrosão intergranular.

### 3.1 Caracterização microestrutural

#### 3.1.1 Microscopia ótica

##### Amostras na condição de vazamento:

Através da observação em campo claro da amostra A1 (amostra sem envelhecimento), cujas micrografias são exibidas nas figuras 3 e 4, sendo a última um auxílio de interpretação, obtida por contraste interferencial, visualiza-se estruturas com relevo e num tom mais escuro. Estas estruturas foram identificadas, por comparação com outras micrografias publicadas em [99] como correspondendo a um eutectóide rico em nióbio. Tal foi confirmado por SEM-EDS, ver figuras 50 e 51 presentes no anexo E, sendo a fase mais rica em Nb um carboneto do tipo NbC [14, 15, 19, 25].

Num tom azulado denota-se a presença daquilo que se associou, por comparação com outros resultados já publicados [89], como sendo uma ferrite- $\delta$ , identificada na figura 49 do anexo E. Em torno da mesma, observam-se pequenos carbonetos de difícil identificação.

Comparando a micrografia da amostra A1 (amostra não envelhecida) com a sequência de micrografias obtidas para as amostras envelhecidas (A1E a A1I, 128 a 1000 h, figuras 3 e 4), observa-se uma tendência para a redução da ferrite- $\delta$ , acompanhado por um incremento dos precipitados em torno desta. Tendo em conta que se trata de um aço austenítico, é expectável a dissolução desta ferrite com a temperatura, sendo esta acompanhada pela segregação de crómio resultante da formação de precipitados da fase  $\sigma$  (Fe-Cr) e/ou

de carbonetos deste elemento [89]. O processo de dissolução da ferrite- $\delta$  levou também ao aparecimento de uma orla em torno desta fase mais limpa em precipitados, veja-se, por exemplo, a figura 4.

Outra evidência observada durante o envelhecimento adicional deste material é a coalescência dos precipitados de carboneto de nióbio da estrutura eutectóide, bem como dos existentes nos limites de grão  $\gamma/\gamma$ , sobretudo nos adjacentes ao eutectóide, tal com é descrito por outros autores [26-30].

Nas micrografias da amostra A1G (envelhecida 296 h a 750 °C), figura 3 e 4, é visível uma elevada densidade de precipitados (não claramente resolvidos) no seio dos grãos austeníticos, tornando-se estes mais evidentes com o envelhecimento. Tal leva a supor que essa precipitação fina poderá ser uma primeira ocorrência da formação de carbonetos de crómio ou de carbonitretos de nióbio, sendo estes precipitados melhor observados nas imagens a maior ampliação da figura 4. Acrescente-se aqui, que as condições de contrastação, incluindo os tempos de ataque químico, foram os mesmos em todas as amostras.

No seguimento deste coalescimento de precipitados, observa-se no envelhecimento de 1000 h (amostra AI), figura 3 e 4, o desenvolvimento de precipitados com a forma de pequenas plaquetas, estando estes possivelmente associados aos mesmos precipitados já antes observados no seio do grão austenítico. Estes, segundo [89], deverão corresponder a nitretos do tipo NbN, que mesmo, mediante inúmeras análises de SEM-EDS, com e sem contrastação, não foi possível comprovar, contudo associada à sua localização preferencial uniforme por toda a microestrutura fortalece esta possibilidade (figura 3 ou figura 57 a 59 do anexo E).

Para além destes desenvolvimentos, acrescente-se que devido à contrastação química com a solução de ácido oxálico se promove a lixiviação da ferrite- $\delta$ , permanecendo aí um vazio. Esta susceptibilidade parece ser incrementada com o nível de precipitados existentes na mesma.

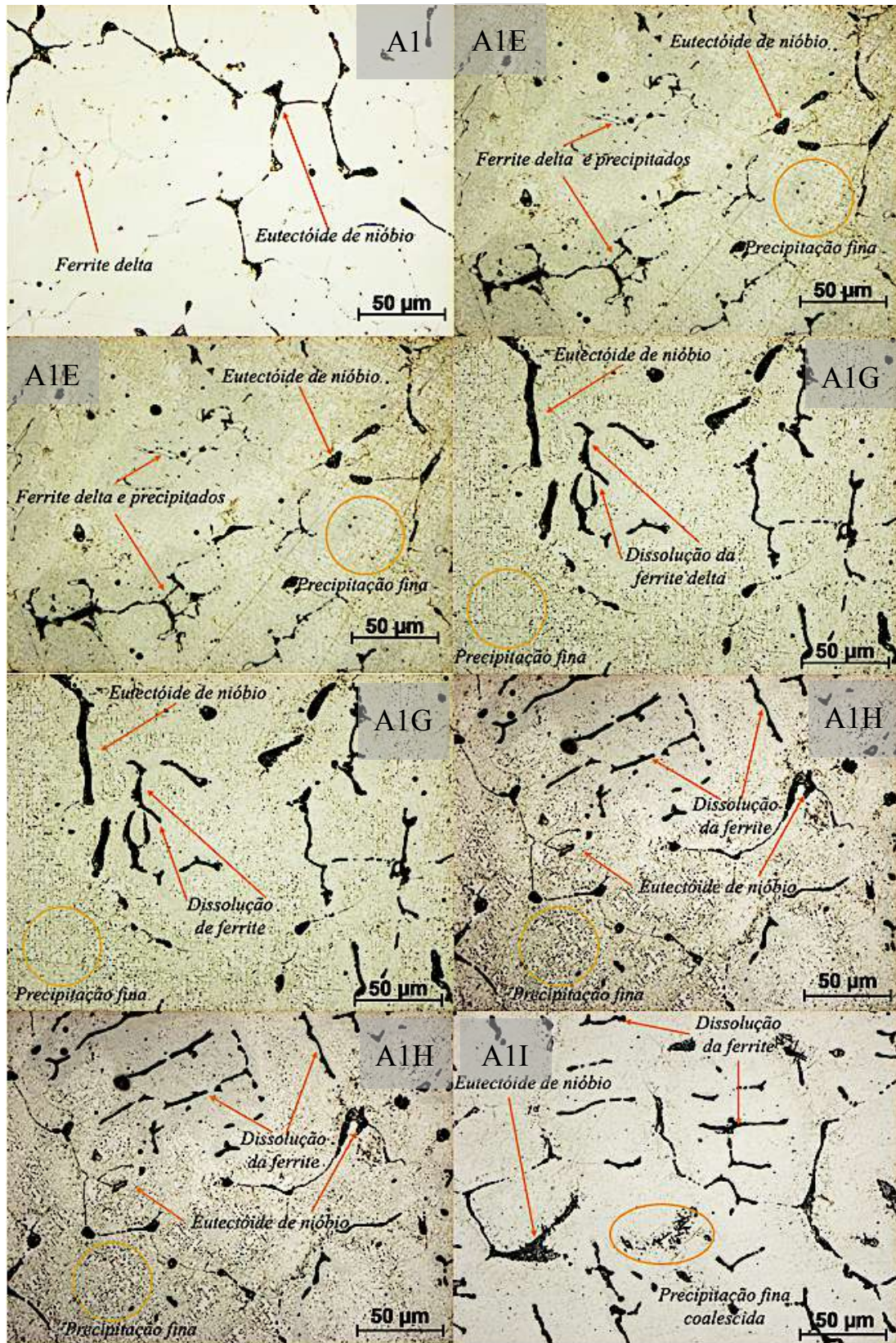


Figura 3: Micrografias óticas com a objetiva de 50X: amostras A1 (não envelhecida), A1E (128 horas/750 °C), A1G (296 horas/750 °C), A1H (500 horas/750 °C) e A1I (1000 horas/750 °C). Contrastação com ácido oxálico.



Figura 4: Micrografias óticas sob contraste interferencial para as amostras A1 e A1E, objetiva de 100X: amostras A1 (não envelhecida), A1E (128 horas/750 °C), A1G (296 horas/750 °C), A1H (500 horas/750 °C) e A1I (1000 horas/750 °C). Contrastação com ácido oxálico.

### Amostras na condição de forjamento:

Ao contrário das amostras da série A1, tal como expectável, não foi observada ferrite- $\delta$ . Relativamente à amostra A3 (sem envelhecimento adicional), através de observações por microscopia óptica sob campo claro, figura 5 e sob contraste interferencial, figura 6, podemos verificar que estão presentes bastantes maclas na matriz austenítica. Estas maclas são identificadas como resultantes de tratamentos termomecânicos envolvendo processos de recristalização, sendo vulgarmente designadas por maclas de recozimento. Observam-se também numerosas inclusões. A presença destas inclusões deverá estar associada à fase rica em nióbio e a sulfuretos de manganês, uma ocorrência bastante comum nestes aços. Esta associação foi confirmada por SEM-EDS, figura 60 presente no anexo E.

Comparando as micrografias da amostra A3 com as obtidas para a amostra A3I (132 h a 750°C), veja-se por exemplo, as figura 5 e 6, verifica-se, à primeira vista, uma significativa redução do número e dimensão destas inclusões, a qual deverá estar associada a questões de dissolução e rearranjo estequiométrico da fase rica em nióbio formada durante o processo de solidificação [26-30]. Para além deste desenvolvimento, mas com uma importância não menos significativa, verifica-se que para as 132 h de envelhecimento houve um aumento notável da dimensão do grão austenítico (determinado segundo a norma E112-12 [N11], resultando uma variação para os nossos extremos de envelhecimento de 5 grãos/mm<sup>2</sup>, ver Anexo B), bem como uma diminuição da densidade de maclas de recristalização, acompanhadas por um aumento do nível de precipitação, agora praticamente contínuo, nas fronteiras e junções triplas de grão. Seguramente, estas últimas precipitações deverão estar associadas à presença de carbonetos de nióbio, tipo NbC, figura 61 e 62, presente no anexo E, segundo [14, 15, 19, 25].

No que respeita ao aumento do tamanho de grão e desaparecimento das maclas de recristalização, estes desenvolvimentos deverão estar associados a processos de recristalização secundária, sendo estes caracterizados, segundo W. Wang et al. [19], pela migração de fronteiras de grão e sub-grãos e sua posterior coalescência. Um outro desenvolvimento, observado na amostra envelhecida 138 h, foi o aumento da sensibilidade ao processo de contrastação da matriz austenítica. Este deverá estar associado ao aumento de ocorrência de precipitações finas e não resolvidas por microscopia de diferentes fases carburígenas, podendo isto significar, segundo Yinghui Zhou et al. [14, 15, 19, 25], um resultado das primeiras ocorrências de carbonetos de cromo.

Para a amostra A3K (300 horas a 750°C), veja por exemplo as figuras 5 e 6, é visível algumas alterações microestruturais. Observa-se uma maior continuidade da precipitação fina que ocorre no seio do grão austenítico, sendo esta acompanhada de uma diminuição

do número de inclusões, mantendo-se, no entanto, praticamente constante o nível de precipitações nas fronteiras de grão, bem como a dimensão do grão austenítico e a densidade de maclas de recristalização.

Na amostra A3M (500 horas a 750°C), comprovou-se uma primeira ocorrência dos carbonetos de cromo, apresentando estes um tom bastante mais escuro que as fases já antes observadas (figuras 5 e 6 ou figuras 62 e 63 no anexo E para maior detalhe). Para além desta ocorrência, continua-se a verificar um aumento da suscetibilidade ao processo de contrastação promovido pelo aumento dos níveis de precipitação, já mais coalescida, no seio dos grãos austeníticos.

Quanto à amostra A3N (1000 horas a 750°C), esta continua a apresentar uma microestrutura muito semelhante à da amostra anterior (figuras 5 e 6).

As amostras da série A3 foram comparadas com a amostra A7 (sujeita a mais de 10000 horas de serviço industrial). Algumas das observações realizadas na amostra da série A7 são apresentadas no anexo C (anexo especialmente dedicado à experimentação dos diferentes processos de contrastação, onde se concluiu que para as microestruturas tratadas neste trabalho, o contrastante mais adequado revelou ser o ácido oxálico, mediante execução eletrolítica). Conclui-se assim que relativamente às amostras mais envelhecidas da série A3 as diferenças microestruturais observadas por microscopia ótica relativamente à amostra A7 não foram significativas.

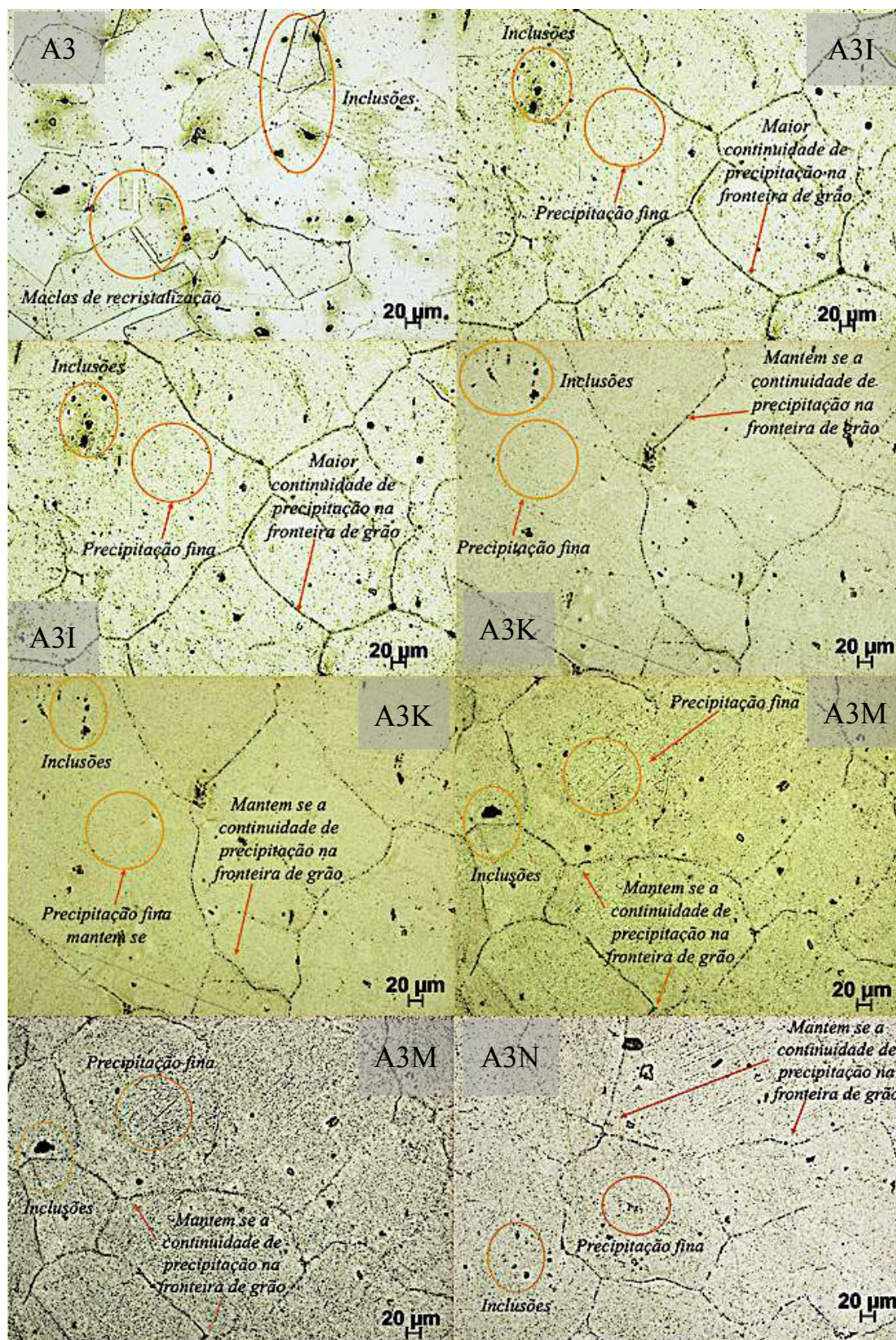


Figura 5: Micrografias óticas com objetiva de 20X: amostras A3 (não envelhecida), A3I (132 horas/750°C), A3K (300 horas/750 °C), A3M (500 horas/750 °C) e A3N (1000 horas/750 °C). Contrastação com ácido oxálico.

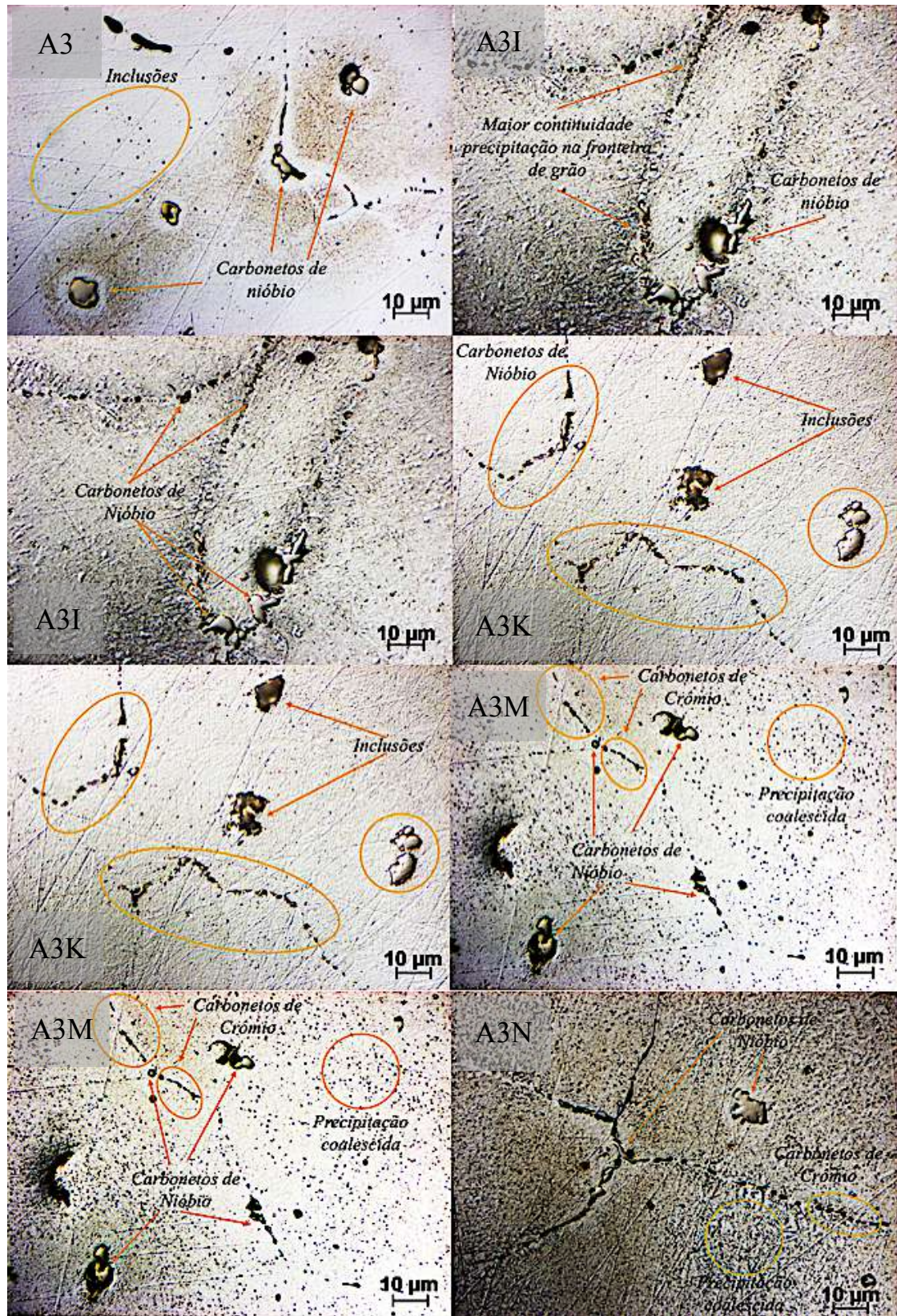


Figura 6: Micrografias óticas sob contraste interferencial, com a objetiva de 100X: amostras A3 (não envelhecida), A3I (132 horas/750 °C), A3K (300 horas/750 °C), A3M (500 horas/750 °C) e A3N (1000 horas/750 °C). Contrastação com ácido oxálico.

### 3.1.2 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM-EDS)

As análises executadas por SEM-EDS, proporcionaram um apoio complementar à interpretação das diferentes entidades presentes nas amostras preparadas. Resumem-se aqui algumas observações.

#### Amostras na condição de vazamento:

Deste modo, para a amostra A1C (28 horas a 750 °C), extraída da peça obtida por vazamento, no que diz respeito à figura 7 (espectro 1), verifica-se que este apresenta um teor de crómio mais elevado relativamente à da matriz, espectro 7. Assim, dado o crómio ser um elemento alfacéneo (formador de ferrite), esta análise também sugere que esta região deverá corresponder à fase ferrítica, mais concretamente a uma ferrite- $\delta$ . Associado à análise 3, espectro 3 da figura 7, verifica-se que mediante a relação do teor atómico de Nb e de C, que devemos estar em presença de uma fase tipo NbC no eutectóide. Acrescente-se, para o último ponto de análise, espectro 6 na figura 7, que os teores observados apresentam, como esperado, uma composição próxima da composição nominal do aço.

De modo a tentar esclarecer algumas incertezas foram feitas inúmeras análises na amostra A1E (128 horas a 750 °C), figura 51 presente no anexo E, essencialmente com vista a identificar as primeiras ocorrências dos precipitados de crómio [14, 15, 19, 25]. No entanto, embora muitas tentativas, figura 8, incluindo múltiplas análises pontuais também executadas para os estágios de 300 e 500 h, figuras 9 e 10 e anexo E, não foi possível identificar qual o tipo de carbonetos presentes na ferrite. Acrescente-se que a figura 9 evidencia a lixiviação da ferrite, já atrás mencionada, após a contrastação com a solução de ácido oxálico.

Estas análises, mostraram que a fase ferrítica é acompanhada pontualmente por carbonetos do tipo NbC, figura 9 e 10 e anexo E, apresentando estes uma relação atómica próxima de 1:1, sendo esta a estequiometria adequada para melhores propriedades à fluência [26, 27]. Quanto aos carbonetos de crómio (tipo  $M_{23}C_6$ ), já espectáveis para estes estágios evolutivos, segundo [15, 19], estes deverão apresentar uma dimensão ainda tão reduzida que à escala da análise requerida por SEM-EDS foram impossíveis de localizar e de identificar. Posto isto, conclui-se que a identificação destes precipitados só poderá ser alcançada por técnicas mais avançadas, como sejam as que envolvem a dissolução da matriz metálica de modo a concentrar os finos precipitados ou então recorrendo à difracção de raios X por microscopia eletrónica de transmissão (TEM), [86, 87]. Relativamente ao estágio de 1000 h de envelhecimento, verificou-se que a fase ferrítica apresenta sensivelmente a mesma composição química, figura 11 (espectro 21), contudo junto do eutectóide

observou-se uma região com elevado teor de crómio, o qual poderá significar ser uma das primeiras ocorrências de fase  $\sigma$  na peça obtida por fundição, figura 11 (espectro 22).

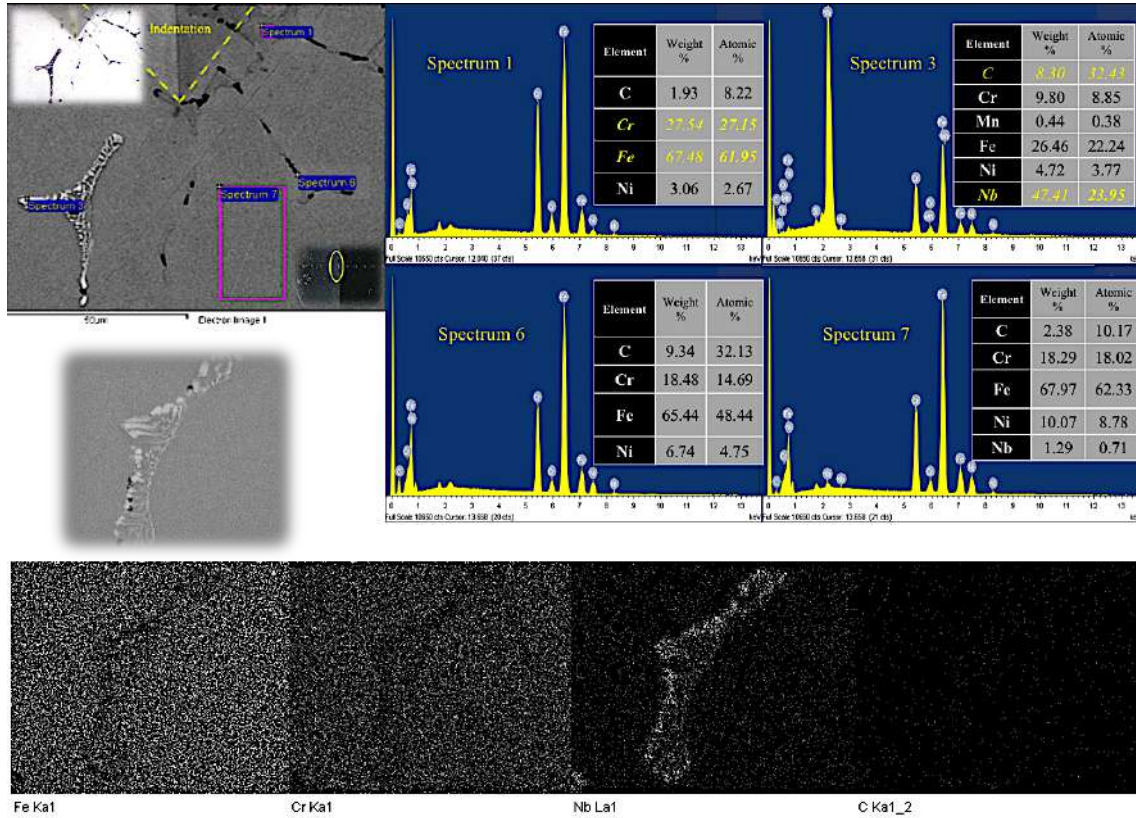


Figura 7: Micrografia por SEM em electrões retrodifundidos, acompanhada do mapeamento elemental por raios X, para a amostra A1C (28 horas a 750°C), após contraste eletrolítico em a ácido oxálico a 6V durante 10s (mais informação no anexo B).

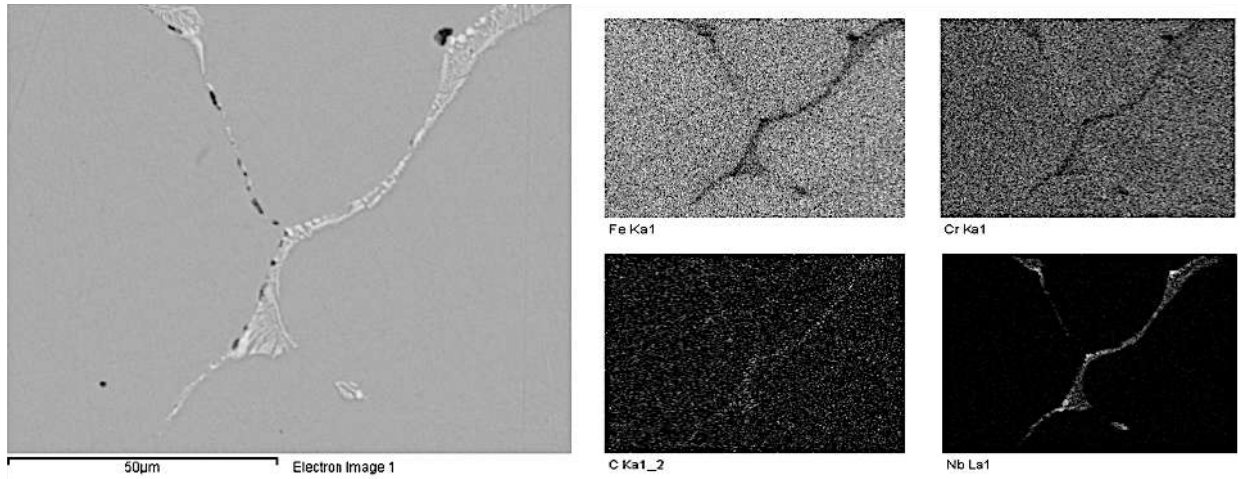


Figura 8: Micrografia por SEM em electrões retrodifundidos (BSE) para a amostra A1E (128 horas a 750°C) acompanhada do mapeamento por raios X. Superfície não contrastada.

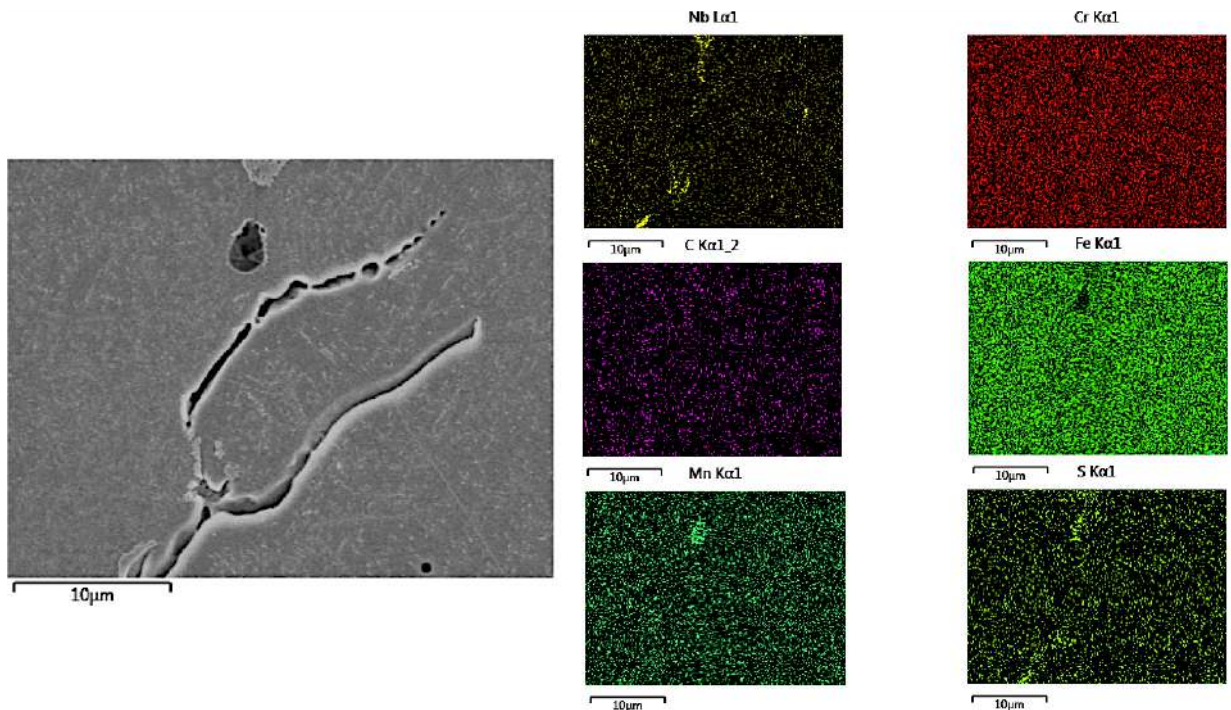


Figura 9: Micrografia por SEM em electrões retrodifundidos, acompanhada do mapeamento elemental, para a amostra A1G (296 horas A 750°C), após contraste eletrolítico em solução de ácido oxálico a 6V durante 10s (mais informação no anexo B).

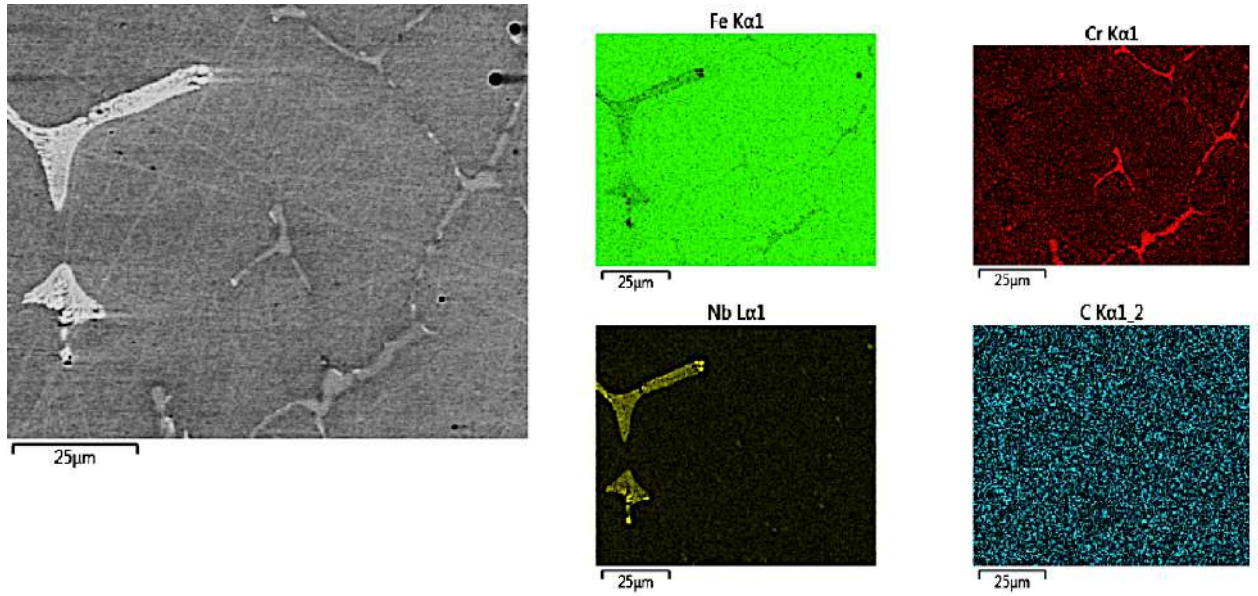


Figura 10: Micrografia por SEM em electrões retrodifundidos para a amostra , acompanhada do mapeamento de uma zona referente à amostra A1H (500 horas A 750°C). Amostra não contrastada.

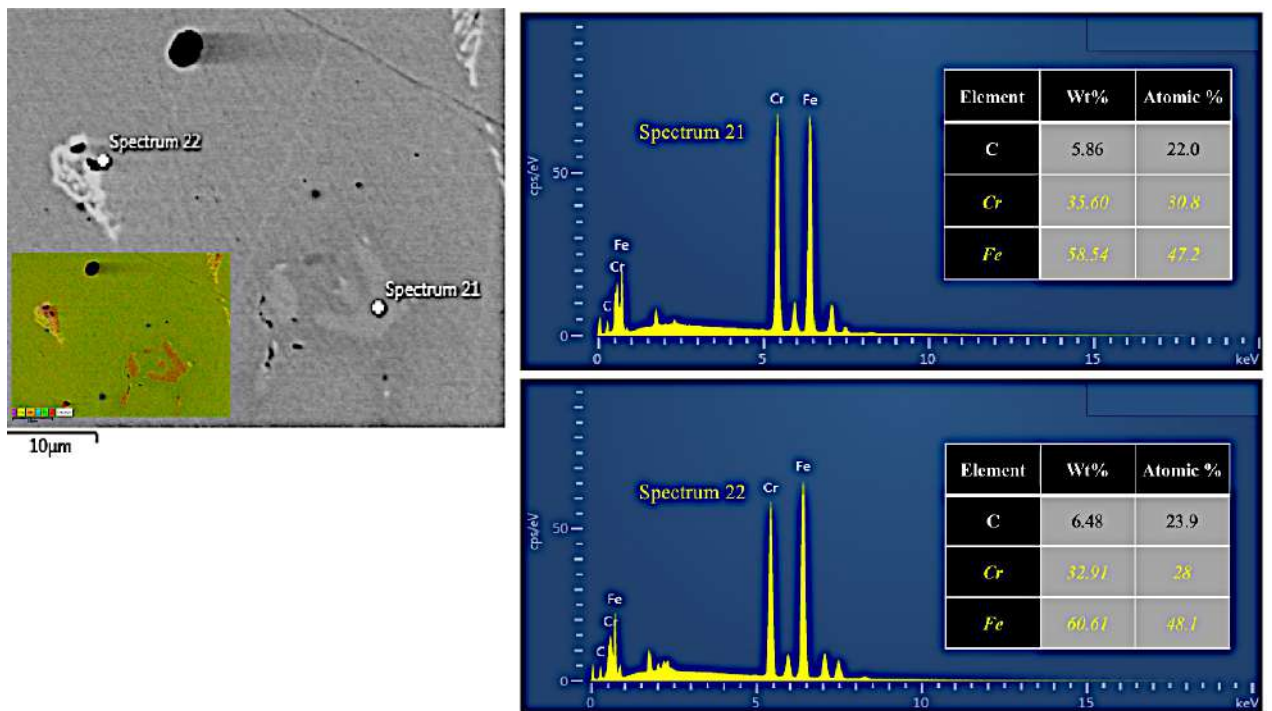


Figura 11: Micrografia BSE por SEM para a amostra A1I (1000 horas a 750°C) incorporando um mapeamento e espectros pontuais por raios X. Superfície não contrastada.

### Amostras na condição de forjamento:

Relativamente à amostra A3F (32 h a 750 °C) conclui-se, tendo em conta a proporção atômica de Nb e C observada para o ponto de análise correspondente ao espectro 1 da figura 12, bem como pela coloração característica desta fase por MO, que possivelmente estamos perante um carboneto de nióbio (NbC), com uma proporção atômica próxima de 1:1, o que sugere um precipitado tipo MC [26, 28], em total desfavor da possível identificação de Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> [29, 30].

Associada a esta análise, verificou-se num outro ponto de análise, espectro 3 presente na figura 12, que a proporção atômica entre S e o Mn em relação à matriz, bem como pela coloração característica desta fase por MO, que estamos na presença de sulfuretos de manganês.

De modo a complementar algumas incertezas geradas nas primeiras abordagens, foram feitas análises nas amostra A3I (132 horas a 750 °C) figura 13 e A3K (300h), figura 62 presente no anexo E, essencialmente com o intuito de tentar estabelecer um primeiro contacto com as prováveis ocorrências dos carbonetos de crómio, conclui-se que os possíveis carbonetos de crómio continuam a apresentar uma dimensão insuficiente para a sua identificação segundo os métodos disponíveis de análise.

No entanto, para o envelhecimento de 500 h (amostra A3M), já foi possível estabelecer o primeiro contacto com este carboneto, sendo este detectável no mapa elementar executado, figura 14. Este carbonetos apresentam já alguma intensidade nas fronteiras de grão e são acompanhados por ligeiros corpos pontuais de carbonetos de nióbio.

Surpreendentemente, para a amostra A3N (1000 h a 750 °C) não se constatou uma ocorrência intensa da precipitação intergranular de carbonetos de crómio, como se pode verificar na figura 15. Contudo observou-se para este estágio a ocorrência de uma possível fase  $\sigma$  (regiões ricas em crómio assinaladas nos mapas de raios X da figura 15). Assim, a menor ocorrência de carbonetos de crómio poderá ser justificada pela instabilidade destes carbonetos relativamente à fase  $\sigma$ , tal como explicado por Thorvaldsson and Dunlop [46-48], e á semelhança do observado na amostra mais envelhecida obtida por fundição (figura 11).

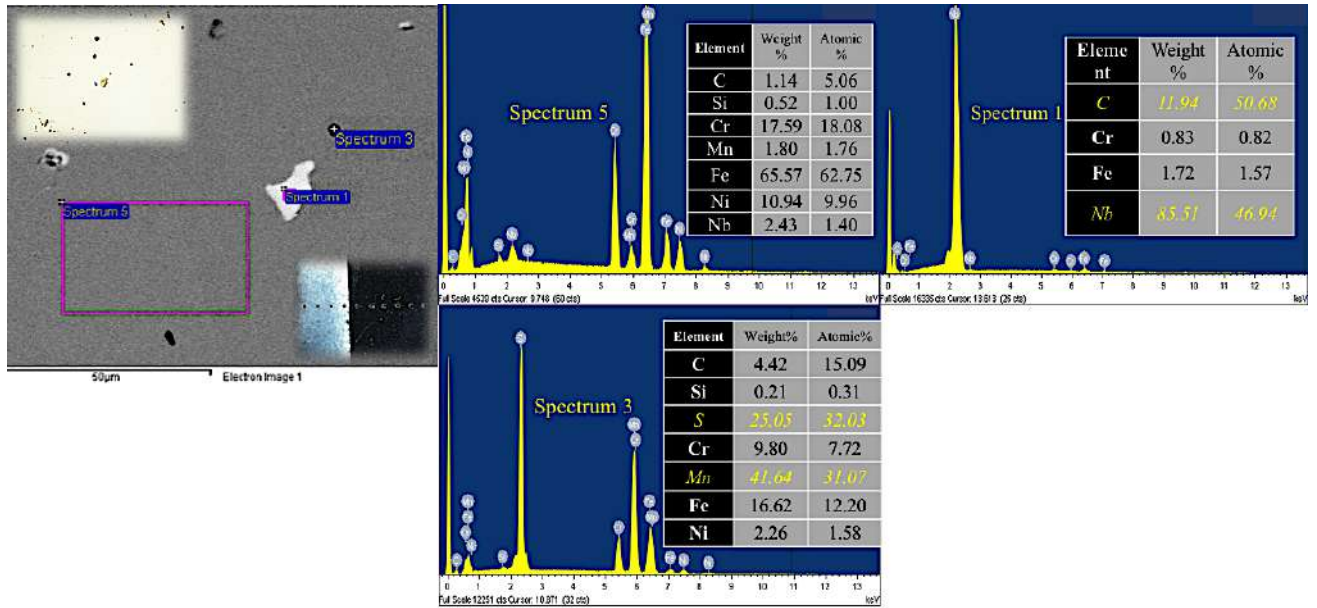


Figura 12: Micrografia BSE por SEM para a amostra A3F (32 horas a 750°C) e espectros pontuais. Superfície não contrastada.

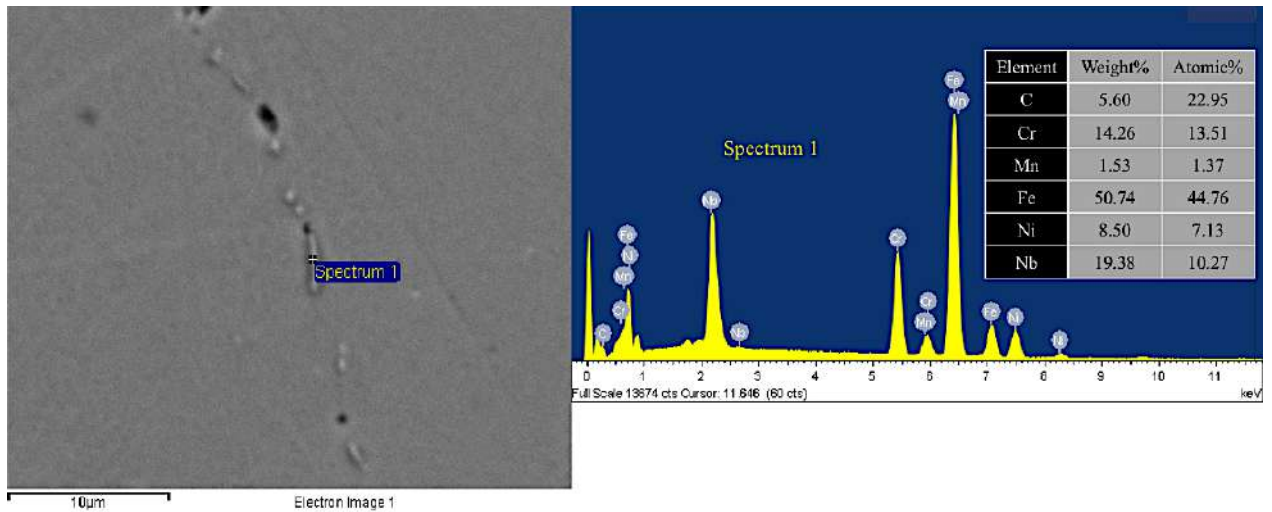


Figura 13: Micrografia BSE por SEM para a amostra A3I (132 horas a 750°C) e espectro pontual. Contratação eletrolítica em ácido oxálico a 6V durante 10s (mais informação no anexo B).

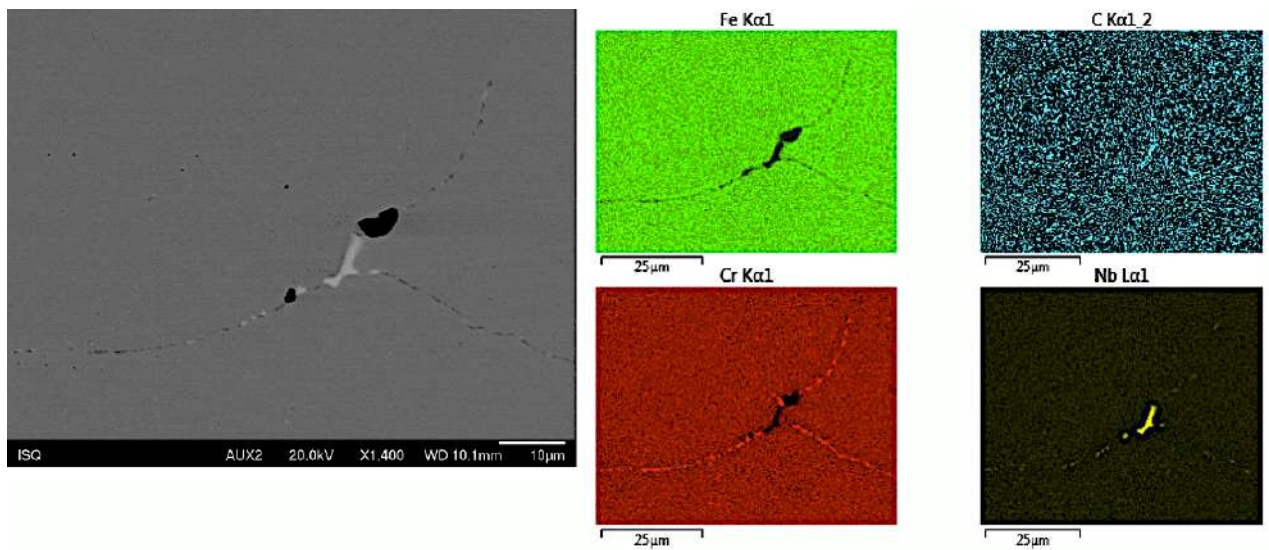


Figura 14: Micrografia por SEM em electrões retrodifundidos, acompanhada do mapeamento por raios X para a amostra A3M (500 horas a 750°C), após contraste eletrolítico recorrendo ao ácido oxálico a 6V durante 10s (mais informação no anexo B).

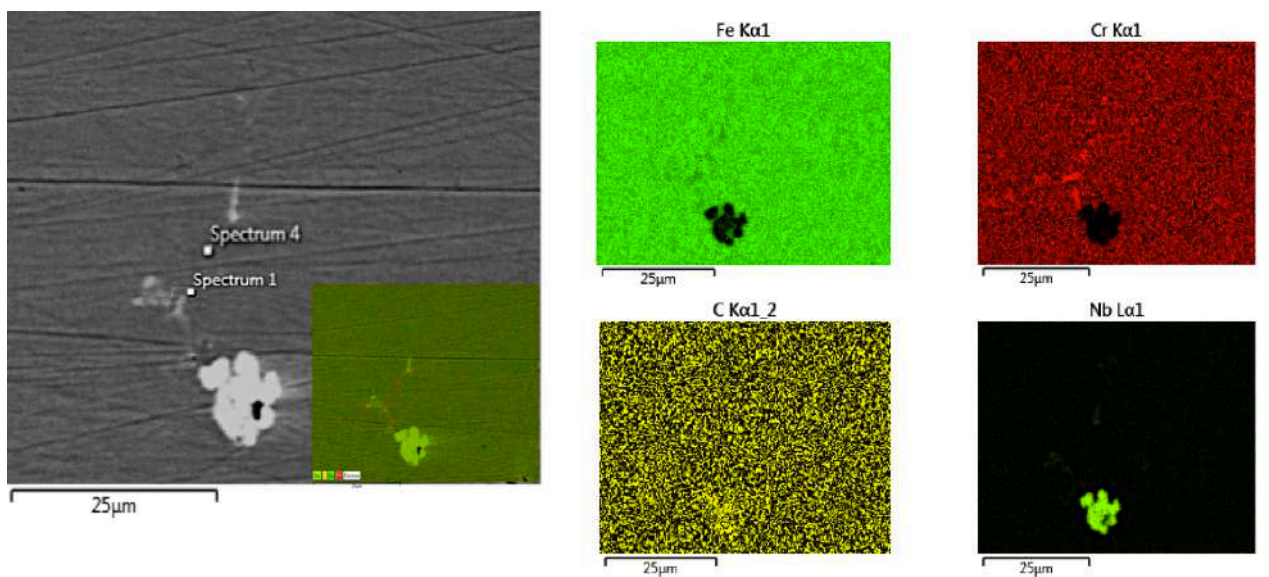


Figura 15: Micrografia por SEM em electrões retrodifundidos, acompanhada do mapeamento por raio X para a amostra A3N (1000 horas a 750°C). Amostra não contrastada.

## 3.2 Ensaio mecânicos

### 3.2.1 Macro durezas

São aqui apresentadas e discutidas, as medições de durezas Vickers efectuadas sobre as amostras de aço 347H sujeitas aos diferentes tempos de envelhecimento a 750°C.

#### Amostras na condição de vazamento:

A evolução das durezas médias com o tempo de envelhecimento para as amostras na condição inicial de vazamento é representada na figura 16. Após o primeiro estágio de envelhecimento (5h a 750 °C), observa-se uma queda acentuada da dureza de 147 para 135 HV10. Esta rápida diminuição de durezas deverá estar associada a uma acção de recozimento por alívio das tensões internas.

Seguidamente a esta queda inicial da dureza, observa-se um aumento destes valores até um máximo registado de 168 HV10 para as 100 h de manutenção. Esta resposta mecânica deverá estar fortemente associada ao endurecimento causado pelo desenvolvimento de finos precipitados de carbonetos observados no seio da matriz austenítica. Após este máximo, ignorando as flutuações observadas nas medições, observa-se que a dureza do material decresce gradualmente com tempo, com tendência para estabilizar em torno de um valor médio (provavelmente inferior a 160 HV10). Este decréscimo deverá estar associado à coalescência dos precipitados, tal como referido por W.Wang et al. [19]. Quanto às flutuações de dureza registadas, estas poderão, pelo menos em parte, ser explicadas pelas heterogeneidades químicas que apresentam estes materiais.

#### Amostras na condição de forjado:

O material recebido na condição de forjado apresenta uma dureza de 140 HV10. Para esta condição observa-se, ignorando as flutuações nas medições, um rápido incremento da dureza com o tempo de envelhecimento adicional, com um máximo observado de 180 HV10 às 100 h, a que se segue uma gradual diminuição de dureza, com provável estabilização abaixo de 160 HV10. Apresentando, assim, esta série de amostras um andamento muito semelhante ao observado nas amostras da liga vazada.

No entanto, para esta última série, a diminuição de durezas deverá ter também o contributo do efeito da recristalização secundária (de acordo com a determinação do tamanho de grão austenítico, segundo a norma E112-12 [N11], resultando uma variação para os

nossos extremos de envelhecimento de 5 grãos/mm<sup>2</sup>, ver Anexo B), para além do efeito associado ao coalescimento dos precipitados, tal como referido por Reed-Hill, 1982, Dieter, 1981 e W.Wang et al. [19, 83, 84 e 85].

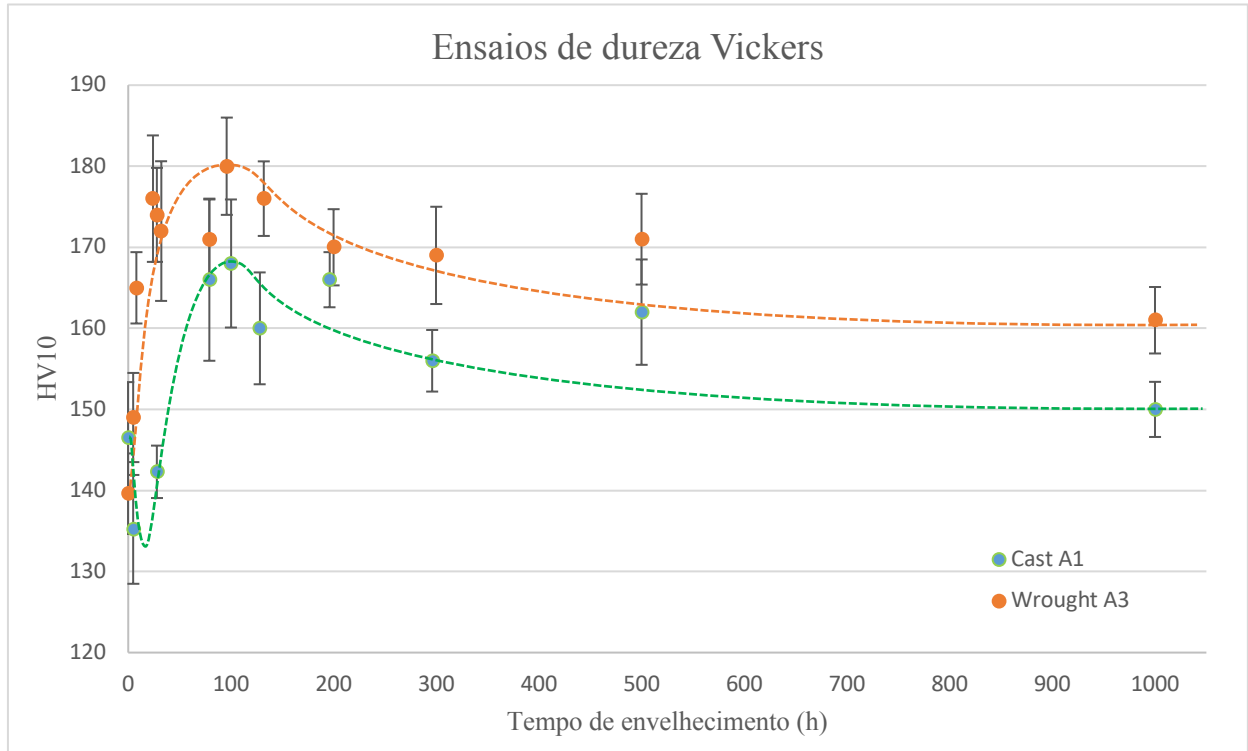


Figura 16: Curvas da dureza média registadas para as amostras da série A1 e A3.

### 3.3 Ensaio químicos

#### 3.3.1 Suscetibilidade à corrosão intergranular

Após os 3 diferentes estágios de envelhecimento a 750 °C da liga 347H, mais concretamente a 0, 100, 500 e 1000 h de envelhecimento adicional, a que correspondem, respetivamente, as amostras identificadas por A3S1, A3S2, A3S3 e A3S4, procedemos à avaliação do nível de sensibilização através do possível aparecimento de fissuras na superfície das amostras dobradas que nos indiquem a presença de um ataque intergranular, provavelmente proporcionado pela precipitação de carbonetos de cromo (tipo Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) que incrementa a suscetibilidade corrosiva nessas áreas.

Deste modo, referente às amostras A3S1 e A3S2 verificamos já uma elevada suscetibilidade corrosiva, revelada por uma elevada densidade de fissuras em ambas as amostras,

salientando que a amostra onde o nível de envelhecimento corresponde a 100 horas, apresenta um estado de degradação bastante mais avançado, reportado pela maior facilidade de desagregação granular e da dimensão das fissuras promovidas no ensaio de dobragem. Estes efeitos são observáveis nas figuras 17 e 18. No entanto, este comportamento também poderá estar associado à redução da ductilidade do material, correlacionado com o pico de dureza correspondente às 100 horas de envelhecimento, figura 16. Relativamente às amostras A3S3 e A3S4 verificou-se o comportamento esperado tendo em conta o observado nas primeiras amostras: observou-se um aumento significativo na fissuração intergranular em densidade e continuidade, acompanhada de fissuras com uma profundidade a cerca de 50% da espessura do provete, visíveis nas imagens transversais da figura 17, estando estes fenómenos associados às ocorrências de carbonetos de cromo e fase  $\sigma$  espectáveis nas análises de SEM para os tempos de 500 e 1000 horas. Este comportamento poderá dever-se ao coalescimento dos carbonetos em zonas específicas do material, no entanto, a interpretação deste ensaio carece de uma maior investigação e execuções para tempos de envelhecimento maiores.

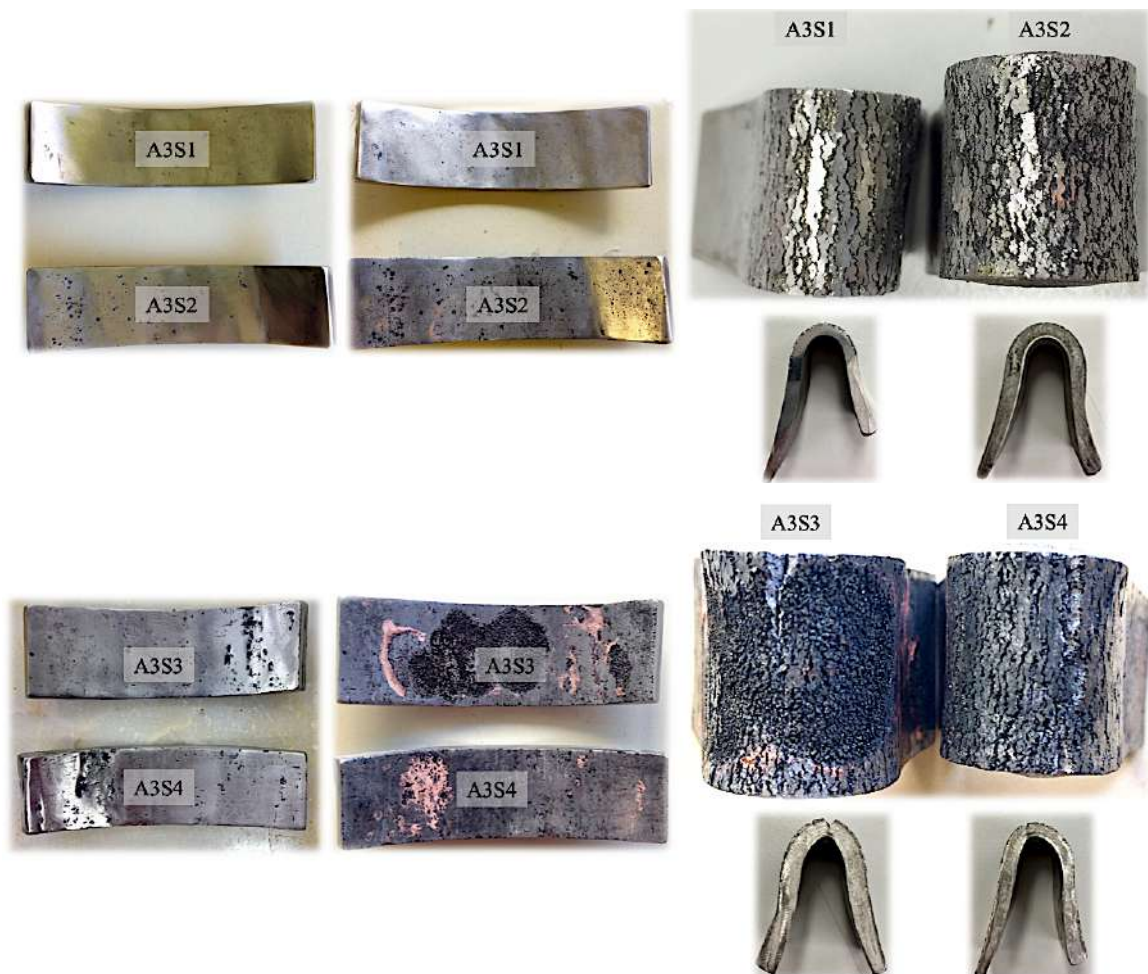


Figura 17: Foto macrografia das amostras A3S1 , A3S2, A3S3 e A3S4, antes do ensaio de corrosão, após o ensaio de corrosão e após dobragem a 180°, respetivamente.

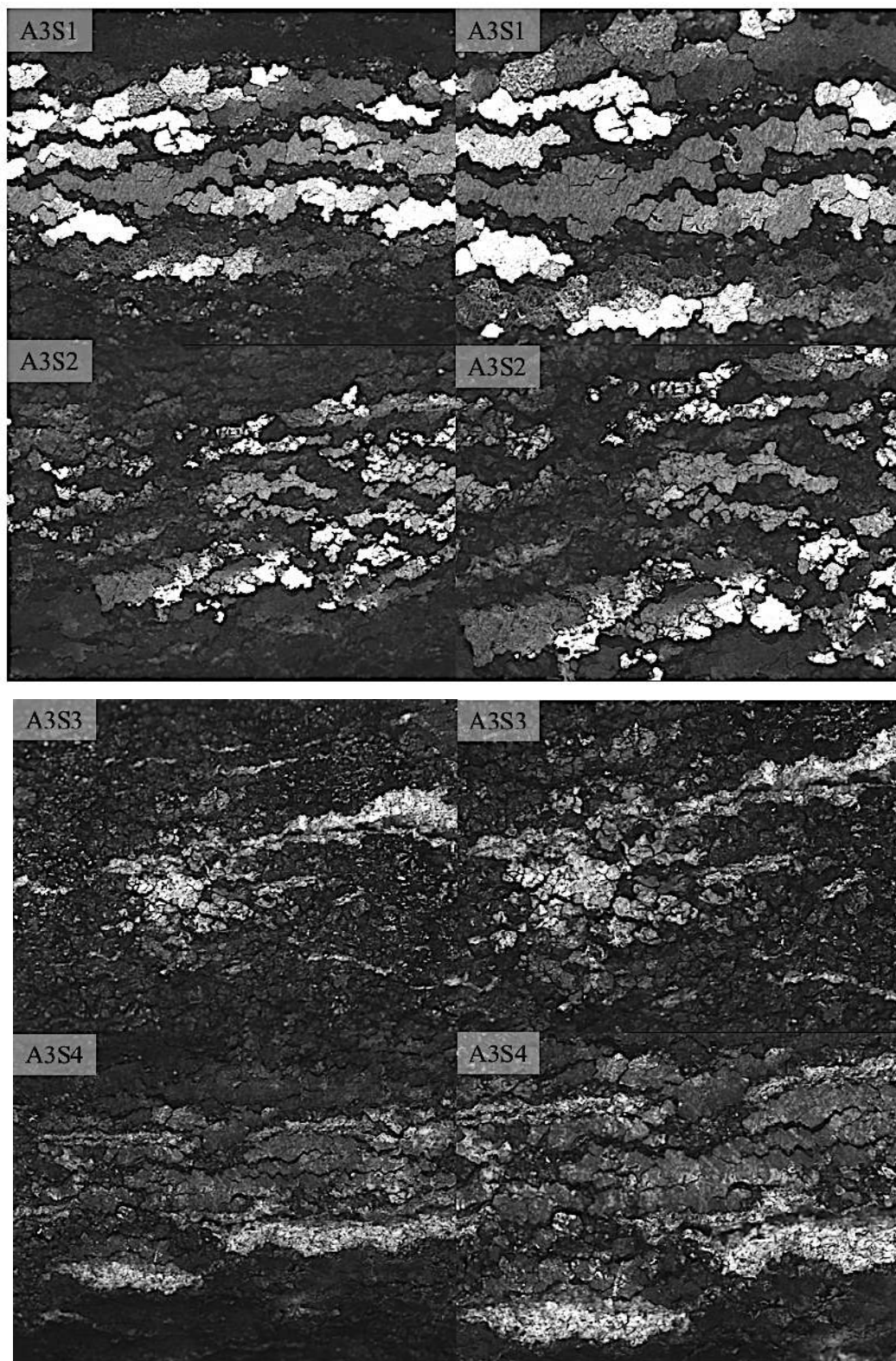


Figura 18: Macrografia das amostras A3S1, A3S2, A3S3 e A3S4 após o ensaio de dobragem a 180° para uma ampliação de 12X (Esquerda) e 19X (Direita).

## 4 Conclusões e trabalhos futuros

Relativamente aos processos de contrastação química ou electroquímica experimentados com vista à caracterização microestrutural por microscopia óptica, concluiu-se que a contrastação electroquímica com a solução de ácido oxálico era a mais interessante para a identificação de algumas das fases presentes, nomeadamente, quanto presença de fase delta e de carboneto de nióbio. Este contraste tem, no entanto, a desvantagem de contribuir para a lixiviação da fase ferrítica.

No que diz respeito á caracterização microestrutural do material de partida, a amostra A1 (amostra sem envelhecimento prévio em serviço industrial) apresentou uma estrutura de grão austenítico típica de um material vazado, acompanhada de um eutectóide rico em carboneto de nióbio. Em algumas regiões, o aço exibia ferrite delta com dimensões consideráveis apresentando esta pequenos precipitados ao seu redor. Por outro lado, para a amostra da série A3 (tempo de envelhecimento em serviço inferior a 1000 h) verificou-se que esta era constituída por um material forjado, sendo visíveis na sua microestrutura maclas de recozimento, resultantes dos tratamentos termomecânicos envolvendo processos de deformação e recristalização. Em resultado, destes tratamentos termomecânicos, o aço apresentava o carboneto de nióbio mais fragmentado e disperso pela matriz austenítica. Para além destas caraterísticas, verificou-se a presença de alguma precipitação intergranular, provavelmente associada ao processo de estabilização garantido pelo nióbio da liga.

Relativamente à evolução microestrutural, bem como às alterações mecânicas nestas duas séries de aços, envelhecidos artificialmente a 750 °C, as principais modificações e ocorrências observadas podem ser resumidas da seguinte forma:

- 1) A ferrite delta (fase metaestável nestes aços), presente inicialmente no material da série de provetes A1, tende a ser dissolvida na matriz austenítica com o tempo de envelhecimento.
- 2) Verificou-se a presença de diferentes precipitados MX,  $M_{23}C_6$  e de possível fase  $\sigma$  durante os diferentes estágios de envelhecimento experimentados compreendidos entre as 0 e 1000 horas.

- 3) A fase MX mais especificamente NbC esteve sempre presente nos diferentes estados de processamento como seria esperado para uma liga estabilizada com nióbio. Apresentando a particularidade de que na liga vazada ao fim de 1000 horas deu-se a ocorrência daquilo que segundo a literatura serão nitretos NbN.
- 4) A fase  $M_{23}C_6$  foi a primeira manifestação observada menos benéfica para a estabilidade microestrutural da liga forjada, tendo tido a primeira ocorrência nas fronteiras de grão ao fim de 500 horas de envelhecimento adicional.
- 5) A presença da possível fase  $\sigma$  foi revelada em ambas as séries ao fim de  $\sim 1000$  horas de envelhecimento artificial, sendo esta ocorrência pontual e de dimensão relativamente reduzida junto da fase NbC.
- 6) Para a liga forjada (série A3), verificou-se que a densidade de maclas de recozimento diminuía com o tempo de envelhecimento, estando este desenvolvimento associado a processos de recristalização secundária.
- 7) Em ambas as séries, as medições de dureza Vickers, mostraram um aumento de durezas com os primeiros estágios de envelhecimento, tendo-se associado este comportamento à precipitação fina de carbonetos do tipo MC. O coalescimento desses carbonetos, conduziu a um decréscimo de dureza para os maiores tempos de envelhecimento, tendendo a estabilizar num valor aparentemente superior ao inicial.
- 8) Relativamente aos ensaios químicos executados observou-se uma resposta de maior sensibilidade intergranular da liga na mesma proporção do tempo de envelhecimento.

Apesar dos objetivos principais terem sido alcançados, existem questões que deverão ser re-abordadas e melhor esclarecidas numa continuação desta investigação:

- 9) Tempos de envelhecimento artificial mais alargados.
- 10) Implementação de novas técnicas de examinação como por exemplo difracção de raio X e microscopia eletrónica de transmissão com o principal objectivo de confirmar as diferentes fases de dimensões diminutas que poderão ocorrer nos distintos estados de envelhecimento destas ligas.
- 11) Complementar os dados mecânicos com ensaios de resistência á tracção e fluência, executados às temperaturas de operação.
- 12) Intrepretação da influência dos envelhecimentos artificiais em juntas soldadas desta mesma liga.

## 5 Referências

- [1] Y. Yuan, Z.H. Zhong, Z.S. Yu, H.F. Yin, Y.Y. Dang, X.B. Zhao, Z. Yang, J.T. Lu, J.B. Yan, and Y. Gu: “Microstructural evolution and compressive deformation of a new Ni-Fe base superalloy after long term thermal exposure at 700 °C.” *Mater. Sci. Eng., A* 619, 364 (2014)
- [2] Yu HY, Chi CY, Dong JX, et al. “650 °C long-term structure stability study on 18Cr10NiNb heat-resistant steel.” *Adv Mater Res.* 2012;399–401:180–184.
- [3] Sawaragi Y, Otsuka N. “Development of a new 18-8 austenitic steel tube (ST3Cu) with high elevated temperature strength for fossil fired boilers”, (ed. O. Kazuhiro et al.). *Sumitomo Met.* 1991;43(6):24–31.
- [4] Tohyama A, Hayakawa H, Minami Y. “Development of high strength steel boiler tube (TEMPALLOY AA-1).” *NKK Tech Rev.* 2001; 84: 30–35
- [5] Kaneko K, Fukunaga T. “Formation of M23C6-type precipitates and chromium-depleted zones in austenite stainless steel”, (ed. K. Yamada et al.). *Scr Mater.* 2011;65(6):509–512.
- [6] NIMS: “Metallographic Atlas of Long-term Crept Materials No. M-5, JIS SUS 347HTB (18Cr-12Ni-nb)” (National Institute for Materials Science, Tokyo, Tsukuba, 2006).
- [7] K. Yoshikawa, H. Teranishi, K. Tokimasa, H. Fujikawa, M. Miura, and K. Kubota: “Fabrication and properties of corrosion resistant TP347H stainless steel.” *J. Mater. Eng.* 10, 69 (1988).
- [8] K. Chandra, V. Kain, and R. Tewari: “Microstructural and electro-chemical characterization of heat-treated 347 stainless steel with different phases.” *Corros. Sci.* 67, 118 (2013).
- [9] S.M. Hong, M.Y. Kim, D.J. Min, K.H. Lee, J.H. Shim, D.I. Kim, J.Y. Suh, W.S. Jung, and I.S. Choi: “Unraveling the origin of strain-induced precipitation of M23C6 in the plastically deformed 347 austenite stainless steel.” *Mater. Charact.* 94, 7 (2014).
- [10] O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, C. Carrasco, and A.R. Kaysser-Pyzalla: “Investigations on coarsening of MX and M23C6 precipitates in 12%Cr creep resistant steels assisted by computational thermodynamics.” *Mater. Sci. Eng., A* 527, 5976 (2010)

- [11] B. Weiss and R. Stickler: “Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel.” *Mater. Trans.* 3, 851 (1972).
- [12] A.F. Padilha, I.F. Machado, and R.I. Plaut: “Microstructures and mechanical properties of Fe-15%Cr-15%Ni austenitic stainless steels containing different levels of niobium additions submitted to various processing stages.” *J. Mater. Process. Technol.* 170, 89 (2005).
- [13] B.Weiss and R.Stickler: “Phase Instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel”, *Metall. Trans.*, 1972, 3, 851-866
- [14] T. Sourmail: “Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels.” *Mater. Sci. Technol.* 17, 1 (2001).
- [15] Y. Zhou *et al.*, “Precipitation behavior of type 347H heat-resistant austenitic steel during long-term higherature aging”, *J. Mater. Res.*, vol. 30, n. 23, pp. 3642–3652, 2015.
- [16] V.T. Ha and W.S. Jung: “Creep behavior and microstructure evolution at 750 in a new precipitation-strengthened heat-resistant austenitic stainless steel.” *Mater. Sci. Eng., A* 558, 103 (2012).
- [17] Y. Ninami, H. Kimura, and Y.Ihara: “Microstructural changes in austenitic stainless steels during long-term aging”, *Mater. Sci. Technol.*, 1986, 2, 795-806
- [18] Bhambroo R, Roychowdhury S. “Effect of reverted austenite on mechanical properties of precipitation hardenable 17-4 stainless steel”, (ed. K. Vivekanand et al.). *Mater Sci Eng A*. 2013;568:127–133.
- [19] W. Wang, Z. W. Wang, W. S. Li, J. Tian, W. L. Zhong, e J. D. Lin, “Influence of precipitated phases on properties during prolonged aging in TP347H steel at 700 °C”, *Mater. High Temp.*, vol. 34, n. 3, pp. 149–156, 2017.
- [20] ASM Handbook, Volume 13 B: “Corrosion: Materials” S.D. Cramer, B. S. Covinho, Jr. editors, p 54-77
- [21] R.Lesley, C. Herrera, D. Maribel, P. Rangel, e A. Fernando, “A Short Review on Wrought Austenitic Stainless Steels at High Temperatures: Processing, Microestructure, Properties and Performance”, vol. 10, n. 4, pp. 453-460, 2007.
- [22] Para <https://www.migal.co/english/service/welding-stainless-steels/>
- [23] N. Meyer, M. Veron, Y. Brechet, e O. Geoffroy, “Metallurgy and materials the recovery and recrystallization”, vol. 66, n. 2, pp. 159-163, 2013.

- [24] M. Viherkoski, E. Huttunen-Saarivirta, E. Isotahdon, M. Uusitalo, T. Tianinen, and V-T. Koukkala: "The effect of aging on heat-resistant cast stainless steels." *Mater.Sci. Eng., A589, 189 (2014)*.
- [25] G. Golanski, C. Kolan, A. Zielinski, e K. Klimaszewska, "Microstructure and mechanical properties of HR3C austenitic steel after service", vol. 81, n. 2, pp. 62-67, 2016.
- [26] M. Kikuchi, M. Sakabibara, Y. Ootoguro, M. Mimura, T. Takahashi, and T. Fujita: Proc. Int. Conf. on 'Creep', Tokyo, Japan, April 1986, 215 - 220; 1986, Tokyo, Japan Society of Mechanical Engineers.
- [27] P. Rios: "Expression for Solubility Product of Niobium Carbonitride in Austenite", *Mater. Sci. Technol.*, 1988, 4, 324 - 327.
- [28] J. M. Adamson and J. W. Martin: "Mechanism of the formation of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> plates around undissolved NbC particles in a stabilized austenitic stainless steel", *J. Iron Steel Inst.*, 1972, 210, 271 - 275.
- [29] H. O. Andrén, A. Henjered, and L. Karlsson: "in Stainless steels 84", 91 - 96; 1985, London, The Institute of Metals.
- [30] H.O.Andrén, A.Henjered, and H.Norden: "Composition of MC precipitates in a titanium stabilized austenitic stainless steel", *J.Mater.Sci.*, 1980, 15, 2365 - 2368.
- [31] Eun Soo Park: "Phase Transformation of Materials.", 2009 fall
- [32] M. H. Lewis and B. Hattersley: "Precipitation of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> in austenitic steels", *Acta Metall.*, 1965, 13, 1159 - 1168.
- [33] B. Sasmal: "Creep-Resistant steels", *J. Mater. Sci.*, 1997, 32, 5439 – 5444
- [34] F. R. Beckitt and B. R. Clarck: "The Shape and Mechanism of Formation M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> Carbide in Austenite", *Acta Metall.*, 1967, 15, 113 - 129.
- [35] Y. Ninami, H. Kimura, and Y.Ihara: "Microstructural changes in austenitic stainless steels during long-term aging", *Mater. Sci. Technol.*, 1986, 2, 795-806
- [36] L. R. Woodyatt, C. T. Sims, and H. J. Beattie: *Trans. AIME*, 1966, 236, 519. 69.
- [37] P. Lacombe, B. Baroux, and G. Beranger (ed.): "Stainless steels" 1993, Les Ulis, France, EÂditions de Physique
- [38] D. H. Jack and K. H. Jack:"Structure of Z-Phase, NbCrN.", *J. Iron Steel Inst.*, 1972, 210, 790 - 792.
- [39] G. Knowles: "Irradiation creep models", *Met. Sci.*, 1977, 11, 117 - 122.

- [40] P. W. Robinson and D. H. Jack: “New developments in stainless steel technology”, (ed. R. Lula), 71 - 76; 1985, Metals Park, OH, American Society for Metals.
- [41] M. Deighton: “Austenitic Stainless steels: Microstructure and mechanical properties.”, *J.Iron Steel Inst.*, 1970, 208, 1012-1014
- [42] P. Marshall: “Austenitic stainless steels, microstructure and mechanical properties”; 1984, London, Elsevier
- [43] M. Kikuchi, M. Sakabibara, Y. Ootoguro, M. Mimura, T. Takahashi, and T. Fujita: Proc. Int. Conf. On “Creep”, Tokyo, Japan, April 1986, 215-220; 1986, Tokyo, Japan Society of Mechanical Engineers.
- [44] S. Degalaix and J. Foct: “Nitrogen in Stainless Steels (I).”, *Mém. Étud. Sci. Rev. Métall.*, 1987, 84, 645-653.
- [45] V. G. Gavriljuk and H. Berns: “High nitrogen steels”: 1999, Berlin, Springer-Verlag.
- [46] T. Thorvaldsson and G. L. Dunlop: “Effect of stabilizing additions on precipitation reactions in austenitic stainless steels.”, *Met. Sci.*, 1982, 16, 184-190.
- [47] T. Thorvaldsson and G. L. Dunlop: “Precipitation reactions in Ti-stabilized austenitic stainless steel.”, *Met. Sci.*, 1980, 1, 513-518
- [48] T. Thorvaldsson and G. L. Dunlop: Proc. Int. Conf. On “The strength of metals and alloys”, Aachen, Germany, August 1979, 755-760; 1979, Oxford, Pergamon.
- [49] J. K. L. Lai: “Precipitates phases in type 321 steel.”, *Mater. Sci. Technol.*, 1985, 1, 97-100.
- [50] H. H. Stadelmaier: in “Development in the structural chemistry of alloy phases”, 141-180; 1969, New York, Plenum Press.
- [51] D. J. Powell, R. Pilkington, and D. A. Miller: “The precipitation characteristics of 20% Cr25% Ni-Nb stabilised stainless steel.”, *Acta Metall.*, 1988, 36, 713-724
- [52] R. C. Eob, R. C. Lobb, and V. L. Kohler: “The formation of G-phase in 20/25 Nb stainless steel AGR fuel cladding alloy and its effect on creep properties.”, *J. Mater. Sci.*, 1987, 22, 2867-2880
- [53] Y. Minami, H Kimura, and M.Tanimura: in “New developments in stainless steel technology”, (ed. R. Lula), 231-242; 1985, Metals Park, OH, American Society for metals
- [55] ASME BPVC.II. A-2015, Asme Boiler and Pressure Vessel Code  
An International code, Part A, p. 313-326

- [56] J. A. Nelson and R.M Westrich, Abrasive Cutting in Metallography, Metallographic Specimen Preparation-Optical and Electron Microscopy, J. L. Mccall and W.M.Muller, Ed., Plenum Press, 1974, p 41-54
- [57] Mounting of Specimens, Metallography and Microstructures, Vol9, ASM Handbook, ASM Internacional 2004, p 242-256
- [58] L.E. Samuels, Chapter 2: Sectioning and Mounting, Metallographic Polishing by Mechanical Means, 4th ed., ASM International, 2003, p 9–32
- [59] R.J. Hussey, P.E. Beaubien, and D. Caplan, Metallography, Vol 6, 1973, p 27
- [60] W.L. Ladroga, Met. Prog., Vol 83(No. 2), 1963, p 108
- [61] D.V. Miley and A.E. Calabria, A Review of Specimen Mounting Methods for Metallography, Metallographic Specimen Preparation, J.L. McCall and W.M. Mueller, Ed., Plenum Press, 1974, p 1– 40
- [62] C. A. Johnson, Metallographic Sample Preparation, AB Metal Digest, Vol 11 (1965), No. 2, p 3-11
- [63] C. A. Johnson, The Effects of Pressure in Mechanical Polishing, AB Metal Digest, Vol 4 (1958), No. 3, p 2-10
- [64] P. Jacquet and P. Rocquet, Application of Electrolytic Polishing to Micrographic Examination of Iron and Steel (in French), *Compt Rend, Vol 208 (Mar 1939), p 1012-1014*
- [65] G.F. Vander Voort, G.M. Lucas, and E.P. Manilova, Metallography and Microstructures of Stainless Steels and Maraging Steels, Metallography and Microstructures, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, 2004, p. 670–700
- [66] F.C. Bell and D.E. Sonon, Improved Metallographic Etching Techniques for Stainless Steel and for Stainless Steel to Carbon Steel Weldments, Metallography, Vol 9, 1976, p 91–107
- [67] J.M. Stephenson and B.M. Patchett, Grain-Boundary Etches for Austenitic and Ferritic Ni-Cr-Mo Corrosion-Resistant Alloys, Sheet Met. Ind., Vol 56, 1979, p 45–50, 57
- [68] J.J. Gilman, Electrolytic Etching—The Sigma Phase Steels, Trans. ASM, Vol 44, 1952, p 566–600
- [69] E.J. Dulis and G.V. Smith, Identification and Modes of Formation and Re-Solution of Sigma Phase in Austenitic Chromium-Nickel Steels, in STP 110, ASTM, 1951, p3–37

- [70] R.J. Gray, *Magnetic Etching with Ferrofluid, Metallographic Specimen Preparation*, Plenum Press, 1974, p 155–177
- [71] J. Padawer, *The Nomarski Interference-Contrast Microscope: An Experimental Basis for Image Interpretation*, *J. R. Microsc. Soc.*, Vol 88 (Part 3), 1968, p 305–349
- [72] R. Hoffman and L. Gross, *Reflected-Light Differential-Interference Microscopy: “Principles, Use and Image Interpretation”*, *J. Microsc.*, Vol 91 (Part 3), 1970, p 149–172
- [73] A.S. Holik, *Surface Characterization by Interference Microscopy*, *Microstruct. Sci.*, Vol 3B, 1975, p 991–1010
- [74] F. Herzog, *Polarization Interferometric Methods in Incident-light Microscopy, with Special Reference to Material Testing*, *Ind. Anz.*, Vol 60, July 1962, p 27–31
- [75] M. Francon and S. Mallick, *Polarization Interferometers*, Wiley-Interscience, 1975
- [76] B.L.Gabriel, American Society for Metals, “SEM: A USER’S MANUAL FOR MATERIALS SCIENCE”, 1985
- [77] Broers, A.N. (1975) Electron sources for scanning electron microscopy. IITRI/SEM, p661
- [78] Everhart, T.E., and T.L Hayes (1972) The scanning electron microscope. *Sci. Amer.* 225:54
- [79] Y. Zhou *et al.*, “Precipitation behavior of type 347H heat-resistant austenitic steel during long-term higherature aging”, *J. Mater. Res.*, vol. 30, n. 23, pp. 3642–3652, 2015.
- [80] T. Sourmail, “Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels”, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 17, n. 1, pp. 1–14, 2001.
- [83] Reed-Hill, R.E. “Princípios da metalurgia física”, São Paulo, SP.:Campos, 1982.
- [84] Dieter, G.E. “Metalurgia mecânica. Rio de Janeiro”, Rf: Guanabara Koogan, 1981.
- [85] N.Meyer, M.Veron, Y.Brechett e Geoffroy, “Metallurgy and materiales the recovery and recrystallization”, vol.66, n.2, pp. 159-163, 2013
- [86] A. L. Rivas, E. Vidal, D. K. Matlock, e J. G. Speer, “Electrochemical extraction of microalloy carbides in Nb - steel (•)”, vol. 44, n. 5, pp. 447–456, 2008.

- [87] J. Lu, J. B. Wiskel, O. Omotoso, H. Henein, e D. G. Ivey, “Matrix Dissolution Techniques Applied to Extract and Quantify Precipitates from a Microalloyed Steel”, vol. 42, n. July, pp. 1767 – 1784, 2011.
- [88] O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, C. Carrasco, and A.R. KaysserPyzalla: Investigations on coarsening of MX and M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> precipitates in 12%Cr creep resistant steels assisted by computational thermodynamics. *Mater. Sci. Eng., A527, 5976 (2010)*.
- [89] METALS HANDBOOK 8<sup>th</sup> edition: “Atlas of Microstructures of industrial Alloys”, vol.7, 1972
- [90] “Análise de ataques químicos para revelação de microestrutura de soldaduras dissimilares de aço inoxidáveis austeníticos e ferríticos”, 2013.
- [91] Norma ASTM E 407-Standard Method for Microetching Metals and Alloys
- [92] Gunter, Petvow - Metallographic Etching - ASM 1978, Berlim
- [93] UL HAQ, A., & HASHMI, F. (1988). Simple technique for revealing prior austenite grain boundaries in CrMoV turbine rotor steels. . *Metallography*, 21-233.
- [94] ASM Vol 8 (pag97-99), ASM vol 9 (1597-1599) e ASM vol7 (131-150 e 151-156)
- [95] BERMEJO, A. V. (2012). Reagent Selection in Austenitic Stainless Steel Solidification Modes Characterization. *Welding Journal*, 134s-139s
- [96] VANDER VOORT, G. F. (2005). Color Metallography. *Microscopy Today*, 22-27.
- [97] SMALL, K. B. (2008). Guide to etching specialty alloys. *Advanced Materials & Processes*, 32-37.
- [98] Atlas of Microstructures of Industrial Alloys, Vol. 7, ASM Handbook, ASM Internacional, 1972, p. 131-150 e 151-156
- [99] R. S. De Araújo, “Caracterização de um Aço HP Modificado ao Nióbio por Espectroscopia Raman”, 2017.
- [100] Askill, J. Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys and Simple Oxides, IFI/Plenum, 1970; Wohlbier, F. H., Diffusion and Defect Data, Materials Review Series, Vol. 12, N.º 1-4, Trans. Tech. Publications, 1976; Krishtal, M. A., Diffusion Processes in Iron Alloys, traduzido do russo por A. Wald, ed. J. J. Becker, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalém, 1970.

## 5.1 Normas

- [N1] ASTM E 3 - Standard Methods of Preparation of Metallographic Specimens
- [N2] NP – 1467 - Aços e Ferros Fundidos. Preparação de provetes para micrografia
- [N3] ISO 3057 – Non-destructive testing – Metallographic replica techniques of surface examination
- [N4] ASTM E 407 - Standard Method for Microetching Metals and Alloys
- [N5] ASTM A262-15 – Standard Practices for detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels
- [N6] CR 12361 – Destrutive tests on welds in metallic materials. Etchants for macroscopic and microscopic examination
- [N7] ASTM E 1508-98 - Standard Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy
- [N8] ISO 6507-1/2/3:2018(E) – Metallic materials – Vickers hardness testd
- [N9] Gunter, Petow - Metallographic Etching - ASM 1978, Berlim
- [N10] ASTM E 45-11 - Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel
- [N11] Standard Test Methods for Determining Average Grain Size E112-12

## 6 Anexos

### 6.1.1 Anexo A – (Informação complementar à introdução teórica):

#### Precipitados de MX (Nb(C,N)):

a) Estrutura e características de precipitação – A precipitação da fase Nb(C,N) apresenta uma estrutura cúbica de fases centradas, precipitando essencialmente nas uniões triplas e nas fronteiras de grão, apresentando uma estrutura cubóide para níveis de envelhecimento mais avançado [14, 15, 19, 25].

b) Solubilidade dos precipitados MX na austenite – Kikuchi et al. [26] mostram-nos que a solubilidade desta fase é um fator importante nas propriedades relativas à fluência, uma vez que a adição de M e X em excesso relativamente aos seus limites de solubilidade, resulta num precipitado grosseiro e no seu rápido coalescimento nas precipitações futuras. Sendo deste modo proposto por Rios [27] a seguinte equação de otimização:

$$(\%Nb) \left[ \frac{\%C}{K_C^{1.5}} + \frac{\%N}{K_N^{1.15}} \right]^{0.87} = 1$$

Onde:

$$\log K_C = \Delta G_{NbC0.87}^0 / RT$$

$$\log K_N = \Delta G_{NbN0.87}^0 / RT$$

c) Estequiometria dos precipitados – Nos estudos de Kikuchi et al. [26], este concluiu que a estequiometria inicial tinha um rácio atómico 1:1, estabilizando num rácio próximo de 2:1, o que nos indica que estes precipitados podem apresentar outras estequiometrias. Adanson e Martin [28] apresentaram já rácios mais específicos, especificamente de 1:1 e 4:3, concluindo no seu trabalho que as melhores propriedades à fluência eram asseguradas para o rácio de 1:1, daí a possível explicação para que o precipitado NbC nas ligas 20-25 apresente uma estequiometria 1:1.

Noutros estudos onde não se executou um ajuste estequiométrico dos elementos de liga [29, 30], os autores verificaram que num curto espaço de tempo, ou seja, ao fim de 3 h a 750°C o precipitado MX continha grandes quantidades de crómio em substituição do M..

#### Precipitados $M_{23}C_6$ ( $Cr_{23}C_6$ ):

a) Morfologia e localização de precipitação – o termo  $M_{23}C_6$  é geralmente a notação que se associa ao carboneto de crómio  $Cr_{23}C_6$ , esta fase apresenta uma estrutura cúbica de faces centradas sendo reportada por precipitar geralmente nas fronteiras de grão, coerentes e incoerentes da microestrutura, [14, 15, 19, 31].

b) Precipitação nas fronteiras de grão – As investigações relativamente à precipitação deste carboneto estão geralmente associadas à suscetibilidade corrosiva, uma vez que a ocorrência desta fase nas fronteiras de grão está directamente associada ao mecanismo de corrosão intergranular nos aços inoxidáveis [11, 24].

c) Temperatura e tempos de formação – Relatos de alguns autores indicam que a ocorrência primária desta fase pode-se gerar para tempos muito curtos, mais concretamente a cerca de 30 min a 750 °C, até mesmo em aços estabilizados [32]. No entanto, existem investigações mais recentes que relatam que as primeiras manifestações significativas desta fase só ocorrem em aços estabilizados ao fim de 500 h a 700 °C, podendo em alguns casos só se manifestar mais tardiamente nas mesmas gamas de temperatura [11, 15, 19]. Não descorando que segundo T.Sourmail et al. [14], a fase  $M_{23}C_6$  precipita não só nas fronteiras de grão mas também no interior do grão austenítico sobe a forma de cubóides ou de placas, ocorrendo posteriormente nas fronteiras criadas pelas distorções descontínuas das maclas, gerando-se numa cadeia contínua até às junções triplas do grão. No entanto, Sasmal [33] também reporta que a fase  $M_{23}C_6$  se poderá formar em torno dos carbonetos de nióbio presentes nas junções triplas, estando este comportamento associado às ligas estabilizadas.

d) Precipitações coerentes e incoerentes nas distorções descontínuas associadas às maclas – Nestas zonas Beckitt e Clarck [34], referem que a fase carburígena ocorre sobre a forma de longas lâminas paralelamente às maclas de recristalização aparecendo posteriormente nas fronteiras de grão. No entanto, outro mecanismo foi proposto por Sasmal, onde refere que as formações destes carbonetos não se dão nas condições anteriores, propondo que estas placas de  $M_{23}C_6$  são geradas por consequência do tratamento térmico, uma vez que as zonas onde estas ocorrem estão associadas a locais de maiores tensões residuais.

e) Solubilidade e cinética dos precipitados  $M_{23}C_6$  – A solubilidade do carbono na matriz austenítica, no que diz respeito ao  $M_{23}C_6$ , pode ser descrita por uma relação empírica, segundo M. Deighton [41].

$$\log [C]_{ppm} = 7,71 - \frac{6672}{T}$$

Onde:

$T = \text{temperatura}$

O aumento do teor de cromo (elemento gamagéneo), reduz a solubilidade do carbono na austenite, promovendo esta um grande aumento na cinética da sua precipitação como carboneto. Por outro lado a presença de azoto nesta cinética será completamente contrariada, impossibilitando o coalescimento desta precipitação devido à redução da difusividade do cromo e do carbono na matriz austenítica, [42, 43]. Contudo segundo Degalaix and Foct [44], para ligas acima de 0,08 wt.%C, reportam que o aumento do teor de azoto em solução terá o efeito oposto. Noutros estudos, estes autores indicam que o azoto aumenta a difusão dos elementos substitucionais mediante o aumento do número de lacunas na rede que, no entanto, atrasa o processo de nucleação do precipitado  $M_{23}C_6$ , podendo além disso a estrutura deste ser destabilizada pela substituição parcial do carbono por azoto [45].

f) Estabilidade relativa do  $M_{23}C_6$  – No caso dos aços estabilizados o equilíbrio desta fase é bastante complexo, segundo a literatura, em alguns casos esta forma-se primeiro que o NbC e noutros casos posteriormente a esta, não sendo assim possível assegurar qual das fases é a mais estável para longos períodos de envelhecimento. Contudo Thorvaldsson and Dunlop [46-48] que estudaram o efeito dos vários elementos estabilizados e respetivas combinações, descobriram que a fase  $M_{23}C_6$  é mais estável que a TiC, mas menos que a NbC. No entanto, temos de considerar que o equilíbrio de cada uma delas é relativo, uma vez que a mesma está dependente da quantidade de cada elemento livre para se combinar com todo o carbono presente e deste modo o  $M_{23}C_6$  poderá ser uma fase transiente.

#### Precipitação da fase Z (NbCrN):

a) Descrição – A fase Z é um carbonitreto complexo de estrutura tetragonal, que se forma nos aços inoxidáveis austeníticos estabilizados que contêm uma quantidade relativamente alta de azoto na sua composição [37, 38]. No entanto, as condições em que esta ocorre não são muito claras, tal como a sua estabilidade em relação a outros carbonitretos, contudo estudos mais recentes afirmam que esta fase é mais estável que a Nb(C,N) [16], não

descorando que de um modo geral a precipitação desta não está completamente compreendida, existindo pontos de concordância que passam pela sua estabilidade a alta temperatura e o seu modo de precipitação que é essencialmente fino e disperso.

b) Temperatura – As temperaturas e tempos de ocorrência desta fase diferem de estudo para estudo, não sendo extensamente diferentes uma vez que apresentam alguma consistência relativamente às diferentes composições e condições de ensaio [14, 15].

c) Cinéticas de transformação – É difícil para já criar uma visão coerente para as diferentes cinéticas desta fase, uma vez que não é claro se a fase Z é ou não formada a partir dos precipitados MX como sugerido pelos resultados de Knowless [39] e Andrén et al. [29] ou diretamente sugerido por Robinson e Jack [40].

Estas diferentes ocorrências de fases secundárias que apresentam características muito particulares têm uma influência bastante notória na dureza das ligas. Roja et al. [18] e W.Wang et al. [19], investigaram a influência da dureza após envelhecimento a 580°C e 700°C de amostras de recozidas das ligas 17-4 e 347H respetivamente.

#### Precipitação da fase $M_6C$ ( $Fe_3Nb_3C$ ):

a) Estrutura e composição – O carboneto  $M_6C$  apresenta uma estrutura cubica de faces centradas, a qual engloba uma ampla gama de composições as quais estão geralmente associadas aos fenómenos gerados por fluência nos aços inoxidáveis austeníticos, mais concretamente ( $Fe_3Nb_3C$ ) para os casos onde a composição é rica em nióbio.

b) Descrição – Este tipo de carbonetos são também conhecidos por carbonetos  $\eta$ , mas normalmente são designados por  $M_6C$  para evitar alguma confusão com a fase Laves  $\eta$ . Relativamente à sua composição esta poderá variar bastante de caso para caso, exigindo a sua formação longos tempos de envelhecimento, tendo em conta os poucos casos em que esta é relatada na literatura. Para além do inconveniente de ser pouco relatada, esta fase parece ter um comportamento transiente o que dificulta o seu posicionamento num diagrama TTT.

c) Ocorrências e estabilidade – Nos aços inoxidáveis onde podemos ter uma elevada disponibilidade do nióbio, tal como na liga 347, a ocorrência desta fase poderá ser esperada, no entanto encontra-se um padrão nos tempos de ocorrência que são bastante alargados. Por exemplo, Kikuchi et al. [43] não conseguiu detectar esta fase ao fim de 1000 h a 700 °C nas ligas de aço 20-25; Miami et al. [35] observaram esta fase ocorreu ao fim de 50000 h a 600 °C e 2000 h a 800 °C para ligas de aço 18-8, propondo-se genericamente que a ocorrência desta fase pode-se dar segundo o esquema da figura 19.

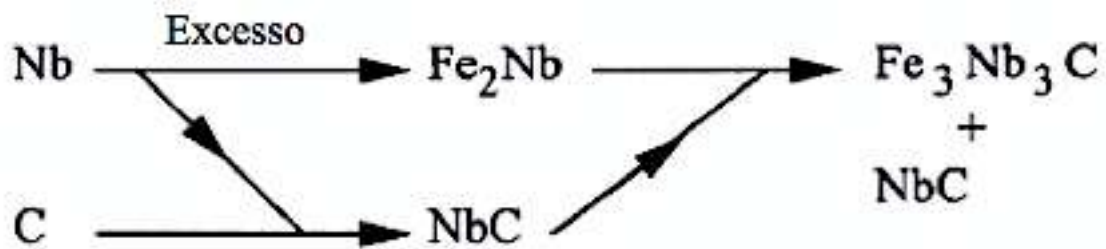


Figura 19: Sequência de precipitação que leva a formação do precipitado M<sub>6</sub>C no caso de nióbio em excesso, segundo [53]

#### Precipitação da fase intermetálica $\sigma$ (Fe-Cr):

a) Descrição – A fase  $\sigma$  é uma fase intermetálica formada por ferro e crômio, que segundo Y.Ninami [17], é uma fase associada à fragilização da liga no que diz respeito às propriedades de fluência.

a) Ocorrências genéricas – Numa análise mais aprofundada relativamente à precipitação da fase  $\sigma$  nos aços estabilizados, Minami et al. [35] reportam a precipitação desta fase ao fim de 1000 h a 700°C, sendo significativamente mais rápida na liga 347 do que na 321. A velocidade da sua ocorrência está no entanto associada à correlação 17.40 em comparação com a de 1.86 de Nb/C para a liga 321, ou seja, no aço 347 temos menos carbono disponível em solução, precipitando rapidamente como NbC, atingindo-se deste modo o valor crítico de crômio equivalente de 18%wt, que em paralelo com o método desenvolvido por Woodyatt et al. [36] certifica-se a elevada tendência para a formação de fase  $\sigma$  para a liga 347.

#### Precipitação da fase intermetálica de Laves (A<sub>2</sub>B, tipo Fe<sub>2</sub>Nb):

a) Descrição – Esta pode ser encontrada em diferentes tipos de aços inoxidáveis austeníticos sendo, no entanto, relatado como um constituinte diminuto, com uma ocorrência comum nas fronteiras de grão que, por sua vez, nos aços estabilizados com nióbio gera suscetibilidade aos fenómenos de fluência associada ao maior facilitismo para a formação da fase M<sub>6</sub>C.

b) Estrutura e composição – As fases de Laves nestes aços têm uma estrutura hexagonal apresentando nos aços estabilizados um equilíbrio de composições entre Fe<sub>2</sub>Nb, Fe<sub>2</sub>Ti e/ou Fe<sub>2</sub>Mo.

c) Ocorrências – Nos aços estabilizados com nióbio a fase  $Fe_2Nb$  é frequentemente reportada para longos períodos de envelhecimento, no entanto esta apresenta um comportamento transiente desaparecendo em prol da fase  $Fe_3Nb_3C$ . Na liga 347 esta fase é reportada após as 1000 h entre os  $650^\circ C$  e  $800^\circ C$ , desaparecendo ao fim de 5000 h ou 10000 h [49]. Contudo a formação desta está fortemente dependente da disponibilidade do nióbio, por exemplo, no mesmo estudo, para o caso do Tempaloy A-1 que apresenta menor teor de nióbio que a liga 347 não foi reportada qualquer tipo de ocorrência desta fase, ocorrendo apenas a fase NbC. No entanto Raghavan et al. [50], identificaram a fase NbC e de Laves na liga 347, com uma composição de 0,8 wt.% Nb e 0,07 wt.% C, ao fim de 8000 h a  $600^\circ C$  e um pouco de fase Z para uma liga modificada com uma composição de 0,3 wt.% Nb e 0,09 wt.% N, o que nos indica que a fase NbC e Z deverão ser mais estáveis que a fase  $Fe_2Nb$  nestes aços.

#### Precipitação da fase intermetálica G ( $A_{16}D_6C_7$ – tipo $Ni_{16}Nb_6Si_7$ ):

a) Descrição – A fase G passa essencialmente por uma fase formadora de silicatos nos aços inoxidáveis austeníticos estabilizados com nióbio ou titânio.

b) Estrutura e composição – A fase G apresenta geralmente a estequiometria  $A_{16}D_6C_7$ , onde a letra A e D correspondem aos elementos de transição e C aos elementos do grupo 4. Genericamente, o A deverá corresponder ao níquel e o D ao nióbio ou titânio, no entanto, poderão se gerar outras variações com a inclusão de crómio.

Como mencionado anteriormente, Powell et al. [50] sugeriram que a fase G, erradamente identificada como  $M_6C$  no início do seu estudo para ligas 20-25 estabilizadas com nióbio, deveu-se essencialmente à composição e estruturas similares das mesmas. Para a resolução do problema, recorreu a investigações mais detalhadas onde as principais diferenças entre estas fases só foram alcançadas recorrendo às técnicas espectroscopia por perda de energia de electrões (EELS) e espectroscopia por dispersão de comprimentos de onda de raios X (WDS) obtida por microsonda electrónica, [49, 51].

c) Ocorrência da fase G nos aços inoxidáveis austeníticos – Características gerais das zonas de formação da fase G: i) forma-se predominantemente nas fronteiras de grão; ii) a formação desta fase nas ligas 20-25% Cr estabilizadas com nióbio está dependente da quantidade de silício presente. Ecob et al. [52], compararam a ocorrência da fase G na liga 20-25 estabilizada com nióbio à semelhança do trabalho executado por Powell e verificaram, apesar da composição dos dois aços ser bastante similar, que a estabilidade do carboneto NbC é relativamente diferente em relação à fase G, descobrindo que o aumento do teor de oxigénio leva a uma maior instabilidade do precipitado NbC em relação à fase G,

propondo que o oxigênio e o silício estão envolvidas na co-segregação, uma vez que níveis de oxigênio mais elevados junto do precipitado NbC geram uma região favorável para a segregação de silício, favorecendo a formação da fase G.

As ligas comuns de aço inoxidáveis 18-12 estabilizados com nióbio e envelhecidas no forno, quando do aumento do teor de silício para 6 wt.%, resultam na formação da fase G rica em nióbio, no entanto, não existe um teor de carbono suficiente para a formação  $Cr_3Ni_2SiC$ .

### 6.1.2 Anexo B – (Informação complementar ao procedimento experimental):

#### Corte:

O processo de extração de uma amostra, convenientemente dimensionada e representativa de uma peça maior, é a primeira operação importante para a análise metalográfica, uma vez que a escolha incorreta da orientação ou local de corte poderá levar a uma falsa interpretação das características do material em estudo. Para além destes fatores e da óbvia perda de material, a operação de corte poderá alterar as propriedades superficiais do material, espectáveis por padrões de stress e zonas escurecidas que ocorrem por aquecimento excessivo. De modo a controlar estas ocorrências, foram ajustados minuciosamente os parâmetros de processo, como por exemplo a constituição do disco, a velocidade e alimentação do corte, o fluxo e o tipo de refrigerante em função da dureza e dimensões do material a seccionar [56], normas [N1, N2].

O respetivo procedimento foi realizado recorrendo a dois equipamentos de corte: Exotom-150 e Labotom-3 da Struers, figura 21. Ambos os equipamentos têm meios de refrigeração e controlo de processo adequados, para reduzir as alterações estruturais.



Figura 20: Amostras A1, 3 e 7



Figura 21: Equipamento de corte E1 – Exotom 150, E2 – Labotom 3; Fabricante – Struers

### Envelhecimento:

As amostras envelhecidas usadas para a caracterização microestrutural foram sujeitas a temperaturas entre 750°C, num intervalo de 5 a 1000 horas,. Para a execução deste procedimento recorreu-se à mufla Termolab e Protherm presentes na figura 23, sendo que as amostras foram posteriormente removidas e arrefecidas ao ar, para se proceder à análise e compreensão dos fenómenos de precipitação e alterações mecânicas geradas pelas condições recriadas em laboratório.

O ajuste deste processo foi feito com base em diferentes fatores que estão dependentes das características intrínsecas do material, e devido a isso seria essencial perceber qual a gama térmica que se deveria usar de modo a despoletar mais rapidamente os fenómenos de precipitação figura 22, sem comprometer o estado microestrutural no que diz respeito à omissão de alguma informação em termos de constituintes microestruturais, deste modo segundo estudos mais recentes e tendo em conta simulação temporal executada pelo autor (anexo D) e descorando os fenómenos de nucleação, foram calculados tempos de equivalência aos de serviço para a temperatura selecionada de modo a diminuir os tempos necessários de exposição com vista a correlacionar os fenómenos de difusão executados em laboratório com os que poderão ocorrer em serviço, não descorando os parâmetros de difusividade do crómio na fase gama, daí a escolha da respetiva temperatura e gamas temporais para a elaboração deste trabalho [79-82]. Deste modo, um estágio de envelhecimento de 750 °C durante 28 h, tendo em conta apenas os termos presentes na fórmula da difusão, deveria equivaler em termos difusivos, mas não necessariamente estruturais, à condição de serviço de 100000 h a 600 °C.

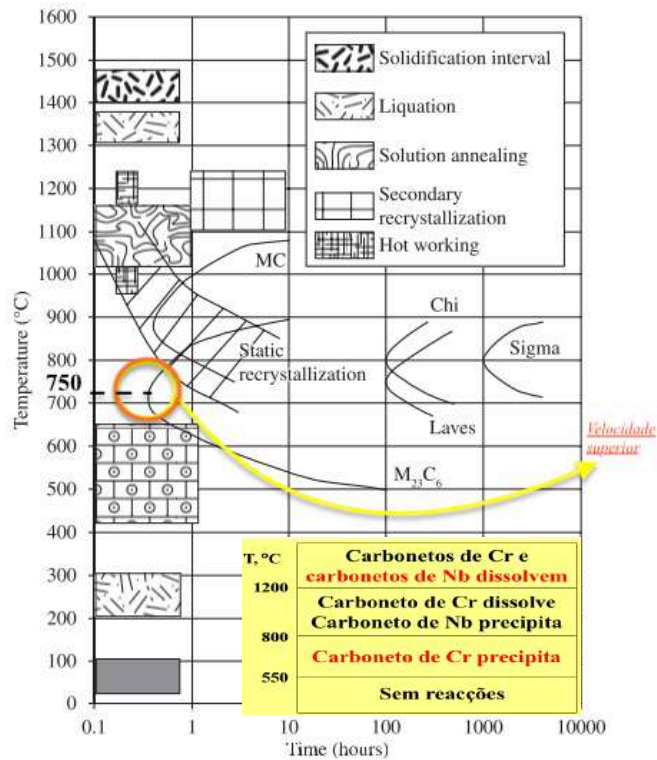


Figura 22: Diagrama TTT para as principais transformações que podem ocorrer nos aços inoxidáveis austeníticos no estado sólido para as ligas AISI 201 a 347H. No diagrama assinala-se a temperatura correspondente aos tempos mais curtos de precipitação da fase M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. A caixa inserida na imagem indica as principais temperaturas de estabilidade dos carbonetos de Cr e Nb. Fonte: Adaptado de [21].



Figura 23: Fornos utilizados nos envelhecimentos artificiais. Fabricante – Termolab fornos elétricos

### Montagem metalográfica:

Após o corte para um tamanho adequado da amostra metalográfica, procedemos à etapa de montagem que foi executada recorrendo a resinas termoendurecíveis de 2 componentes. No entanto, antes de recorrermos a estas, foram postos em causa vários fatores de modo a se obter a melhor combinação de parâmetros e materiais, com vista a garantir a estabilidade da montagem durante os processos posteriores de preparação metalográfica [57].

Nesta abordagem os pontos mais significativos para se obter um bom acabamento e estabilidade foram: as condições de resistência ao ataque químico, interface peça/resina, condutividade elétrica e refletividade e em prol destas exigências, (microscopia ótica, eletrônica e ataques químicos). Deste modo, recorreu-se à combinação de duas resinas quentes designadas por ClaroFast (Transparente) e MultiFast (Preta), ambas da Struers [58-61].

Para a conclusão do processo fez-se uso da prensa metalográfica Struers LaboPress-3, figura 24, com os ajustes adequados de parâmetros, mais concretamente 20 kN de força de compactação, 9 min de aquecimento a 180°C e 9 min para o arrefecimento da montagem.



Figura 24: Equipamento de encapsulamento E4 - LabioPress, Fabricante – Struers

### Polimento grosseiro e fino:

Os processos de polimento mecânico das superfícies ou secções de uma amostra, são um conjunto de operações essenciais na preparação para a observação metalográfica. Para o presente estudo convém distinguir entre preparações destrutivas, envolvendo amostras por corte do material em análise, das preparações não destrutivas, por recorrência à criação de réplicas metalográficas superficiais.

Para o polimento grosseiro (inicial), a sequência de granulometrias de lixas à base de carboneto de silício adoptada nas preparações destrutivas e que se revelou adequada foi a seguinte: 220, 320, 500, 800, e 1200 de mesh, figura 25, segundo as normas [N1,N2].

No que diz respeito à preparação não destrutiva, conseguida pela obtenção de réplicas metalográficas, o processo de pré-preparação da superfície teve início com uma granulometria de 120, passando por 220 e finalizando com 500 de mesh, figura 25, segundo a norma [N3].

Para além do uso de uma sequência granulométrica adequada, é imprescindível de salientar que os passos de polimento, requerem um acompanhamento de lubrificação, limpeza e arrefecimento, os quais são geralmente garantidos por água corrente no caso da execução em ambiente laboratorial, juntamente com o controlo adequado da velocidade de rotação do aparelho, pressão e rotação da amostra de 45 a 90 graus entre cada passo. De salientar que o sucesso de cada etapa estará fortemente ligado aos 3 últimos fatores referidos [62, 63].

Após a conclusão da etapa de polimento grosseiro é requerido um polimento mais fino. Este tem como objetivo estabelecer uma superfície livre de qualquer tipo de imperfeições ou riscos, que possam perturbar de forma significativa as observações microscópicas. Na execução desta sequência de polimento, fez-se uso de panos e pastas de diamante com granulometrias de 6 a 1 micrómetro, figura 25. Esta sequência foi aplicada tanto nas preparações destrutivas como nas não destrutivas para a obtenção de réplicas, figura 26.

Durante o processo de polimento, teve-se que ter em atenção algumas particularidades, como por exemplo a movimentação adequada da amostra em relação à velocidade de rotação dos panos bem como a pressão exercida, podendo esta ser feita circularmente em sentido contrário com vista à remoção das designadas caudas de cometas, bastante comuns no material tratado, juntamente com um nível de pressão adequado a cada estágio, sendo deste modo necessários níveis de pressão maiores para estágios de polimento iniciais reduzindo-se progressivamente para um acabamento final.

Para o polimento fino utilizaram-se duas polideiras rotativas: Rotopol-31 e Labopol-35 da marca Struers, figura 25.



Figura 25: Equipamento metalográfico de polimento fino e grosseiro E5 – Rotopol31 Struers, E6 – retificador Bosch e discos Sun Flex e SMT 624 Supra, E7 – NSK Electer Emax, E8 – Labopol35 Struers; M1 – Waterproof SiC Struers, M2 – Silicon carbide paper for grinding on tanspol, self adhesive Struers, M3 – DP-Nap-T Cloth for final polishing of all materials – Short synthetic nap, self adhesive Struers, M4 – DP-Paste-M High performance Diamond product and polishing cloth for polishing with tanspol for all purpose metalographic

#### Contrastação eletrolítica e por imersão:

O processo de contrastação eletrolítica é muito idêntico ao de polimento eletrolítico, introduzido por Jacquet and Rocquet [64], no entanto, os potenciais e densidades da corrente elétrica são ligeiramente mais baixas.

Para a execução deste processo em laboratório ou em campanha, recorreremos aos reagentes presentes na tabela 4, presente no anexo E e ao equipamento Polectrol da Struers, bem como a uma montagem portátil alimentada por uma pilha de 9V, ajustada à execução das réplicas, os quais recorrem a elementos de condução, presentes na figura 26. A amostra que irá constituir o ânodo, está contida num recipiente de retenção que funciona como o cátodo. A solução eléctrica poderá ser ácida ou básica, consoante a receita pretendida. A corrente elétrica é introduzida através de uma vareta de aço inoxidável por contacto com a superfície da amostra.

Para se conseguir uma boa superfície de análise, a etapa de contraste é tão ou mais importante que as etapas anteriores. Devido a isso, é crucial a escolha adequada de um conjunto de soluções para revelar as características do material em análise [65-70], tendo em foco algumas variantes bastante importantes como, por exemplo, o tempo adequado de contrastação, tensão e intensidade de corrente eléctrica, que deverão respeitar a relação de  $1 A/cm^2$  para  $1,5 min$ , de acordo com as normas [N4,N5 e N9]. Para além disso, nas execuções em obra é imprescindível o excelente manuseamento deste conjunto de variáveis bem como a colocação e remoção adequada do acetato para uma obtenção topográfica correta da microestrutura em reprodução, figura 26, norma [N6].

Relativamente ao contraste por imersão, este procedimento obedece aos mesmos princípios, mas na ausência de corrente eléctrica.



Figura 26: Equipamento de contraste eletrolítico e meios de conclusão de processo, Montagem dos acetatos com respetiva de posição de suppetring recorrendo ao equipamento BALTEC SCD 005, de uma fina camada de ouro sobre o acetato, Fabricante – Struers, Agar Scien

### Aquisição de imagem:

#### Estereomicroscópio:

Na análise aos ensaios de suscetibilidade intergranular e pré-análise orientacional de apoio à microscopia eletrónica, recorreu-se ao estereomicroscópio Olympus SZX7 e Leica S9i, figura 27, para a localização das zonas de maior interesse de análise.

#### Microscopia ótica:

O exame micrográfico de uma amostra devidamente preparada demonstra claramente as suas características microestruturais como, por exemplo, o tamanho e morfologia de grão, presença de outras fases ou precipitados, bem como a existência de inclusões. Estas observações servem para esclarecer quanto ao modo de processamento do material e da sua actual condição.

Na sua maioria as observações microscópicas de metais são feitas recorrendo a uma iluminação em campo claro, no entanto, existe a possibilidade de outros tipos de iluminação, dependendo dos contrastes de imagem que se procuram como, por exemplo, a iluminação oblíqua, campo escuro, contraste de fase e sob luz polarizada.

Nos registos de imagem presentes neste trabalho recorreu-se a um microscópio Carl Zeiss Axiotech 100HD-3D, figura 27, experimentando-se a diferentes técnicas de iluminação, em especial a sob contraste interferencial (IC), processo descrito com maior detalhe nas referências [71-75].

#### Microscopia eletrónica de varrimento:

No que diz respeito à microscopia eletrónica de varrimento, esta disponibiliza recursos únicos para a análise microestrutural. O SEM, ao contrário do OM, faz uso de um feixe de eletrões para a formação de imagem, sendo neste fator que reside a possibilidade de análise elementar por EDS (Energy dispersive spectroscopy). Condições existentes nos equipamentos utilizados: SEM Zeiss DSM 962 e JEOL JSM 6500F + EDS Oxford.X – Max, presente na figura 27 [76-78], norma [N7].

A utilização de montagens em resina não condutora implicou a deposição de uma camada fina de ouro por pulverização catódica sobre a superfície da amostra, prevenindo-se assim a sua polarização eléctrica, figura 26 ou 27. O procedimento implicou também a utilização de uma fita em carbono, apropriada para a constituição de uma ponte condutora entre a superfície da amostra e a terra do equipamento, figura 27.



Figura 27: Equipamento – SEM Zeiss DSM 962 (Electron gun: W filament, Accelerating voltage: 1-20keV, “Out-lens” detectors, Oxford INCAx-act LN2-free Analytical 10 [mm<sup>2</sup>] Silicon Drift Detector with PentaFET precision, resolution of 125eV, JEOL JSM 6500F + EDS Oxford.X – Max; Fabricante – Zeis; Estereomicroscópio Leica S9i; Fabricante – Leica; Microscópio ótico Carl Zeiss Axiotech 100HD – 3D à esquerda e Unidade de contrastação sob contraste interferencial à direita, Fabricante – Zeiss; Agar sputter coater AGB7341, dimensões de camara 120X120mm, Fabricante – Agar scientific; Imagem representativa da deposição (espessura de aproximadamente 45 Å) e colocação da fita condutora de carbono AGG3939/A/B/C, Fabricante – Agar scientific

### Ensaio mecânicos:

#### Macro durezas:

Os testes de dureza são frequentemente usados na indústria, de modo a definir a capacidade do material em resistir à deformação plástica gerada por um indentador que exerceu uma carga específica sobre a superfície da peça em análise durante um determinado tempo.

Neste processo a dureza do material é quantificada recorrendo a diferentes escalas que indicam direta ou indiretamente a “pressão” de contato estabelecida, sendo que para as medições executadas recorreu-se a durezas Vickers por aplicação de uma carga de 10 Kg,

(HV10) para um tempo de indentação de 15s, suportada pelo equipamento mecânico Akashi AVK-CO Hardness Test presente na figura 28.

A escolha da carga de 10 kg ao nível macroscópico deve-se ao fato de termos uma área de indentação bastante representativa em termos de relação dimensional com as entidades microestruturais presentes na microestrutura da amostra e ao garantirmos esta boa relação, gera-se uma excelente noção do comportamento mecânico global do material uma vez que este depende fortemente dos diferentes tipos de aplicação e condições de serviço industrial para cada espécie ensaiada, que por sua vez leva a considerações chave para o design de um componente com uma aplicação especifica, ou até mesmo manutenções preventivas que garantem a estabilidade industrial.

A estabilidade e representatividade deste ensaio s  será, no entanto, alcançada se seguirmos linearmente as regras e variações impostas pela norma [N8], que numa análise breve faz referência às condições de ensaio exigidas em termos da máquina de teste, indentador, sistema de medição da diagonal, superfície de teste, preparação, espessura mínima, gama de temperaturas de ensaio, teste de força, suporte e orientação da peça, focagem da superfície de teste, mínima distância entre indentações, medição do comprimento da diagonal, cálculo do valor da dureza e incertezas associadas.



Figura 28: Equipamento – Akashi AVK-CO – Akashi Corporation Sagami Plant

## Ensaio químicos:

### Suscetibilidade à corrosão intergranular:

Esta prática conduz-nos à determinação da suscetibilidade intergranular associada à precipitação de carbonetos de cromo nas ligas de aços inoxidáveis austeníticos por meio de um ensaio que recorre a uma solução de sulfato de cobre e 16% de ácido sulfúrico. No entanto, o resultado proveniente deste ensaio não prevê nem nos indica a resistência do material a outras formas de corrosão, como, por exemplo, à corrosão uniforme, por picadas ou corrosão sob tensão.

Para a execução deste ensaio, o dimensionamento da amostra deve ser corretamente executado segundo a tabela 5 presente na norma [N5], seguidamente a amostra vai ser exposta ao seu tratamento superficial de limpeza recorrendo a lixas com 120 de mesh, tendo em atenção que a presença das incisões provocadas pela lixa terão de estar a 90° relativamente ao possível aparecimento de fissuras, incorporando-se posteriormente numa solução de sulfato de cobre em ebulição durante 15 h, sendo por fim exposta ao ensaio de dobragem segundo a norma A370, com vista a uma posterior avaliação microscópica com as objectivas de 5x e a 250x, de modo a analisar o grau de evidência de corrosão intergranular da amostra. Em auxílio a este procedimento, os equipamentos requeridos passam por um balão de Erlenmeyer com a capacidade de 1 L, um condensador Allihn com um mínimo de 4 bolas e a fonte de calor que poderá ser uma placa alimentada a gás ou electricamente, com a finalidade de aquecer a solução até ao ponto de ebulição durante a totalidade do ensaio figuras 29. Relativamente à solução de teste a sua obtenção é alcançada ao dissolver 100 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 700 ml de água destilada, adicionando-se por fim 100 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ g/L}$ ) e diluir o restante com água destilada até perfazer os 1000 ml. Para mais informação veja-se a norma [N5], prática E.



Figura 29: Equipamento usado não execução do ensaio de suscetibilidade à corrosão intergranular; Ensaio A370 - prensa Instron 8502, Ensaio E da norma [N5] – (CuSO4.5H2O), (H2SO4), arame de cobre para cobrir as peças, condensador de Allihn de 6 bolas, balão de Erlenmeyer de 1L com uma junta de 45/50.

### Dimensão de grão:

Para a determinação da dimensão média de grão, recorreu-se à norma E112-12 [N11]. Este método de teste permite-nos determinar o tamanho médio de grão nos distintos materiais metálicos, uma vez que se trata de um procedimento inteiramente geométrico sendo esta característica independente da liga em questão. Deste modo são usados procedimentos padronizados com o principal objetivo de possibilitar um cálculo médio o mais exato possível e com validade comparativa.

A norma utilizada possibilita o uso de diferentes métodos, mais concretamente: método comparativo, de intercepção e planimétrico (ou Jeffries), dando destaque a este último devido ao seu recurso para os resultados obtidos no presente trabalho, mais informações E112-12, [N11].

$$N_A = f \times \left( N_{Dentro} + \frac{N_{Intercepção}}{2} \right)$$

Onde:

$$f = \frac{M^2}{A_{Obs}}$$

$M$  = Ampliação

$A_{Obs}$  = Área observada

$N_{Dentro}$  = Número de grãos no interior do círculo

$N_{Intercepção}$  = Número de grãos intercecionados pelo círculo

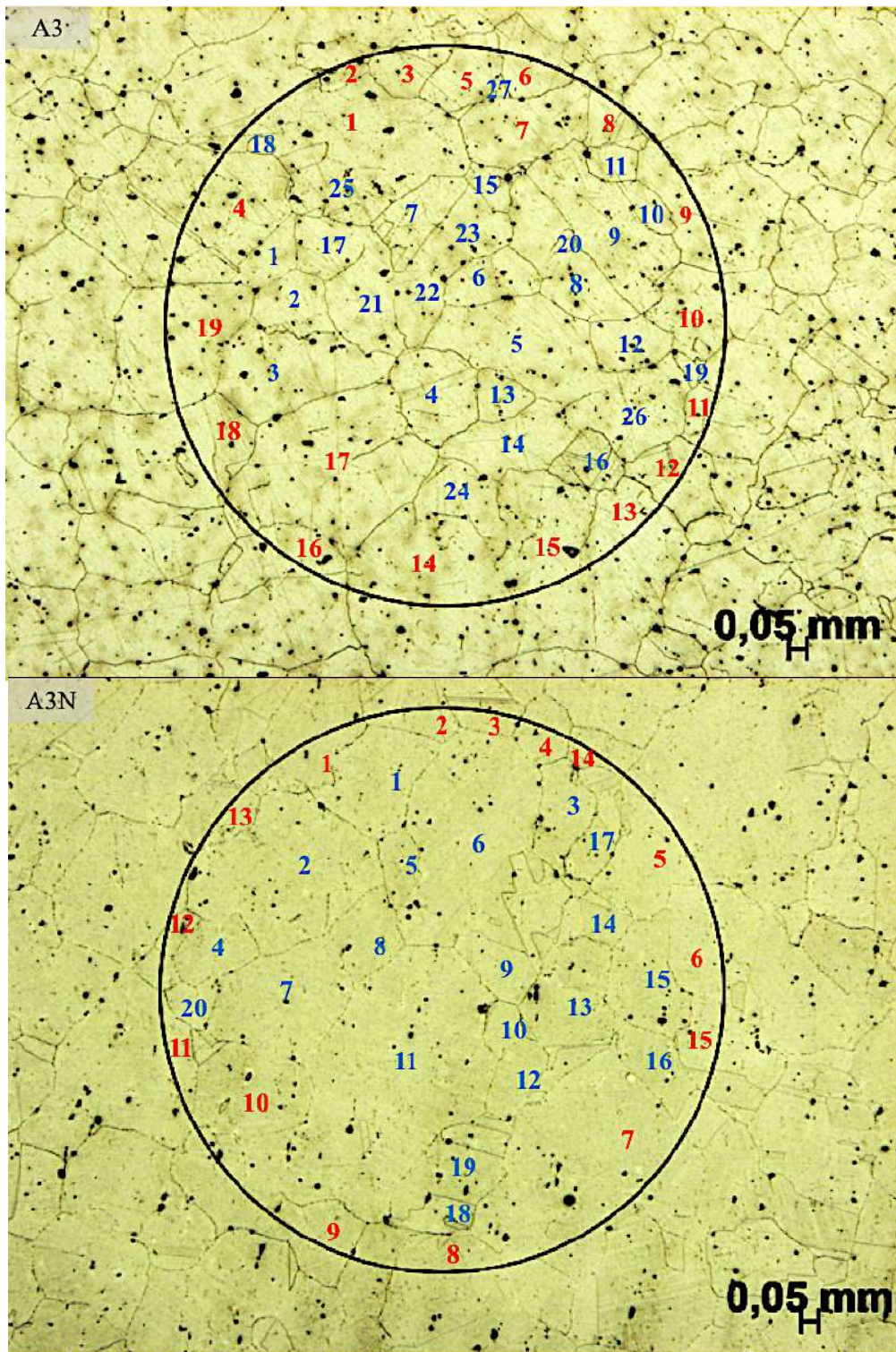


Figura 30: Microscopia ótica com uma objetiva de 5X das amostras: A3 e A3N (superior e inferior respectivamente sob contraste eletrolítico de oxálico), usadas para o cálculo standart do tamanho médio de grão; A3 com um  $N_A=18,75$  grãos/ $mm^2$  e A3N com um  $N_A=13,75$  grãos/ $mm^2$ .

### 6.1.3 Anexo C - (Processo de Identificação e ajuste de contrastantes):

O primeiro passo consistiu na identificação correta do tipo e processo de fabrico do material bem como do nível de envelhecimento.

Imagens sem contrastação:

Amostra 1 - Vazadas:

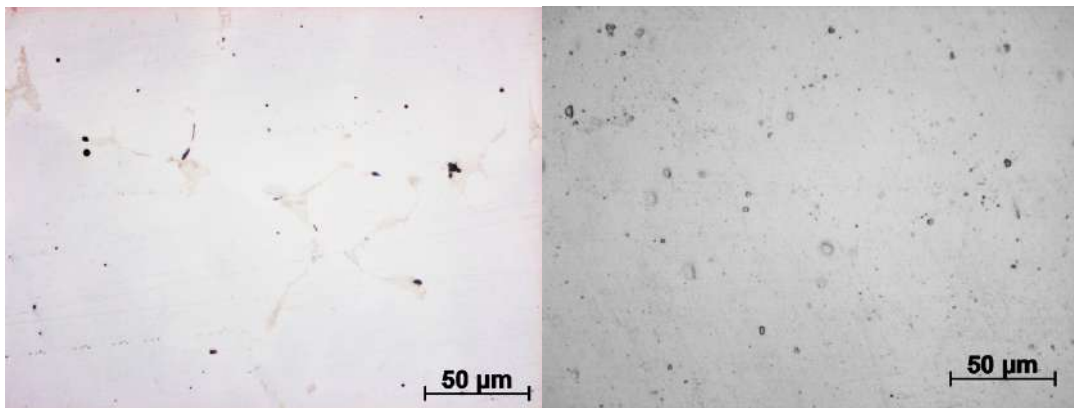


Figura 31: Esquerda – Amostra preparada em ambiente laboratorial; Direita – Amostra preparada em condições de obra (réplica).

Como será espetável estamos perante uma microestrutura de um aço vazado espectável pela presença de heterogeneidades comuns na formação de microestruturas de vazamento (formação de zonas estruturalmente diferenciadas), onde poderemos verificar a presença de um eutectóide que corresponde à fase metálica de nióbio de tom alaranjado, tendo em seu redor estruturas globulares alongadas de cor cinzenta as quais serão inclusões de sulfuretos [98] e norma [N10]. No que diz respeito à amostra preparada em obra denota-se a omissão de toda esta informação ao não recorrermos a um processo de contraste.

Amostra 7 - Forjadas:

Fonte: Elaborado pelo autor

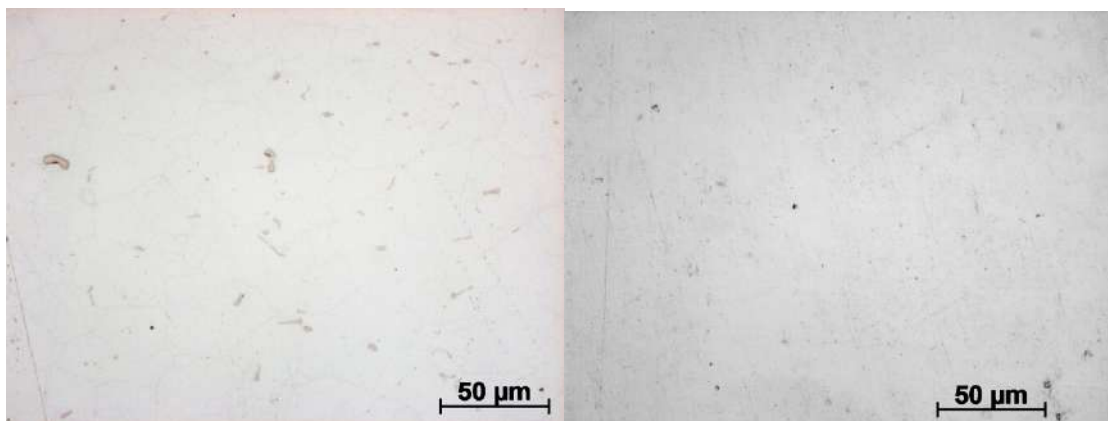


















Figura 32: Esquerda – Amostra preparada em ambiente laboratorial; Direita – Amostra preparada em condições de obra (réplica).

Á semelhança da microestrutura anterior, estamos perante um aço inoxidável granular austenítico proveniente de um processo de extrusão ou forjamento, sendo este ponto confirmado mais à frente no contraste químico. Nesta microestrutura verifica-se a presença de corpos globulares de cor alaranjada à semelhança da peça 3, que segunda a literatura e análises de SEM executadas correspondem a carbonetos de nióbio [99, 100]. Contudo é de extrema importância denotar que a réplica obtida em ambiente de fábrica sem o processo de contraste não transmite qualquer tipo de informação relevante.

A diversidade de soluções contrastantes presentes na tabela 4, experimentadas e aqui abaixo apresentadas são as geralmente usadas na revelação microestrutural dos aços austeníticos da série 300 [10].

Tabela 4: : Reagentes adequados ao processo de contrastação dos aços inoxidáveis norma [N4]

|              | Reagentes            | Constituintes  | Tempo/ Tensão/Espécie  | Considerações  | Rótulos   |
|--------------|----------------------|--|--|--|---|
| Eletrolítico | Hidróxido de sódio   | 100ml H <sub>2</sub> O + 40% NaOH  | (5 a 20s)/(2 a 6V)/(Ferrite- $\delta$ , Fase ferrítica do nióbio, Fronteiras de grão, Carbonetos)  | Lavar com água quente<br> |    |
|              | Persulfato de amônio | 10g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + 100ml H <sub>2</sub> O | (10 a 20s)/(2 a 6V)/(Ferrite- $\delta$ , Fase ferrítica do nióbio, Fronteiras de grão, carbonetos) |                          |   |
|              | Ácido Crômico        | 100ml H <sub>2</sub> O + 10g CrO <sub>3</sub>  | (10s)/(6V)/(Ferrite- $\delta$ , Fase ferrítica do nióbio, Fronteiras de grão, Carbonetos (MC'S))   | Cancerígena<br>         |  |
|              | Ácido Oxálico        | 100ml H <sub>2</sub> O + 10g oxálico   | (10s)/(6V)/(Ferrite- $\delta$ , Fase ferrítica do nióbio, Fronteiras de grão, Carbonetos (MC'S))   |                         |  |

|         |               |   |   |   |   |
|---------|---------------|---|---|---|---|
|         | Ácido Nítrico | 50ml de H <sub>2</sub> O +<br>50ml ácido nítrico a 65%        | (10s)/(6v)/(Ferrite-δ, Fronteiras de grão, Carbonetos (MC))<br><br>Evidência essencialmente o grão de austenite | <br>CAS: [7697372] |    |
| Imersão | Glyceregia    | 30 ml glicerol +<br>10ml HNO <sub>3</sub> +<br>50ml HCl       | (1,6 a 3 min)/(1,6min-Ferrite-δ, 3min-Fronteiras de grão e carbonetos (MC'S))                                   |                    |    |
|         | Marble's      | 4g CuSo <sub>4</sub> +<br>20ml H <sub>2</sub> O +<br>20ml HCl | (10s)/(Ferrite-δ, Fronteiras de grão e carbonetos (MC'S))   |                  |   |
|         | Kalling's     | 5g CuCl <sub>2</sub> +<br>100ml etanol +<br>100ml HCl         | (10s)/(Ferrite-δ, Fronteiras de grão e carbonetos (MC'S))   |                  |  |

Ataques eletrolíticos:

a) Hidróxido de sódio a 40%:

O hidróxido de sódio também conhecido como soda cáustica, segunda a literatura [90, 91 e 94], para intervalos de tensão entre 2 a 6V e tempos de 5 a 20s revela a fase  $\sigma$  nos aços austeníticos. No entanto possibilitou uma revelação bastante seletiva das diferentes fases da liga a tratar, com a excelente particularidade de não remoção dos mesmos.

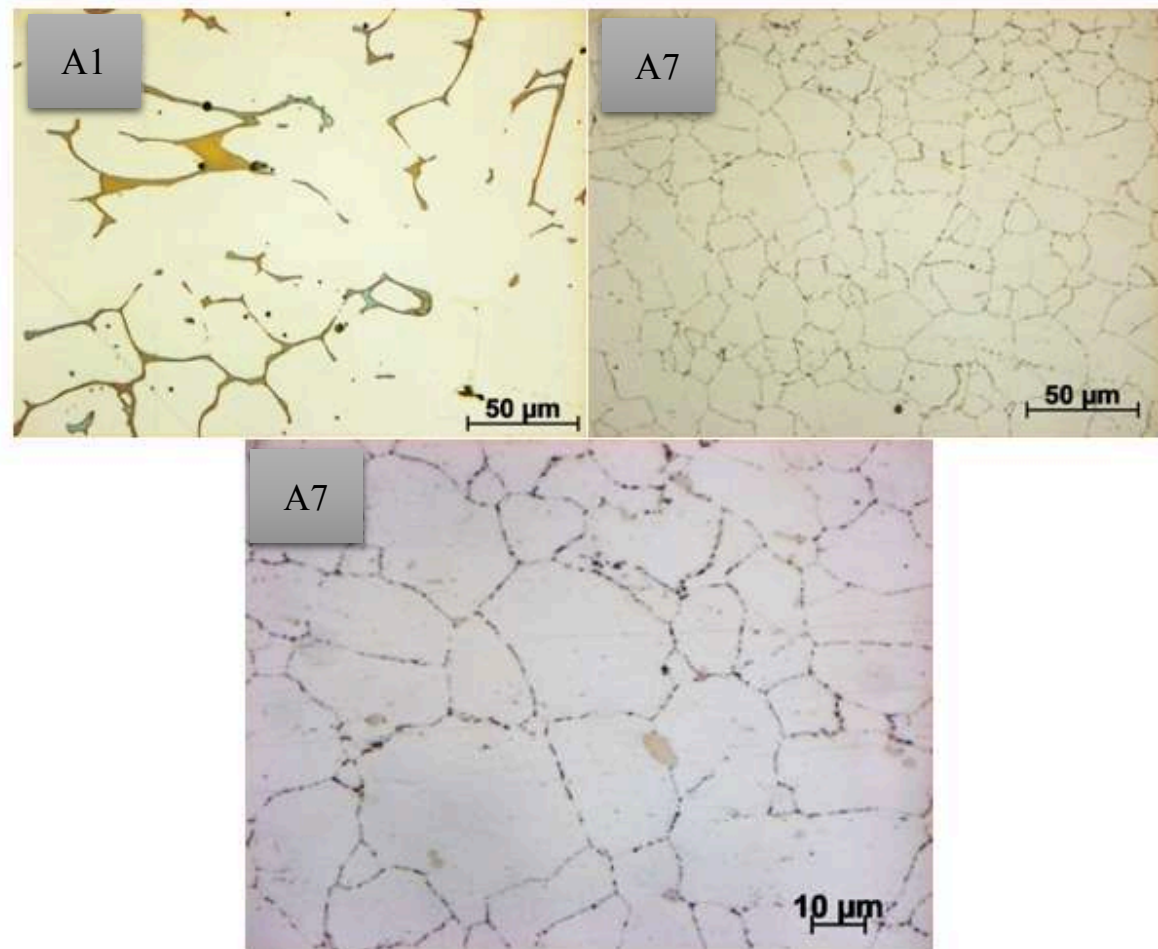


Figura 33: (Metalografia destrutiva) - Esquerda: Amostra (A1) (Vazado) – Fase ferrítica ou ferrite- $\delta$ ; Direita e Central: Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (7) Objetiva a 100X.

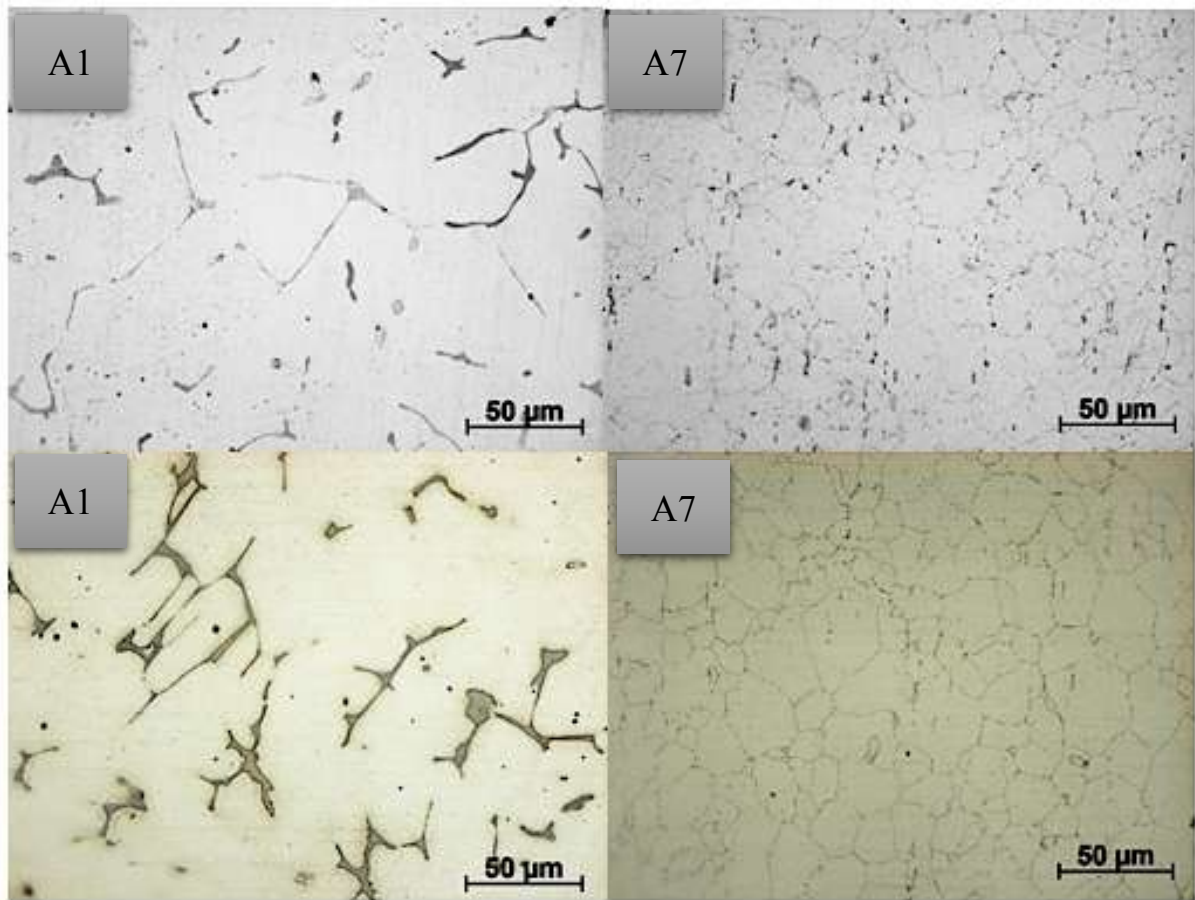


Figura 34: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfica corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica executada diretamente sobre a superfície preparada ) - Amostra (A1) (Vazado) – Fase ferrítica ou ferrite- $\delta$  e fase rica em nióbio; Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X.

Verifica-se através das imagens microestruturais que em ambos os processos metalográficos, na amostra A1 a ferrite- $\delta$  sobressai com um tom azulado/alaranjado estando esta variação de cor relacionada com a área superficial da fase em função do tempo de contraste, para além disso verifica-se muito subtilmente a presença de um eutectóide rico em nióbio perceptível com tons mais claros na execução das réplicas, figura 34 superior. Relativamente à amostra A7 verificou-se uma revelação primária e mais intensa da fase com forma circular e cor alaranjada presente na fronteira de grão que corresponde aos possíveis carbonetos de nióbio, seguido de possibilidade da existência de carbonetos de crómio mais finos que em algumas zonas das fronteiras de grão não foram removidos, podendo ser confirmado a presença dos possíveis carbonetos pela imagem da objetiva a 100X, figura 33.

b) Persulfato de amônio:

O persulfato de amônio é um composto químico com a capacidade de revelar essencialmente os carbonetos presentes nas microestruturas dos aços inoxidáveis austeníticos [90, 91, 92, 94], ou seja, para as condições de 6V durante 10s ou 20s de ataque eletrolítico os possíveis carbonetos presentes adotam uma cor acastanhada escura.

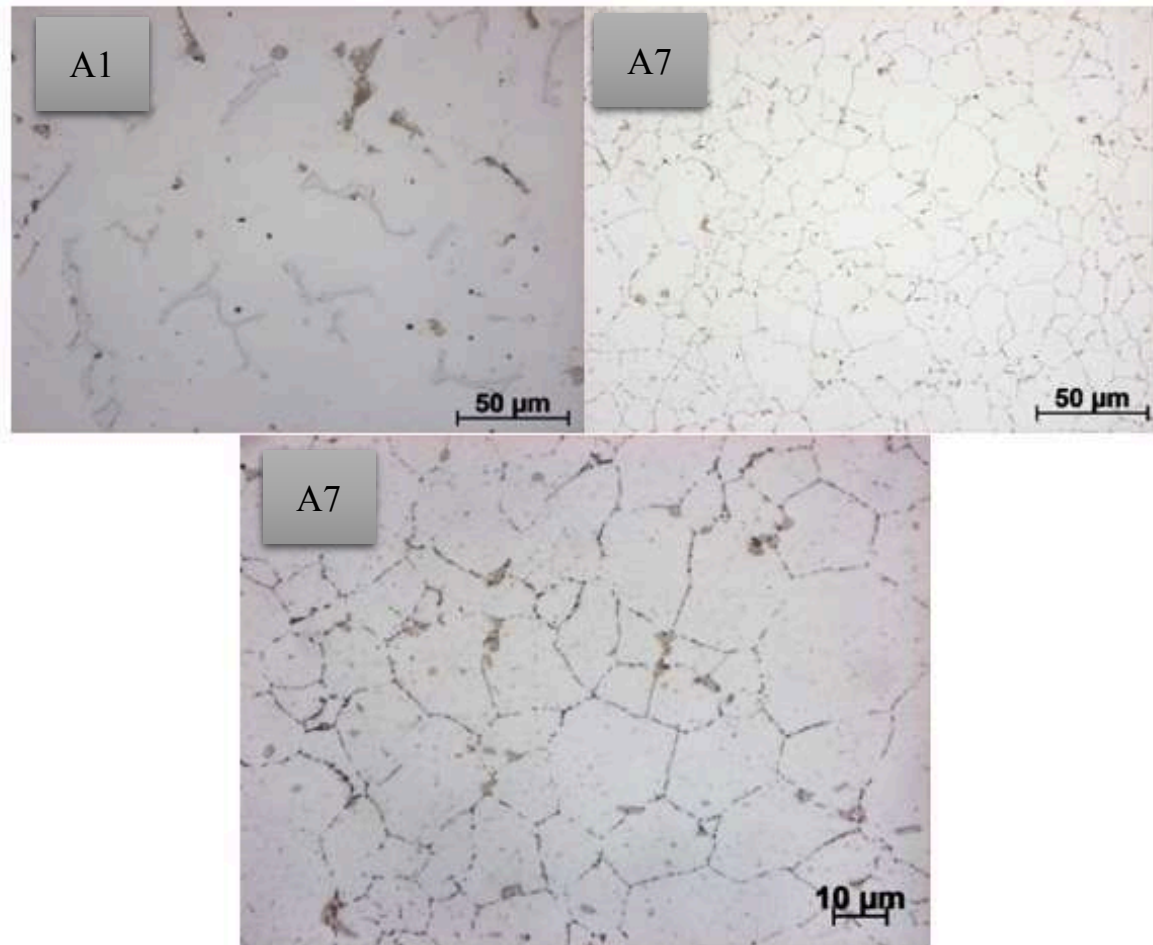


Figura 35: (Metalografia destrutiva) - Esquerda: Amostra (A1) – Fase ferrítica com tom azul claro e fase eutectóide rica em nióbio; Direita e Central: Amostra (A7) – Fronteiras de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X.

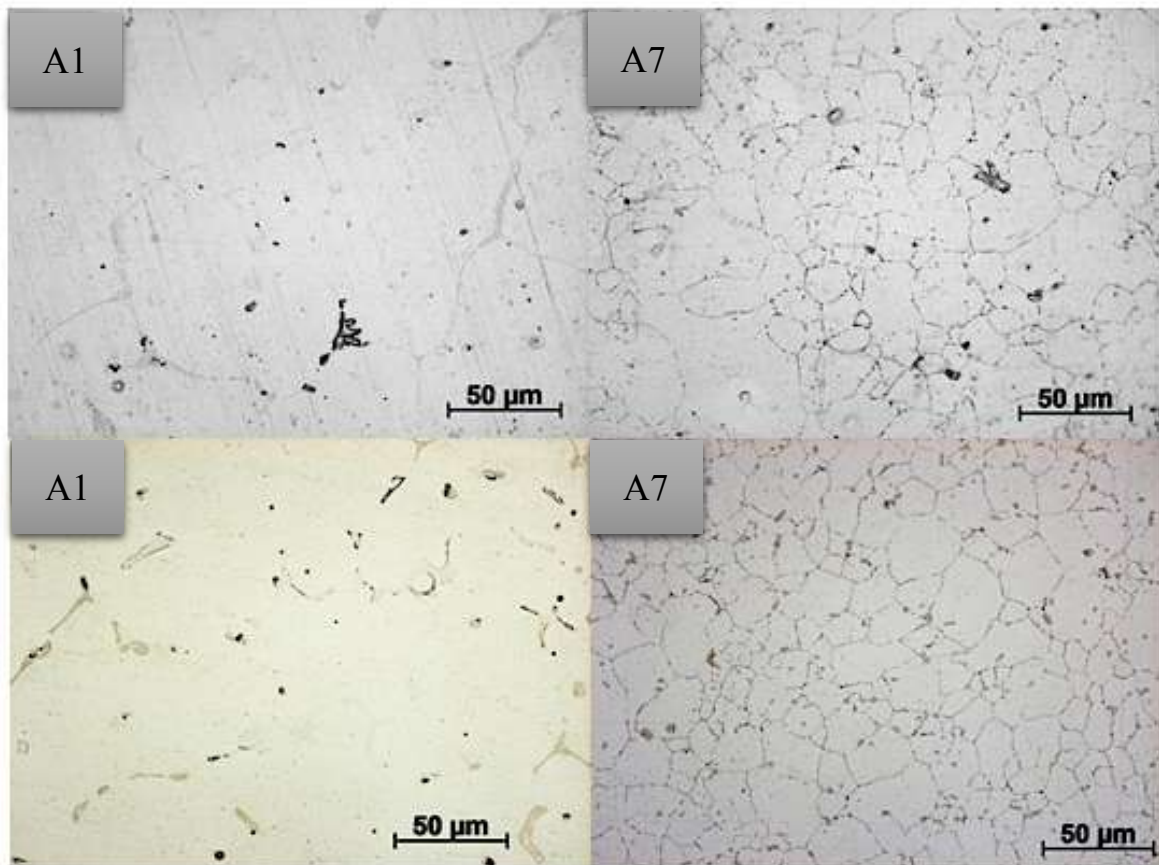


Figura 36: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfica corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada) - Amostra (A1) (Vazado) – Fase ferrítica ou ferrite- $\delta$  e fase metálica do nióbio; Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (7) Objetiva a 100X.

Relativamente à amostra obtida pelo processo de vazamento e à semelhança do hidróxido de sódio a fase ferrítica é revelada adquirindo um tom azul claro, no entanto apresenta a vantagem de revelar de um modo mais intenso uma segunda fase com uma cor acastanhada que correspondem a uma fase eutectóide rica em nióbio. No que diz respeito à amostra forjada os carbonetos presentes nas fronteiras de grão são igualmente bem revelados, figura 35. Referente às réplicas executadas, figura 36 superior, o resultado final acaba por ser bastante semelhante à do hidróxido de sódio e ao processo metalográfico destrutivo executado em laboratório.

c) Ac. crômico:

O ácido crômico é muito usado no ataque de aços inoxidáveis austeníticos devido à sua boa eficiência sobre a austenite [90, 91, 93 e 94].

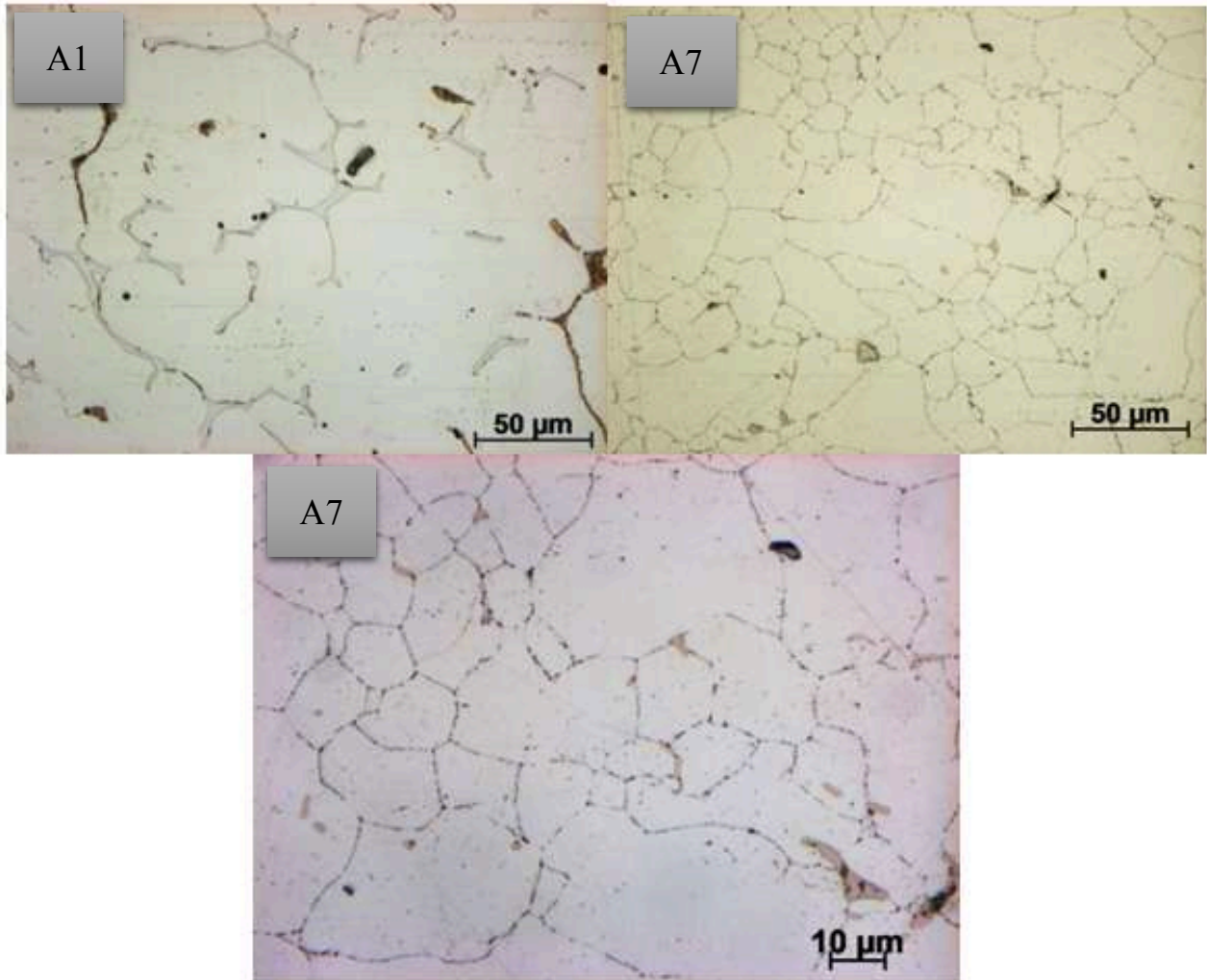


Figura 37: (Metalografia destrutiva) - Fase com tons de azul claro que corresponde à ferrite- $\delta$  e pequenos precipitados com uma cor mais escura junto da mesma e em fase eutectóide rica em nióbio; Amostra (A7) – Fronteiras de grão e carbonetos de nióbio bem definidos; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X.

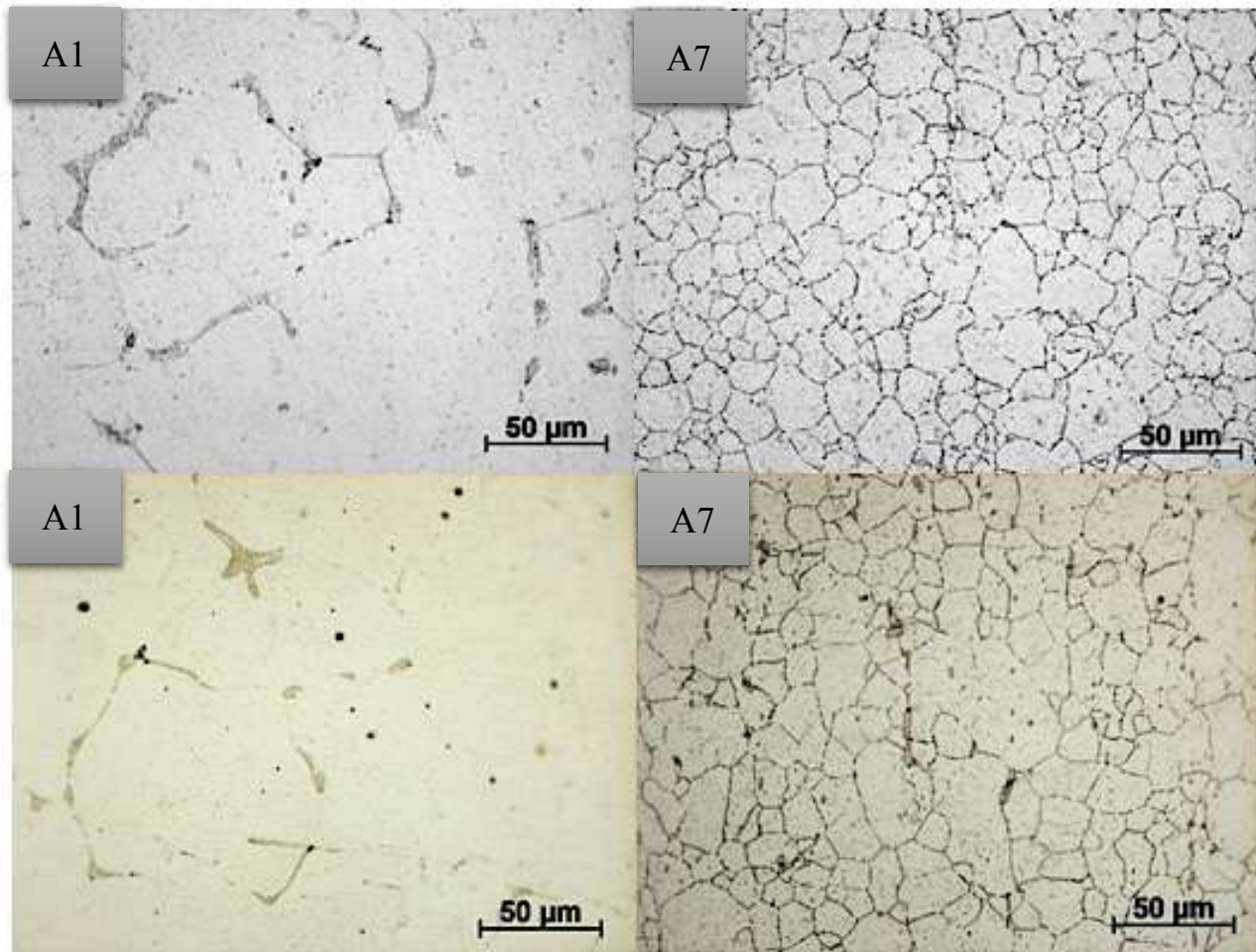


Figura 38: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfica corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada) - Amostra (A1) (Vazado) – Fase metálica do nióbio; Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (7) Objetiva a 100X.

À semelhança do hidróxido de sódio a fase delta é revelada completamente em tons azu-  
lados, tendo a particularidade de contrastar facilmente a fase eutectóide existente.

Relativamente à liga forjada os carbonetos na fronteira de grão são igualmente bem reve-  
lados tanto para o processo destrutivo com o ensaio das réplicas, acompanhado da exce-  
lente particularidade de não serem totalmente removidos durante o processo de contraste,  
espetáveis nas imagens de objetiva a 100X, presentes na figura 37, não descorando uma  
maior suscetibilidade de remoção ou dissolução por comparação com o hidróxido de só-  
dio. No processo de obtenção de imagem que diz respeito às réplicas na amostra vazada  
A1, o contraste executado com crômico acaba por apenas revelar a fase eutectóide rica  
em nióbio, figura 38 superior.

d) Ac. oxálico:

O ácido oxálico ou ácido etanodióico é bastante popular no contraste eletrolítico das ligas em aço inoxidável austenítico devido à sua seletividade e eficiência no ataque da estrutura austenítica, que segundo a literatura para uma tensão de 6V durante 15 a 30s os carbonetos são revelados e para 45 a 60s aparecem as fronteiras de grão, sendo, no entanto, a fase  $\sigma$  a aparecer em primeiro lugar ao fim de 6s. Este tipo de contraste dissolve parcialmente os carbonetos, a fase  $\sigma$  é atacada fortemente, a fase austenítica moderadamente e a ferrite não é atacada. No entanto é de referir que em parte todos estes fenómenos foram verificados à exceção de que a delta ferrite foi revelada na ligada vazada, para este caso ao contrário do que referido na literatura [90, 91, 94 e 98].

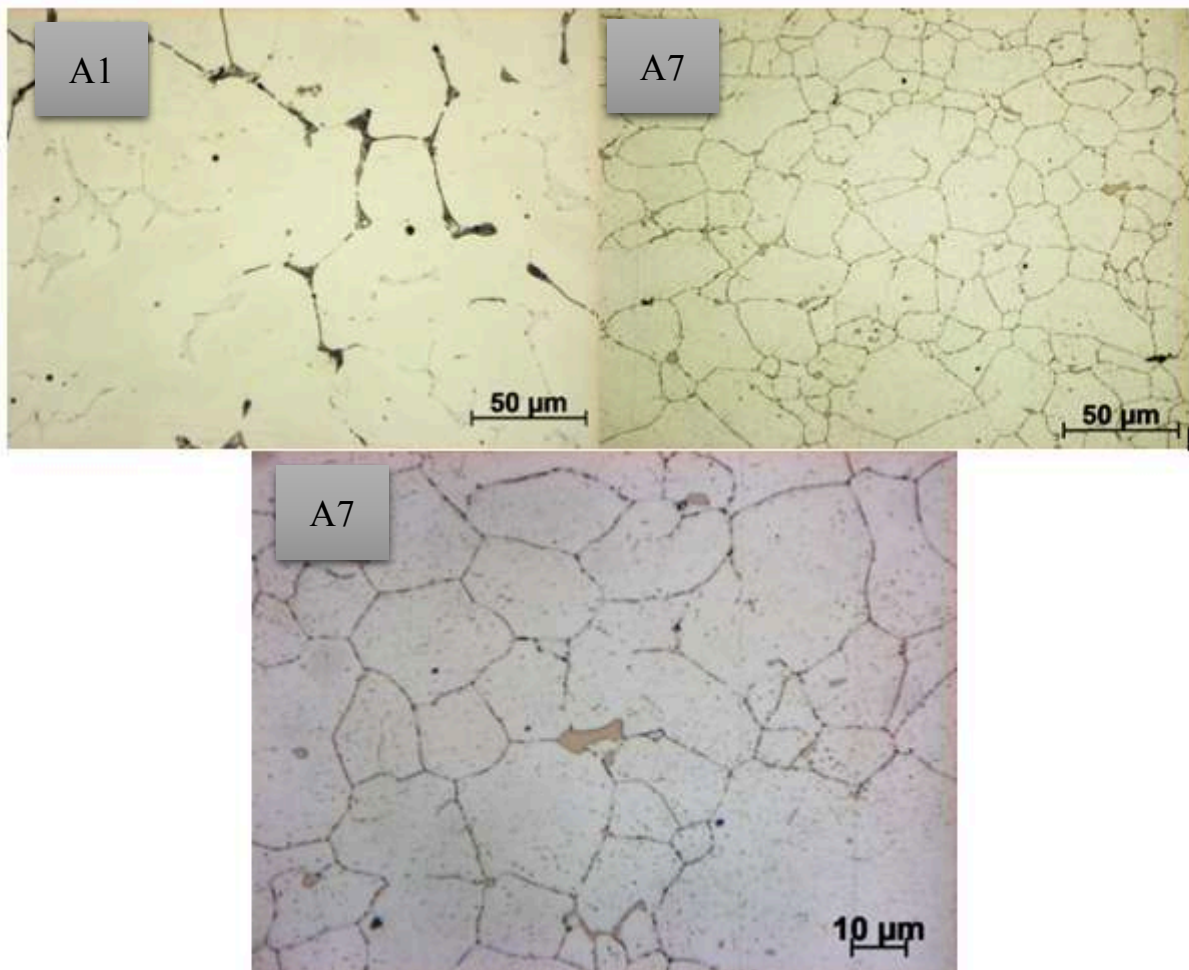


Figura 39: (Metalografia destrutiva) - Amostra (A1) – Fase delta com tons de azul acompanhada de pequenos precipitados junto da mesma e uma fase eutectóide rica em nióbio; Amostra (A7) – Carbonetos na fronteira de grão e pequenas precipitações no meio da austenite; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X.

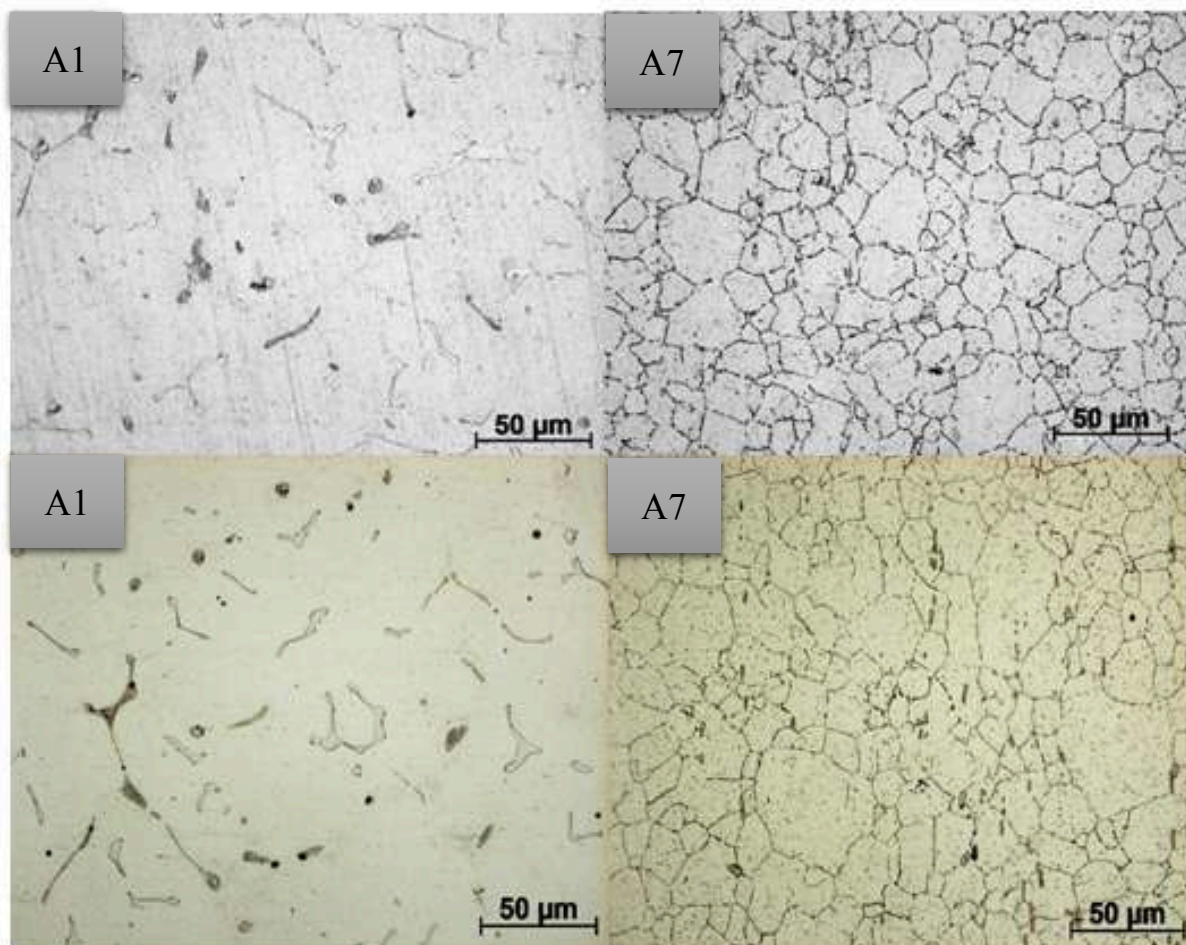


Figura 40: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfica corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada) - Amostra (A1) (Vazado) – Ferrite- $\delta$  e fase metálica do nióbio; Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X.

De um modo geral, neste grupo de contrastantes eletrolíticos as semelhanças entre eles são bastante significativas no que diz respeito à intensidade de contraste e elementos constituintes que revela, no entanto, a principal diferença e de bastante importância, concentra-se na remoção dos carbonetos presentes nas fronteiras de grão, ou seja, tendo em conta a análise feita acompanhada pelas respetivas imagens microestruturais é fácil verificar que o hidróxido de sódio e o persulfato de sódio de entre estes 4 anteriormente mencionados é o que apresenta uma maior garantia na retenção dos carbonetos e da fase ferrítica durante o processo de ataque em laboratório, podendo estas considerações sofrerem alterações em ambiente de obra e em função do nível de suscetibilidade da liga a tratar,

podendo até acontecer em alguns casos contrastantes como o hidróxido de sódio e o persulfato de amônia não terem a capacidade de contrastar as ligas em estudo, deste modo e em prol da versatilidade apresentada pelo ácido etanodioico, visível nas figuras 39 e 40, foi o contrastante escolhido para a execução do meu trabalho.

e) Ac. nítrico:

O ácido nítrico é geralmente usado para os aços inoxidáveis austeníticos, no entanto as suas aplicações são um pouco limitadas para casos onde o nível de envelhecimento é um pouco mais avançado devido à possível remoção de diferentes fases presentes na liga [90, 91 e 94].

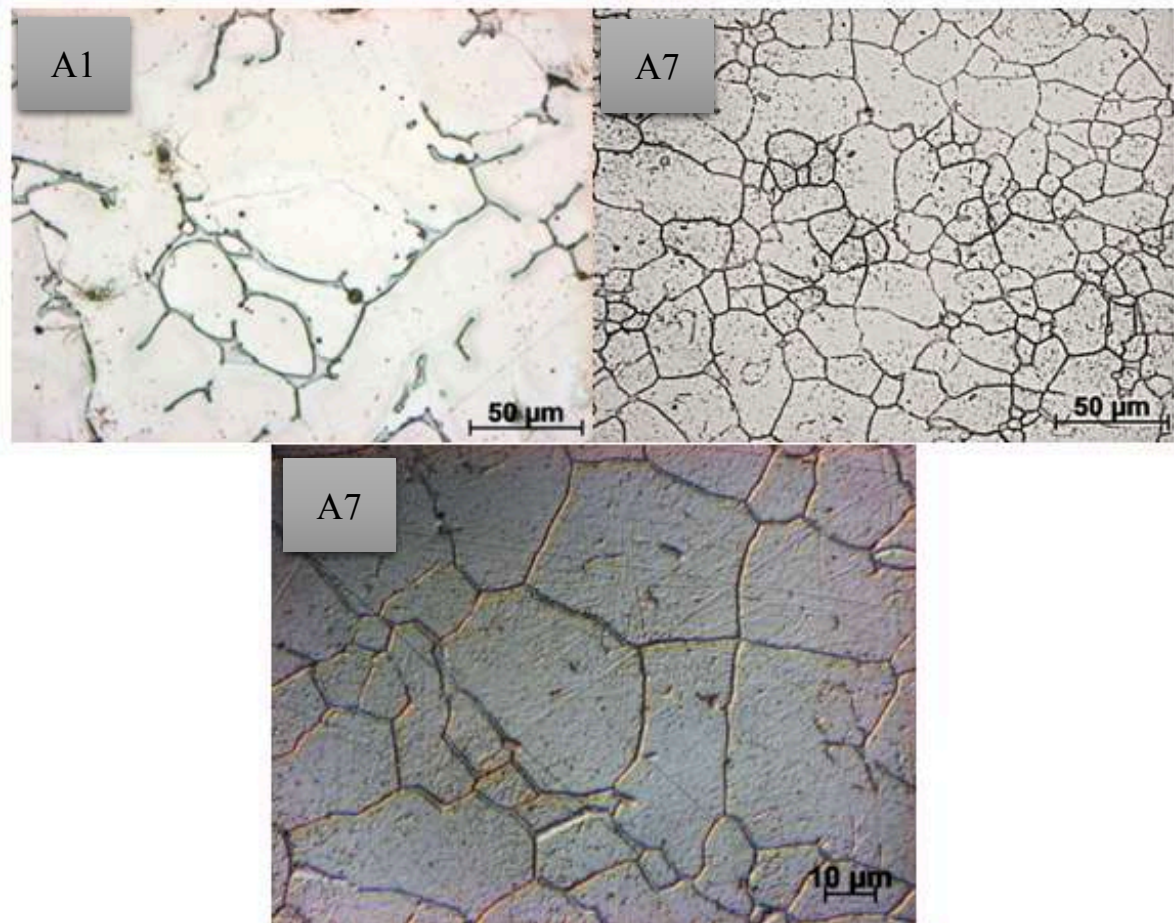


Figura 41: (Metalografia destrutiva) - Amostra (A1) – Fase delta em tons azulados acompanhada de pequenas precipitações de carbonetos no grão da austenite; Amostra (A7) – Fronteiras de grão bem definidas com uma profundidade de ataque considerável; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X DIC.

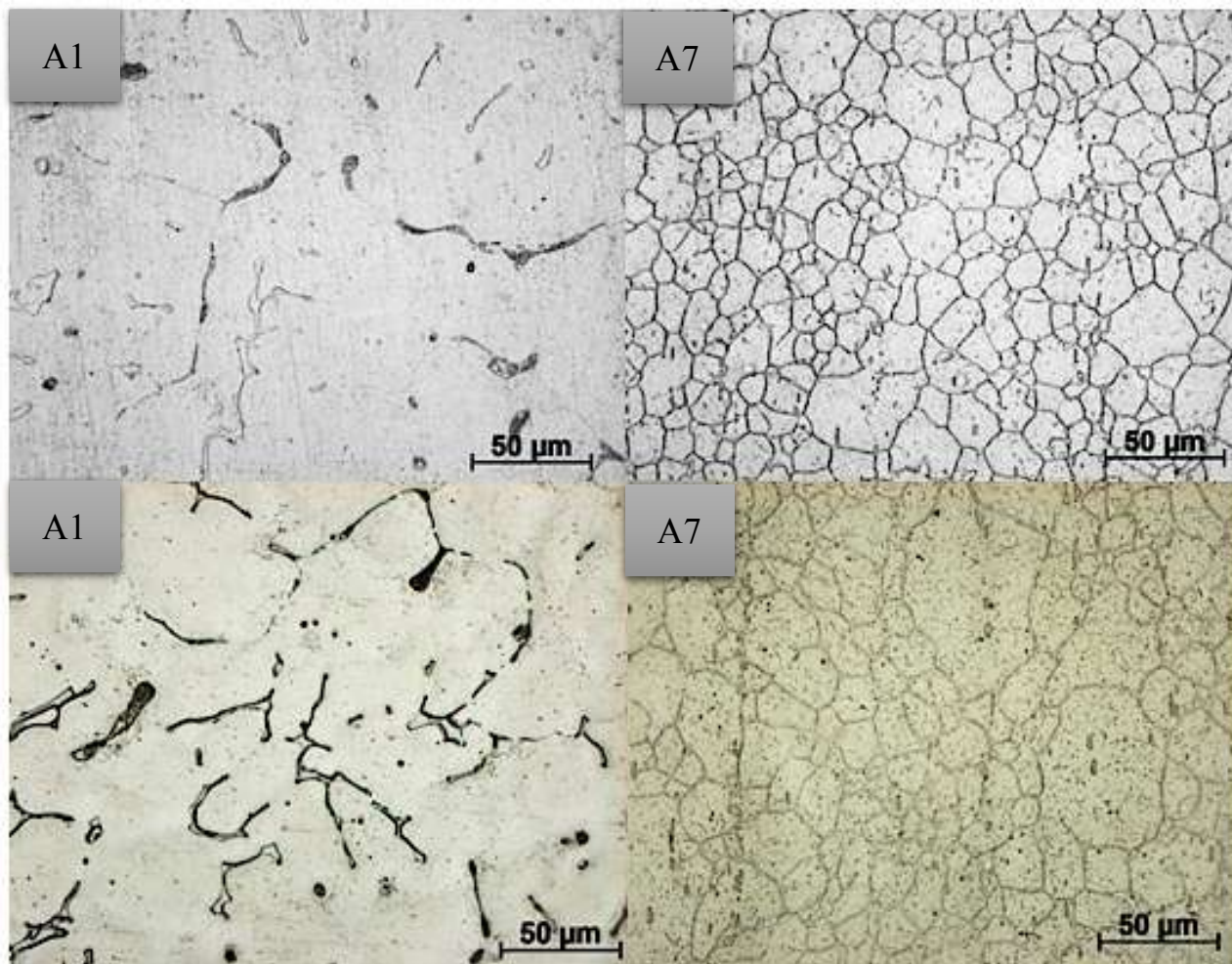


Figura 42: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfica corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada ) - Amostra (A1) (Vazado) – Ferrite- $\delta$  e fase metálica do nióbio; Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X.

No contraste executado com a solução de ácido nítrico, verificou-se um elevado poder de ataque genérico, na amostra A1 os precipitados existentes junto da fase ferrítica foram completamente destacados juntamente com alguma dessa fase. Relativamente à amostra forjada verificou-se o destacamento do total dos carbonetos presentes na fronteira de grão, visível na imagem sob contraste interferencial com a objetiva de 100X, figura 41. Relativamente ao processo de execução de réplicas as impressões microestruturais obtidas são bastante satisfatórias no ponto de vista de revelarem facilmente todas as fases presentes na liga uma vez que se trata de uma análise topográfica em termos da observação do acetado resultante, ou seja, as imagens recolhidas diretamente da mesma zona de preparação apresentam a mesma problemática da execução metalográfica destrutiva em laboratório, figura 42 superior.

Ataques por imersão:

a) Glyceregia:

Este contrastante é bastante popular na revelação de varias séries de aços inox, no entanto é bastante usual para revelar a fase  $\sigma$ , os contornos de grão e por sua vez potenciais carbonetos, podendo, no entanto, apresentar algumas complicações para ligas com um estágio mais evoluído de envelhecimento, no que diz respeito à saturação do contraste [91, 94 e 97]

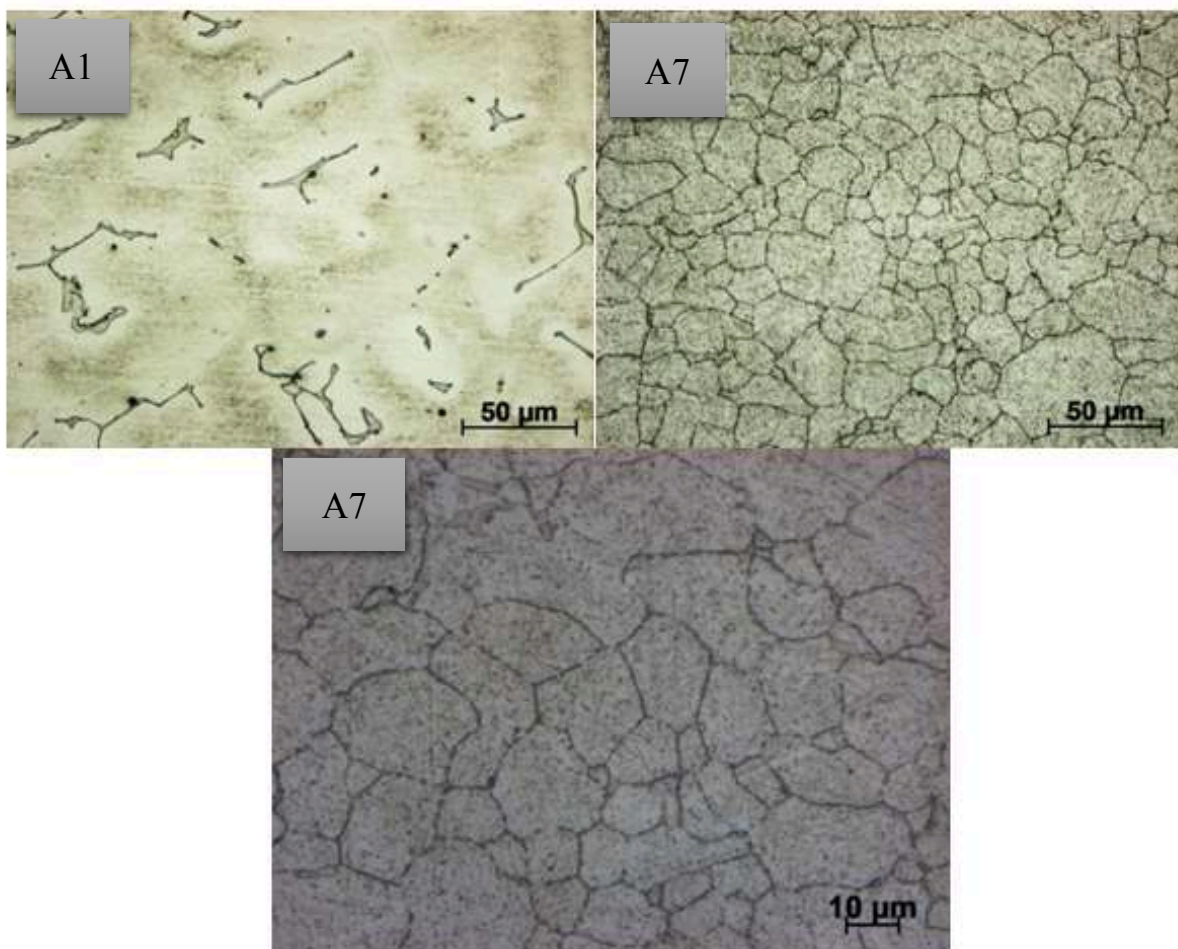


Figura 43: (Metalografia destrutiva) - Amostra (A1), fase delta em tons de azul. Amostra (A7), fronteira de grão e carbonetos bem definidos com muito pouca profundidade de ataque; Resolução = (A7) Objetiva a 50X; (A1, A7) Objetiva a 100X.

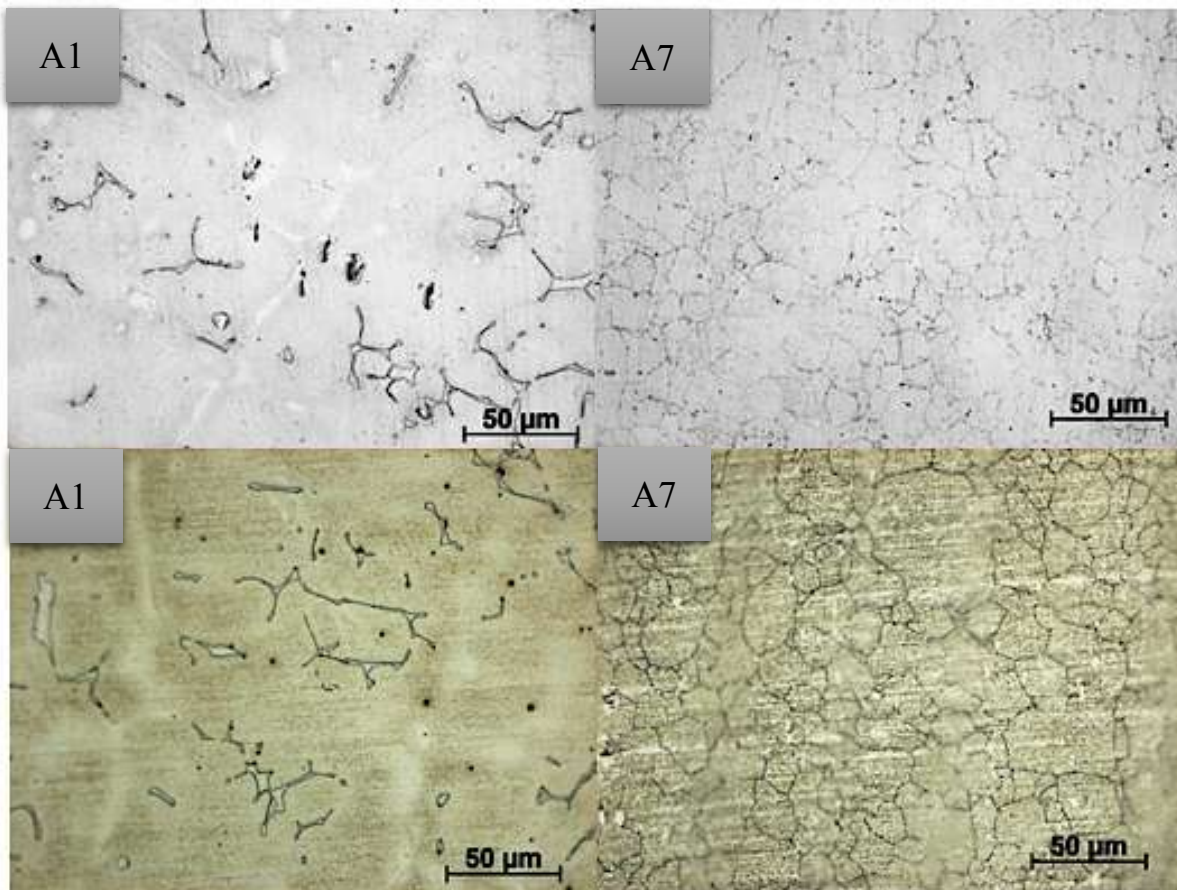


Figura 44: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfica corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada ) - Amostra (A1) (Vazado) – Ferrite- $\delta$  e fase eutectóide rica em nióbio; Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X.

Verificou-se durante o processo de contraste a exigência de um ajuste temporal mediante o tipo de amostra e tipo de contraste seletivo que se deseja, usando-se respetivamente 1,6 min para A1 e 3 min para a amostra A7.

No cômputo global o resultado final da contrastação é bastante satisfatório e adequado às exigências neste tipo de aplicação, ou seja, conseguimos destacar facilmente a fase ferrítica na amostra vazada com um tom bem distintivo de toda a matriz, apenas com a ausência de alguns carbonetos em redor da mesma bem como da fase eutectóide. Relativamente à amostra forjada verificamos uma boa definição da fronteira de grão, sem o destacamento dos carbonetos nela presente, devido à ataque relativamente suave e bastante seletivo, figura 43. No entanto no processo de execução de réplicas verificou-se uma eficácia maior no que diz respeito à revelação de todas as fases presentes neste tipo de liga, mais concretamente ao nível da fase eutectóide com um tom mais claro que a matriz e a fase delta, e apresentando um menor mascaramento do grão austenítico por sub contraste, figura 44

superior, isto referente à análise em microscopia ótica do acetato resultante. Relativamente à interpretação direta da superfície as consequências e resultados obtidos são bastante semelhantes à da metalografia destrutiva, figura 43 e 44 inferior.

b) Ac. Marble's

Contrastante usado essencialmente nas ligas de aço inoxidável austenítico para atacar a fase  $\sigma$  [90, 91 e 94].

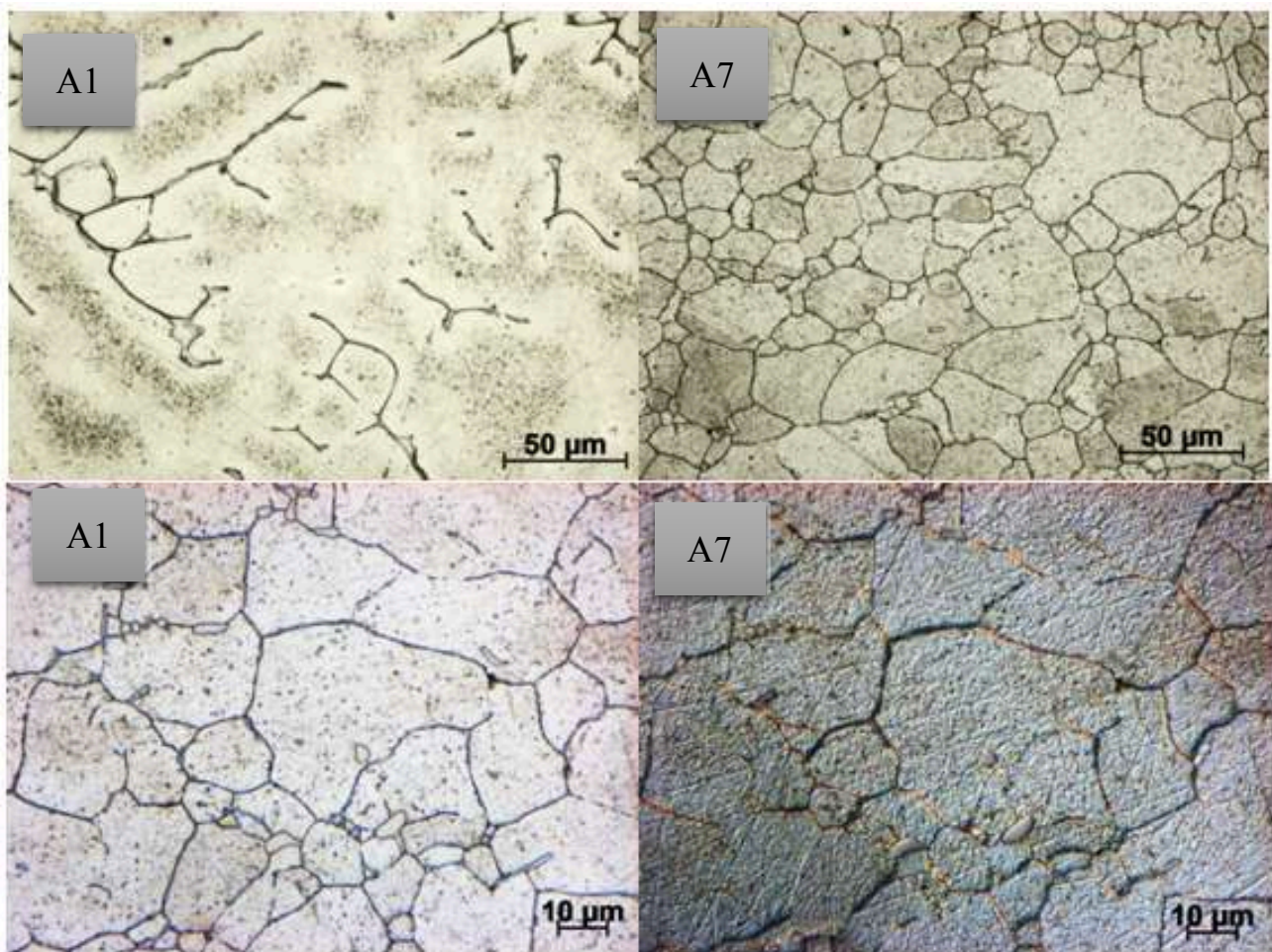


Figura 45: Amostra (A1) Fase ferrítica escurecida; Amostra (A7) Fronteiras de grão e carbonetos com alguma profundidade de ataque; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X e 100X IC.

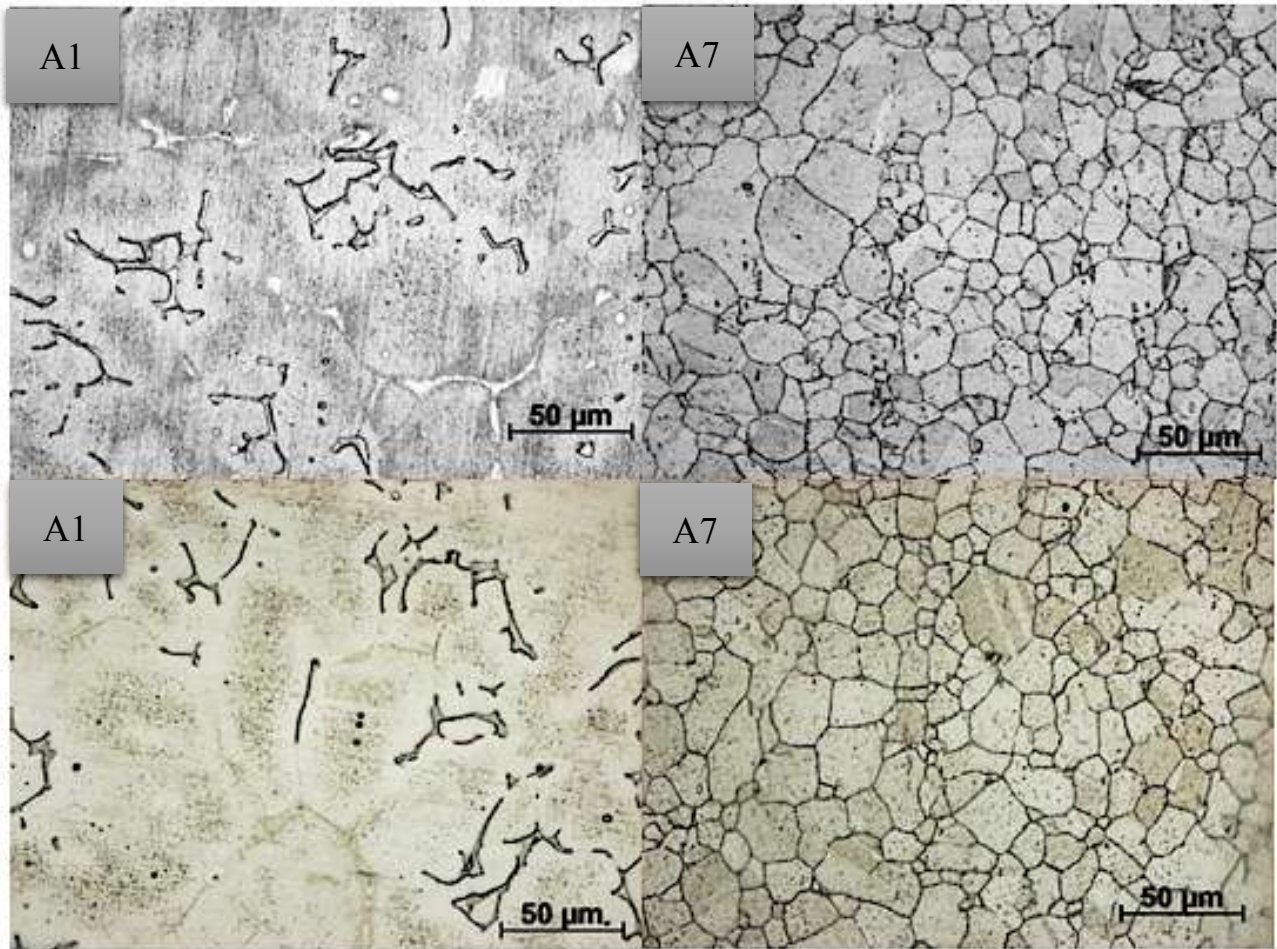


Figura 46: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfica corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada) - Amostra (A1) (Vazado) – Ferrite- $\delta$  e fase eutectóide rica em nióbio; Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X.

De entre todos os contrastantes usados por imersão este foi o mais intuitivo e com resultados bastante satisfatórios para os parâmetros de execução relatados na literatura.

Na amostra A1 a revelação da fase delta ferrítica é conseguida rapidamente, no entanto apresenta uma elevada profundidade de ataque e não promove a revelação fase eutectóide. Relativamente à situação de forjamento as fronteiras de grão estão bem destacadas, contudo livres da presença de carbonetos mais finos, sendo bastante notório na imagem de objetiva a 100X com e sem sob contraste interferencial, figura 45. Em paralelismo com o processo de execução de réplicas, o contraste tanto na amostra vazada como forjada apresentou melhores características do que a execução laboratorial, uma vez que possibilitou a revelação de todas as fases presentes neste tipo de liga em termos topográficos, figura 46

superior. Relativamente à análise direta da superfície executada nas réplicas o resultado e as problemáticas são as mesmas, figura 46 inferior.

c) Ac. Kalling's No.2:

De um modo geral e segundo a literatura, este tipo de contrastante ataca fortemente a ferrite e levemente a austenite, no entanto não existe qualquer tipo de ataque no que diz respeito aos carbonetos, no entanto, apresentar algumas complicações para ligas com um estágio mais evoluído de envelhecimento, no que diz respeito à saturação do contraste [90, 91 e 94].

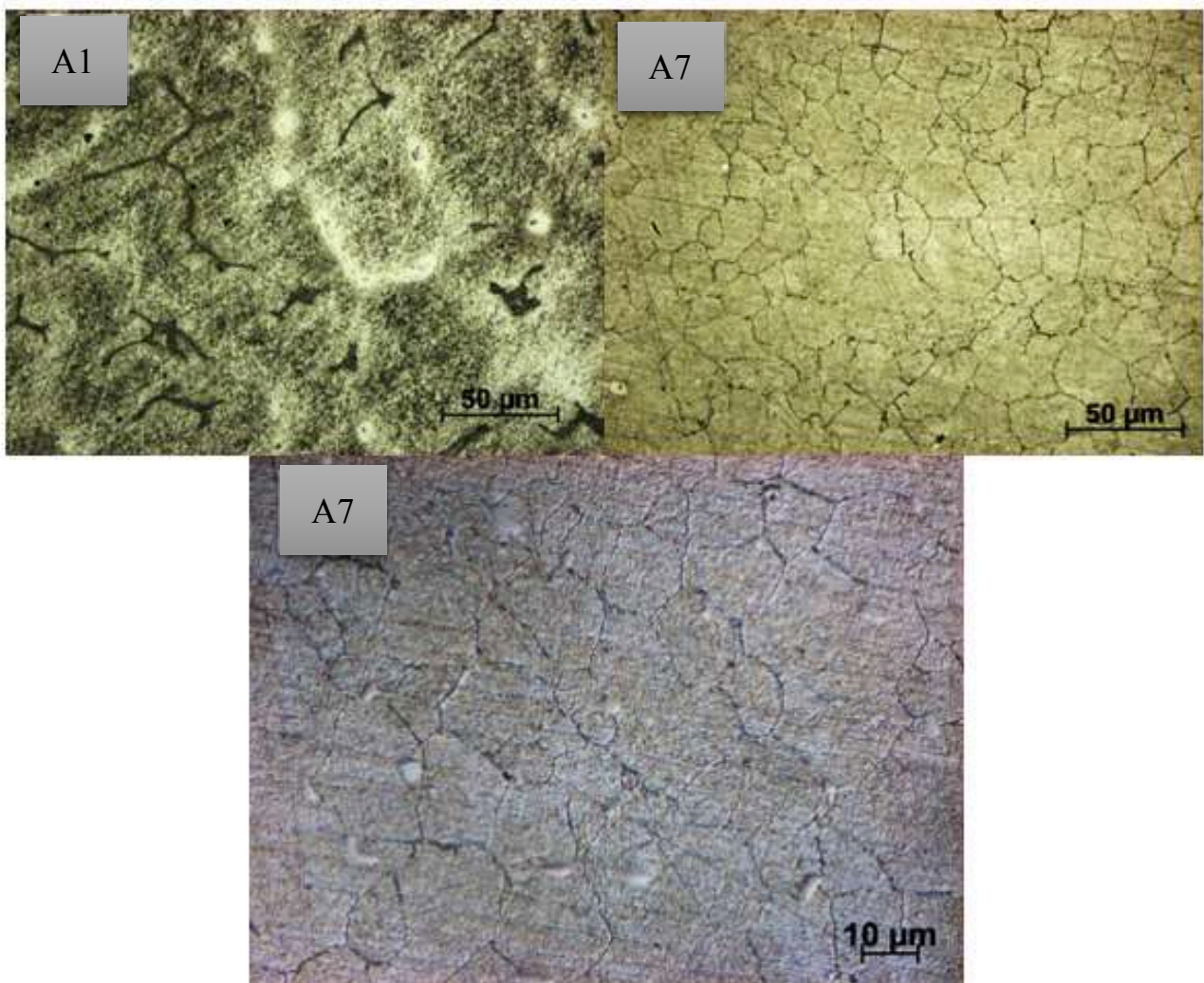


Figura 47: (Metalografia destrutiva) - Amostra (A1), fase delta com um tom mais escuro, tendo em sua volta um sub contraste mais forte do que no caso do Villela's; Amostra (A7), fronteiras de grão suavemente reveladas, com pouca ou nenhuma profundidade de ataque  
Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X IC.

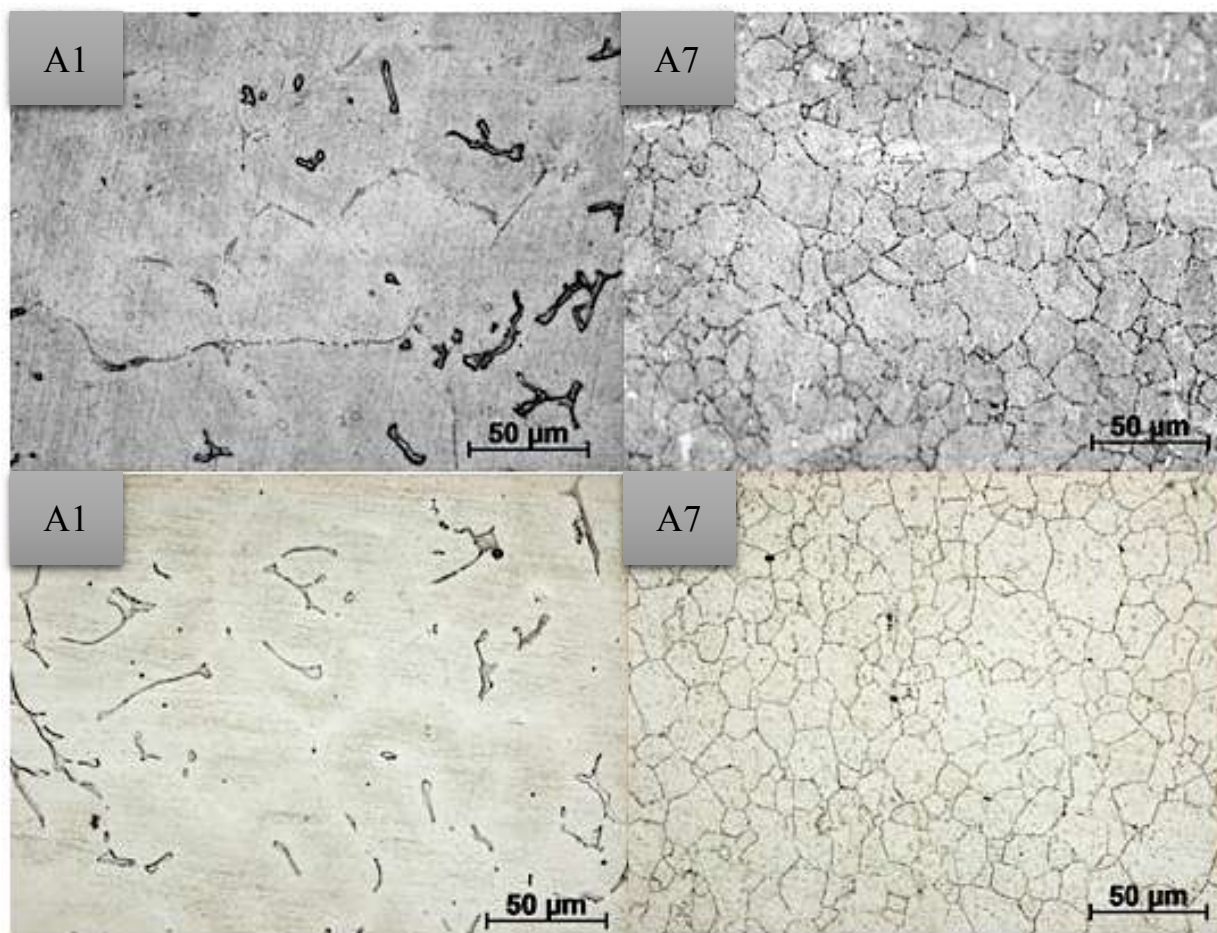


Figura 48: (Figuras microestruturais superiores correspondem às imagens recolhidas dos acetatos obtidos da execução das réplicas, nas figuras inferiores o procedimento de preparação metalográfica corresponde ao das réplicas no entanto a recolha de imagem foi feita recorrendo à microscopia ótica direta da superfície preparada) - Amostra (A1) (Vazado) – Ferrite- $\delta$  e fase eutectóide rica em nióbio; Direita e Central: Amostra (A7) (Forjado) - Fronteira de grão bem definidas e carbonetos de nióbio; Resolução = (A1, A7) Objetiva a 50X; (A7) Objetiva a 100X.

No processo de contrastação verificou-se um poder bastante elevado de contraste para este tipo de ligas, uma vez que a imersão foi feita apenas durante 10s para ambas as amostras.

O contraste final é eficaz na revelação nas fases enunciadas pela literatura, contudo a definição das mesmas é muito baixa para o nosso sistema, isto porque este reagente é considerado um reagente de cor, ou seja, o mecanismo de formação desta camada é devido a reação entre a amostra e o reagente estando esta dependente das condições do reagente e da orientação cristalográfica da fase em específico, ou seja, a camada de óxido formada e a espessura desta irá causar uma diferença na interferência com a luz incidente causando o contraste de cor [95, 96].

Relativamente à presença de carbonetos é espetável a omissão de alguns deles, sendo que a presença dos mesmos na fronteira de grão é discutível, figura 47 e 48 inferior. No processo de contraste para revelação das réplicas verificou-se uma eficácia superior mais concretamente ao mascaramento das diferentes fases presentes, devido ao efeito topográfico requerido pelo acetato, figura 48 superior. Apresentando, no entanto, um efeito bastante satisfatório na análise direta das superfícies preparadas para as réplicas em comparação com a metalografia destrutiva executada em laboratório, figura 48 inferior.

Em jeito conclusivo no que diz respeito à comparação do processo de contraste eletrolítico e de imersão podemos assegurar que as melhores opções passaram pelo processo eletrolítico essencialmente devido ao controlo de processo bem como da inexistência de possíveis heterogeneidades de contraste, que podem ocorrer no processo de imersão devido às pilhas eletrolíticas que se podem gerar.

#### 6.1.4 Anexo D - (Estudo de correlação dos fenómenos de difusão para estágios de envelhecimento em laboratório):

##### Estudo dos fenómenos de difusão:

##### Difusão atómica:

Conceito de difusão – Difusão atómica é a migração continua a grandes distâncias dos átomos que constituem um sistema sólido, líquido ou gasoso.

Termodinamicamente, a difusão num sistema ocorre no sentido da diminuição da sua energia livre, ou seja, para um sistema a pressão constante, da diminuição da sua energia livre de Gibbs. Deste modo a quantificação desta é bastante importante na prática de tratamentos térmicos e previsão das cinéticas de corrosão.

Assim a 1ª lei de Fick diz que o fluxo  $J$ , de átomos que se difundem numa dada região é proporcional ao gradiente de concentrações nessa região:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Traduzindo-se por uma lei do tipo Arrhenius para o coeficiente de difusão:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q_m}{RT}}$$

Onde:

$D_0$ =fator de frequência  $cm^2/s$

$Q_m$ =energia de ativação  $J/mol$

De acordo com a primeira lei de Fick, um gradiente de concentração conduz a fluxos não nulos, ou seja, isto pode implicar uma variação ao longo do tempo da concentração em cada ponto, o qual não está explícita na equação anterior. Deste modo a 2ª lei de Fick introduz a variável tempo do seguinte modo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Para o caso da determinação do livre percurso médio mediante a equação da 2ª lei de Fick e segundo diferentes condições fronteira, resultou na seguinte equação abaixo.

$$x \approx \sqrt{Dt}$$

Igualando o livre percurso médio ( $x$ ) para dois pares temperatura/tempo, esta equação permite relacionar tempos de equivalência de difusão a diferentes temperaturas para um dado espécie difusivo. Para o efeito, considerou-se a equivalência com uma temperatura de serviço igual a 600 °C. Para a gama de temperaturas de interesse os valores dos factores de frequência e a energia de activação para a difusão do crómio na austenite é  $1,8 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $405 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente, segundo [100].

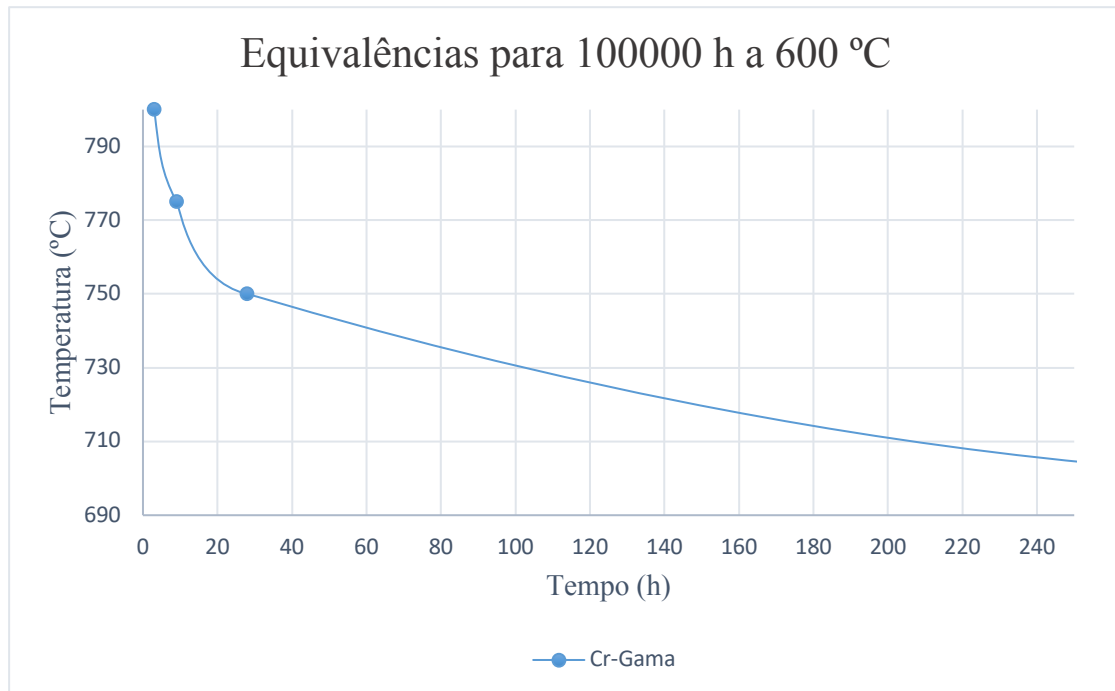
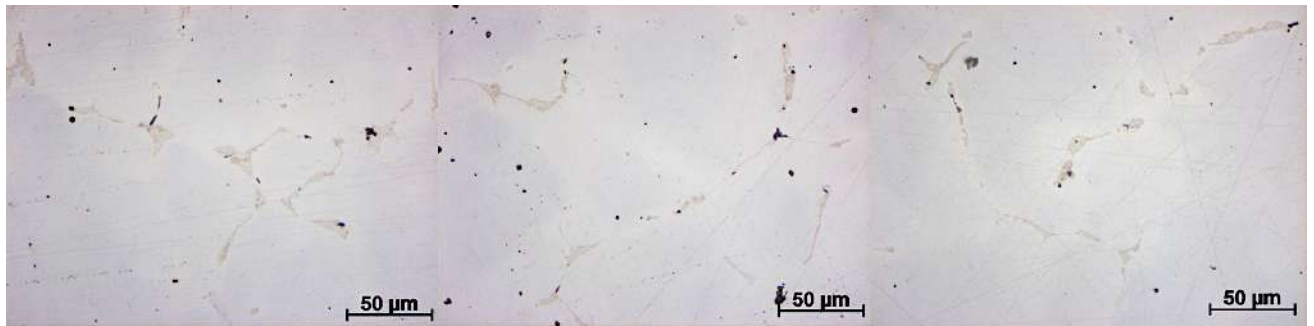


Figura 49: Equivalências temporais e térmicas para um estado de envelhecimento de 100000 horas a 600°C.

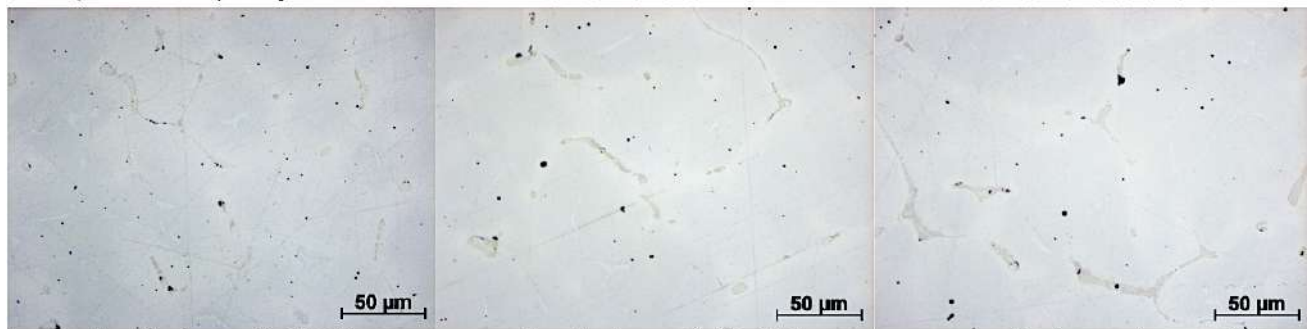
Amostra A1 – Vazadas (Sem contraste/Oxálico 6V 10s):



A1 (Sem contraste) – Objetiva 50X 0 h

Envelhecimento de 1B 5h

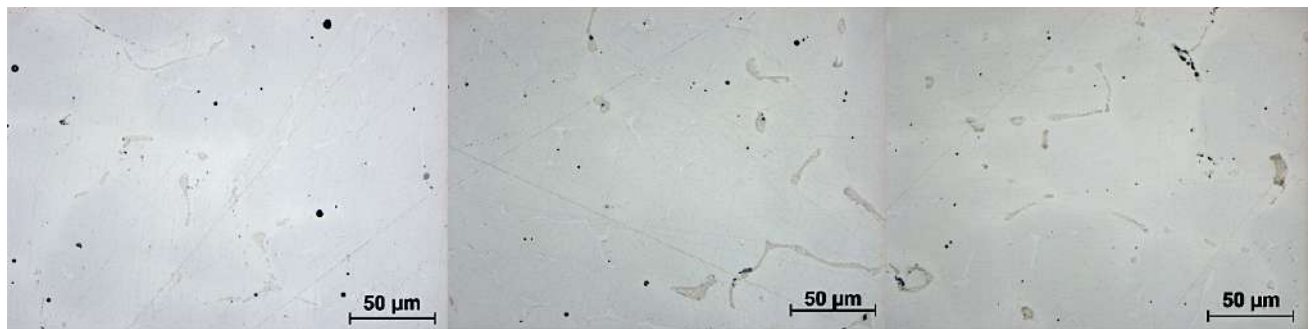
Envelhecimento de 2/1C 28h



Envelhecimento de 1C 79 h

Envelhecimento de 1D 100 h

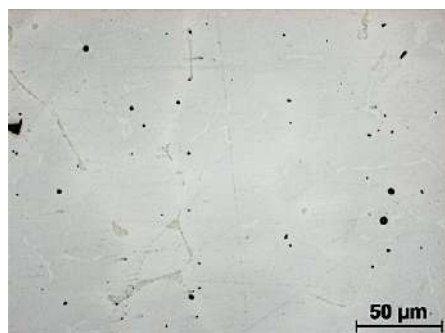
Envelhecimento de 1E 128 h



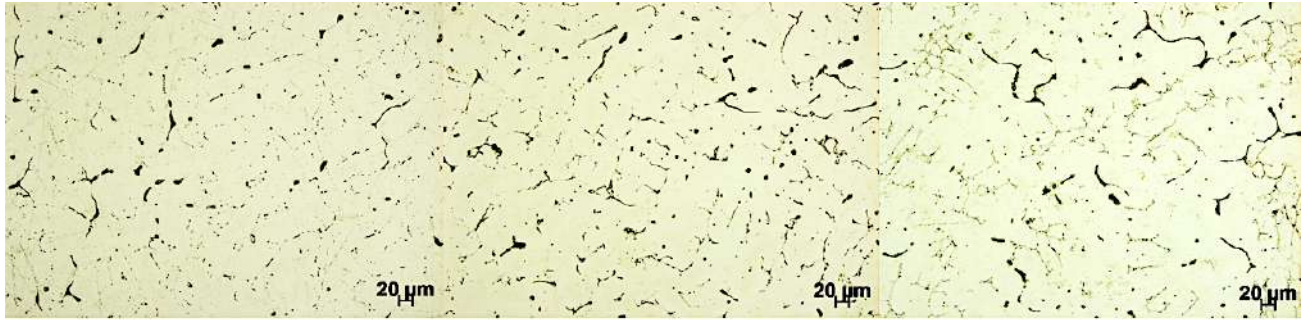
Envelhecimento de 1F 196 h

Envelhecimento de 1G 296 h

Envelhecimento de 1H 500 h



Envelhecimento de 1I 1000 h



A1 (Oxálico) - Objetiva 20X 0 h

Envelhecimento de 1B 5 h

Envelhecimento de 2/1C 28 h



Envelhecimento de 1C 79 h

Envelhecimento de 1D 100 h

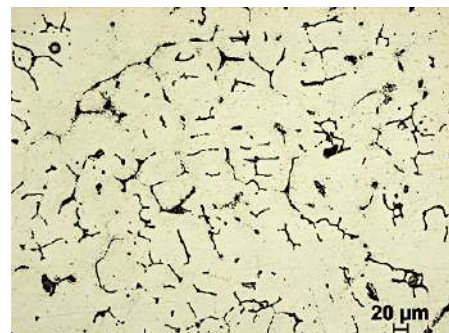
Envelhecimento de 1E 128 h



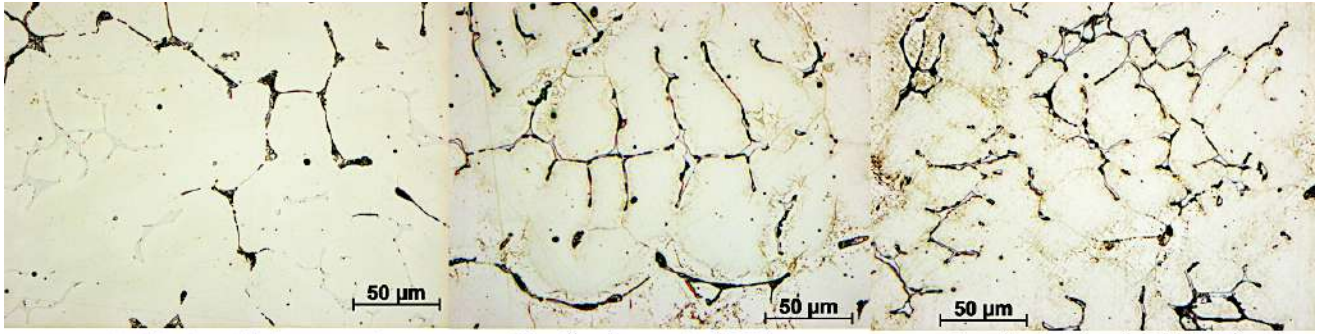
Envelhecimento de 1F 196 h

Envelhecimento de 1G 296 h

Envelhecimento de 1H 500 h



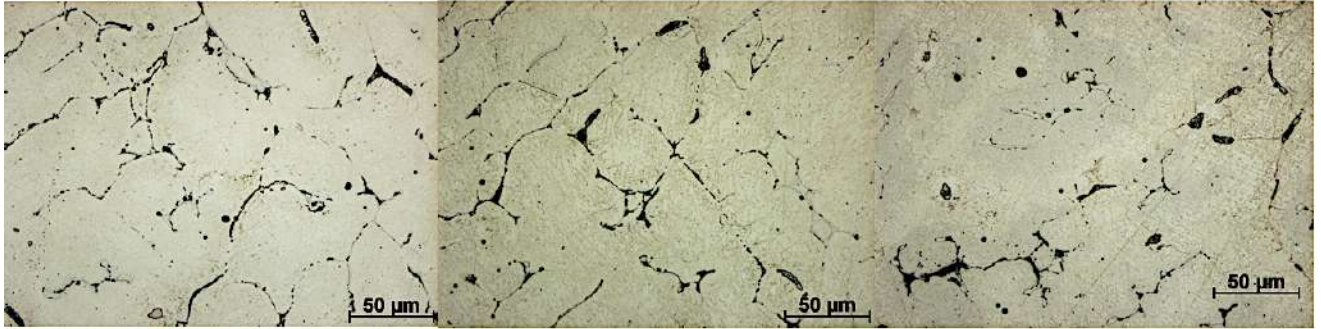
Envelhecimento de 1I 1000 h



A1 (Oxálico) – Objetiva 50X 0 h

Envelhecimento de 1B 5 h

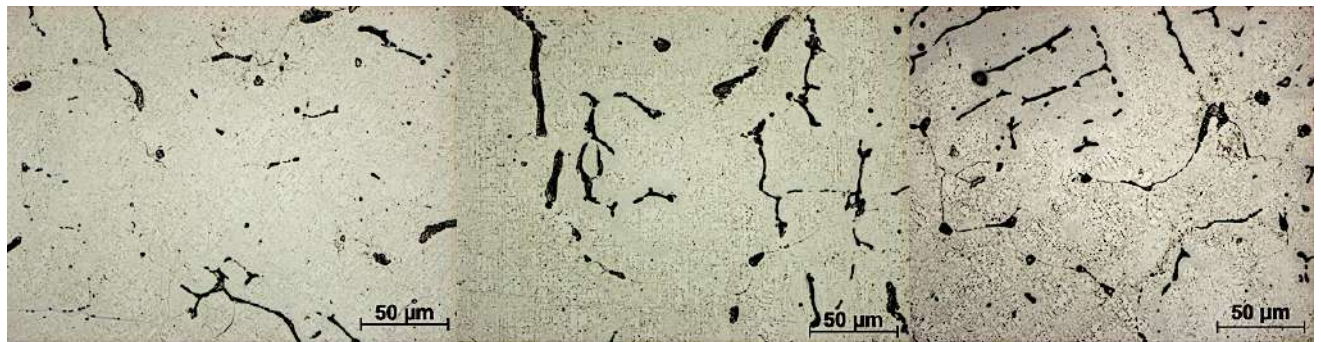
Envelhecimento de 2/1C 28 h



Envelhecimento de 1C 79 h

Envelhecimento de 1D 100 h

Envelhecimento de 1E 128 h



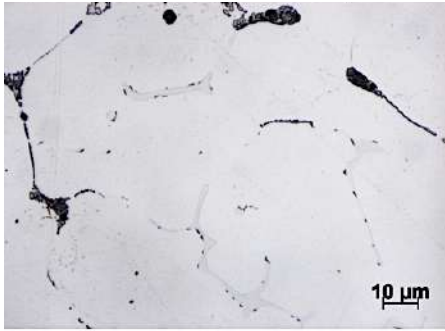
Envelhecimento de 1F 196 h

Envelhecimento de 1G 296 h

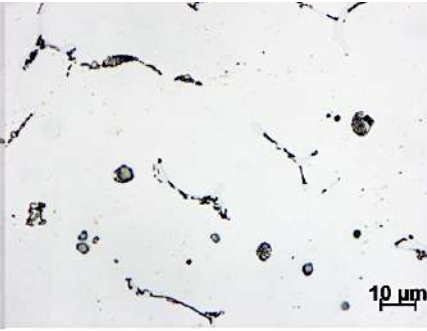
Envelhecimento de 1H 500 h



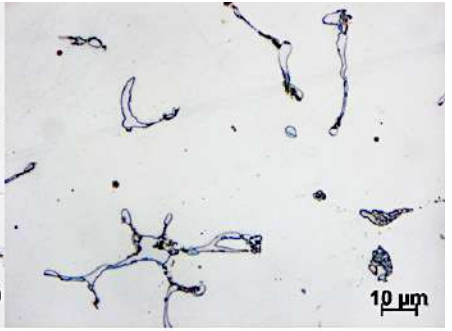
Envelhecimento de 1I 1000 h



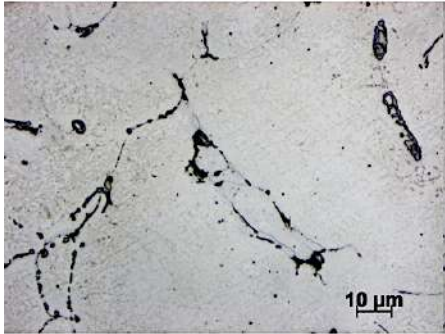
A1 (Oxálico) - Objetiva 100X 0 h



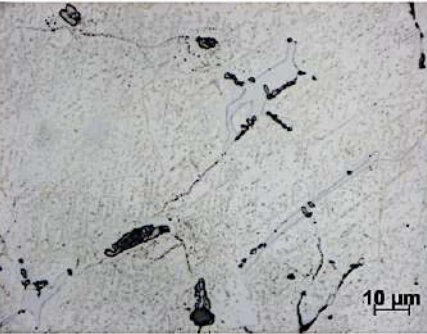
Envelhecimento de 1B 5 h



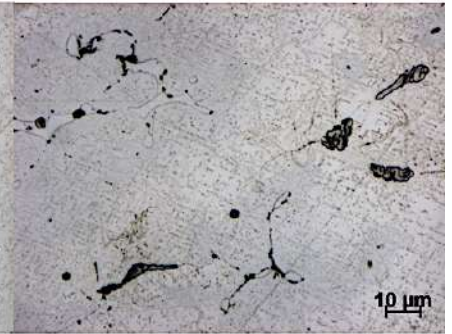
Envelhecimento de 2/1C 28 h



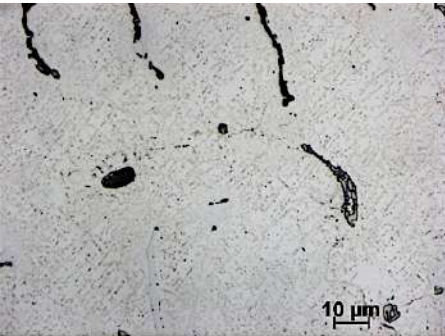
Envelhecimento de 1C 79 h



Envelhecimento de 1D 100 h



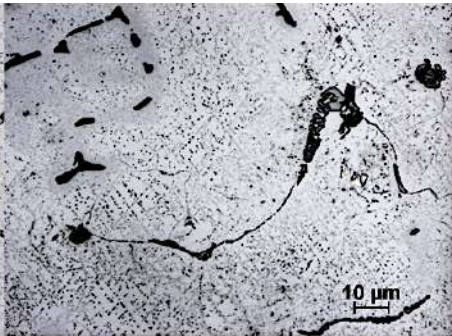
Envelhecimento de 1E 128 h



Envelhecimento de 1F 196 h



Envelhecimento de 1G 296 h



Envelhecimento de 1H 500 h



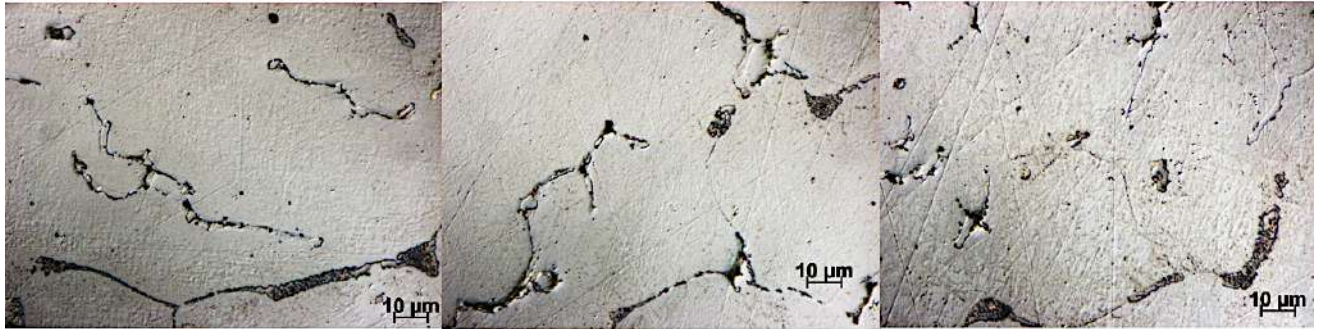
Envelhecimento de 1I 1000 h



A1 (Oxálico) – Objetiva 100X DIC 0 h

Envelhecimento de 1B 5 h

Envelhecimento de 2/1C 28 h



Envelhecimento de 1C 79 h

Envelhecimento de 1D 100 h

Envelhecimento de 1E 128 h



Envelhecimento de 1F 196 h

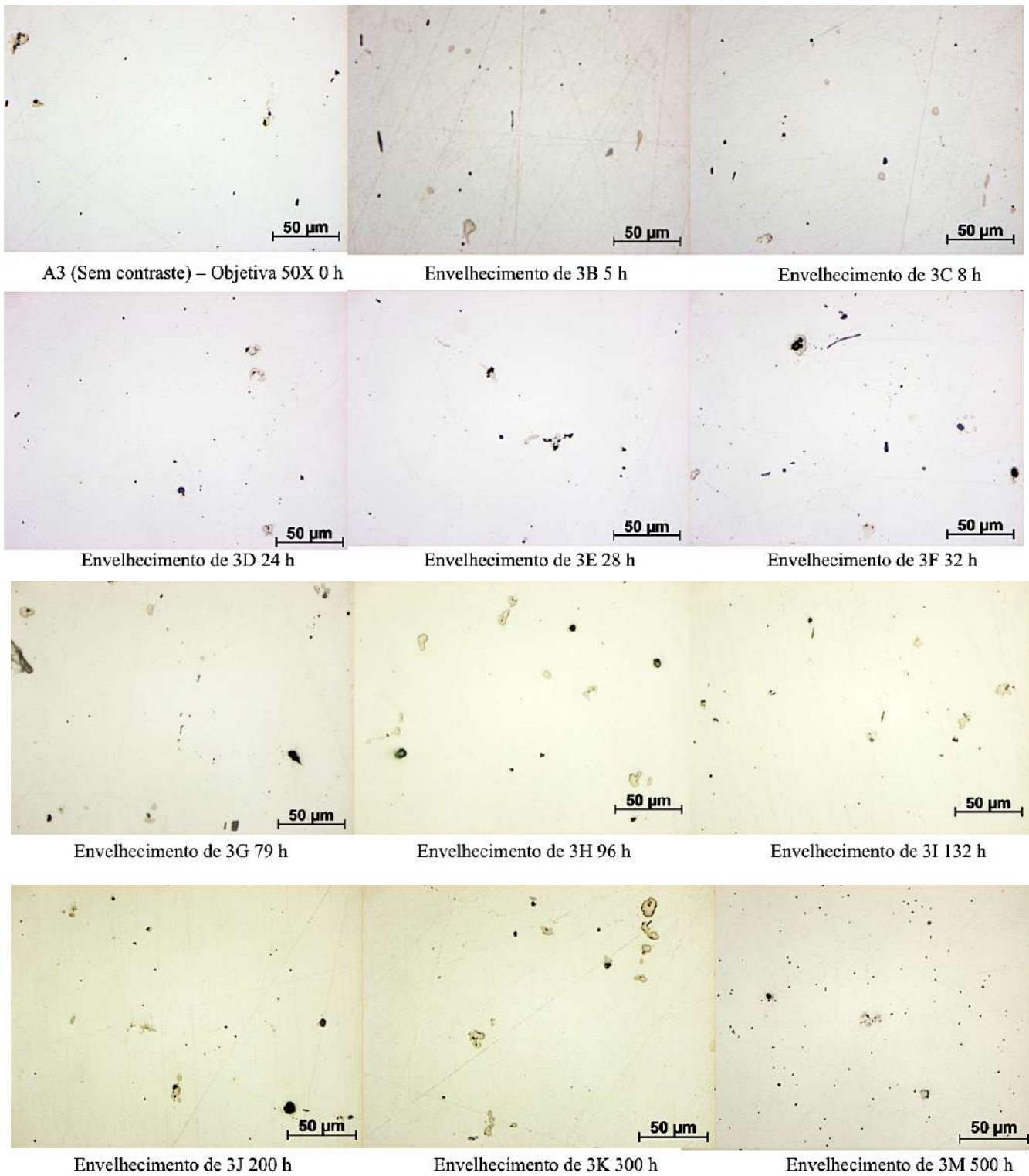
Envelhecimento de 1G 296 h

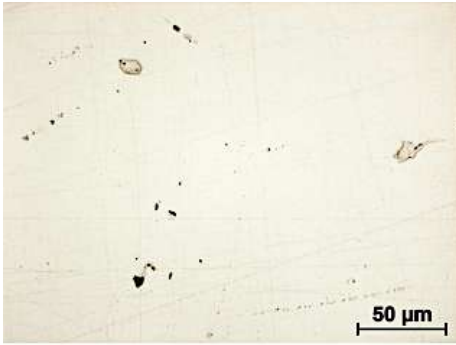
Envelhecimento de 1H 500 h



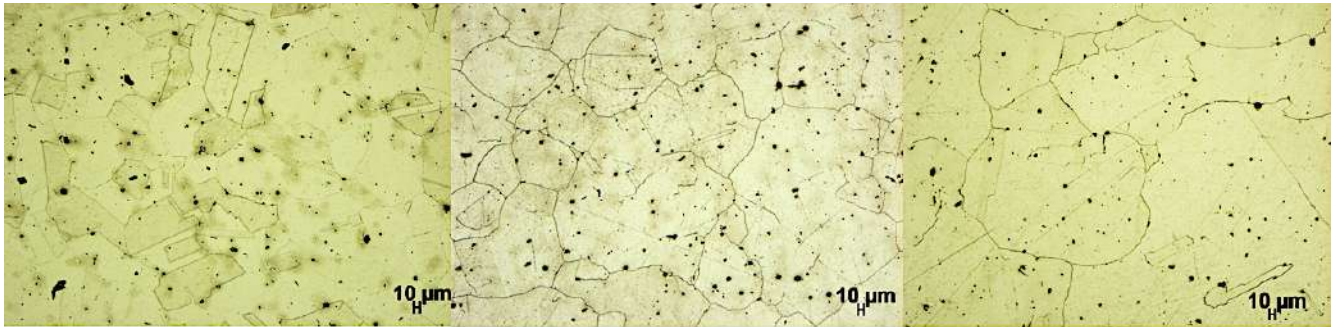
Envelhecimento de 1I 1000 h

Amostra 7 – Forjadas (Sem contraste/Oxálico 6V 10s):





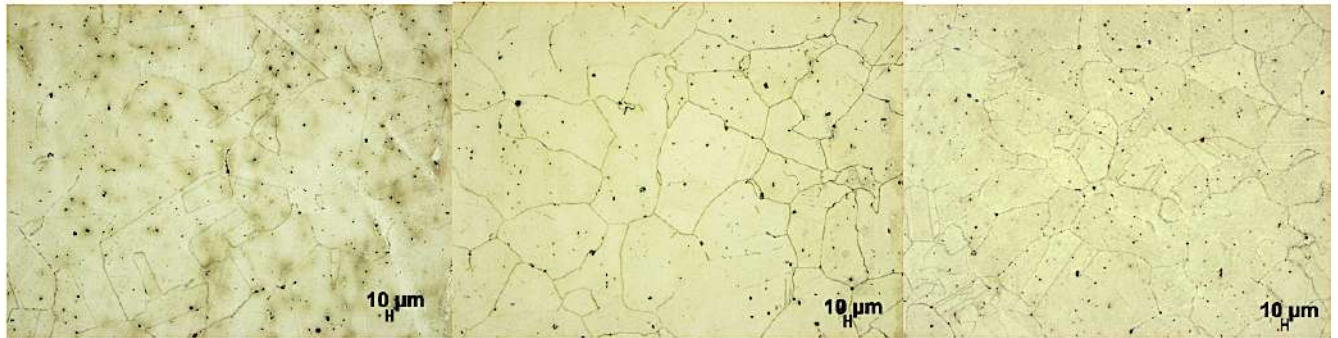
Envelhecimento de 3N 1000 h



A3 (Oxálico) – Objetiva 10X 0 h

Envelhecimento de 3B 5 h

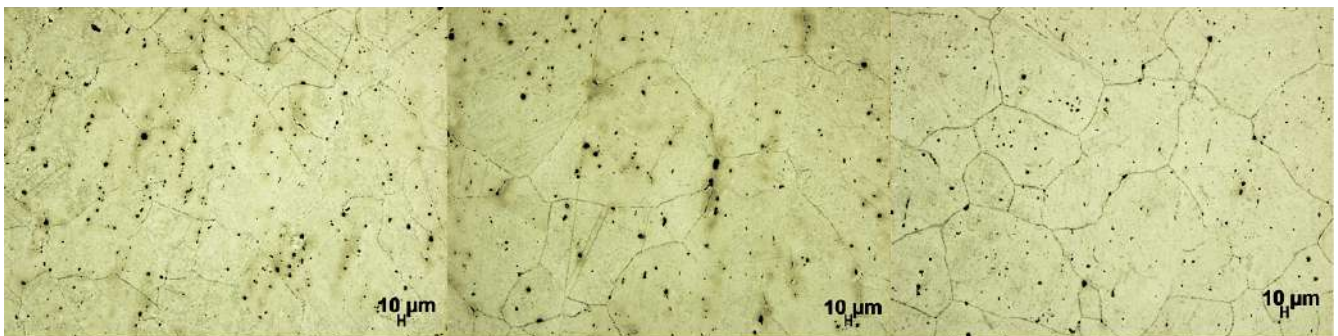
Envelhecimento de 3C 8 h



Envelhecimento de 3D 24 h

Envelhecimento de 3E 28 h

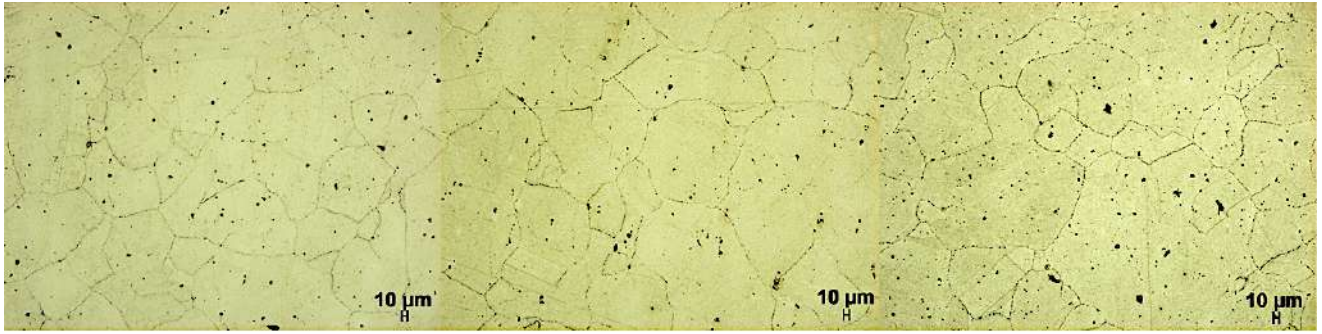
Envelhecimento de 3F 32 h



Envelhecimento de 3G 79 h

Envelhecimento de 3H 96 h

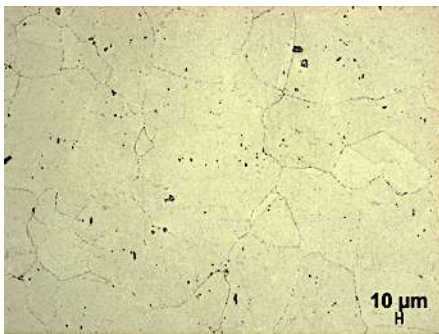
Envelhecimento de 3I 132 h



Envelhecimento de 3J 200 h

Envelhecimento de 3K 300 h

Envelhecimento de 3M 500 h



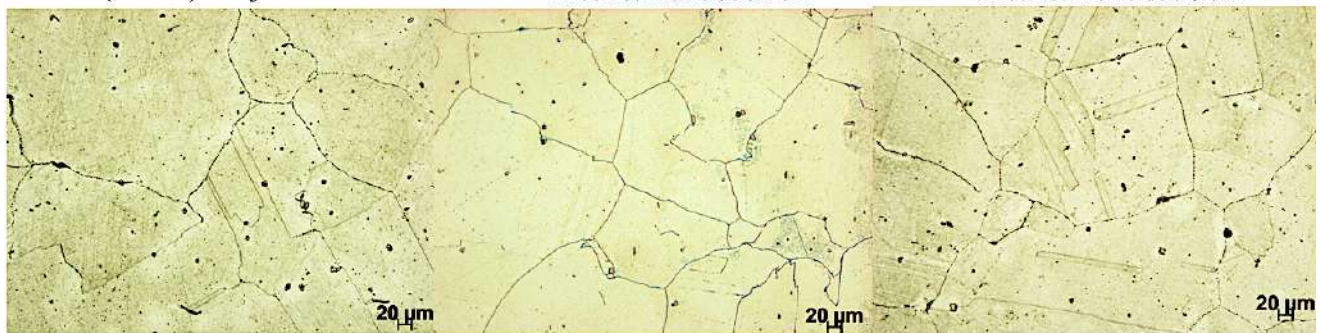
Envelhecimento de 3N 1000 h



A3 (Oxálico) – Objetiva 20X 0 h

Envelhecimento de 3B 5 h

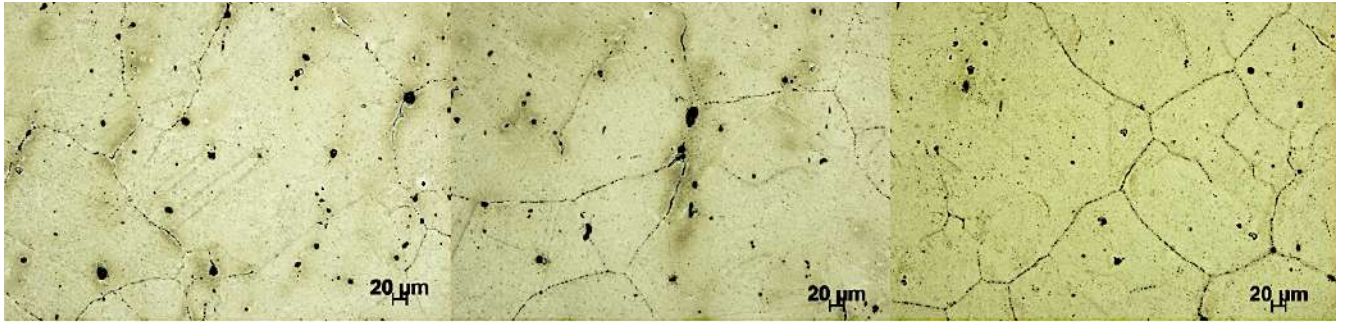
Envelhecimento de 3C 8 h



Envelhecimento de 3D 24 h

Envelhecimento de 3E 28 h

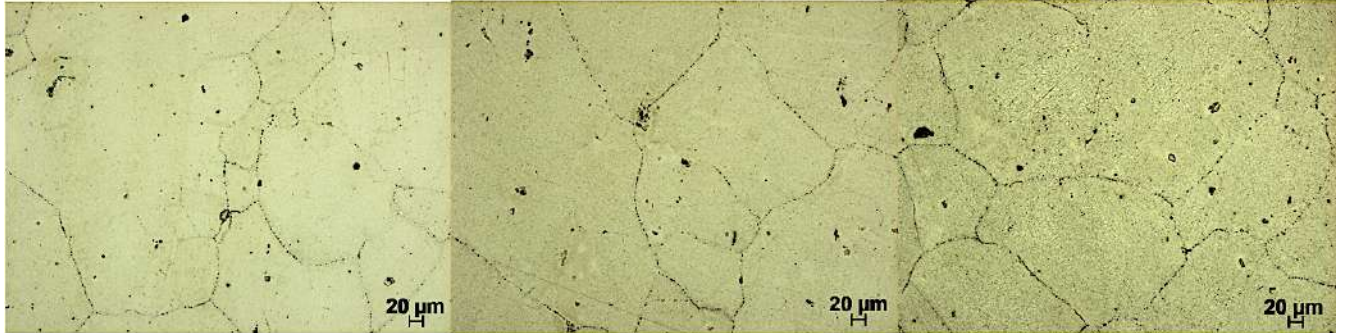
Envelhecimento de 3F 32 h



Envelhecimento de 3G 79 h

Envelhecimento de 3H 96 h

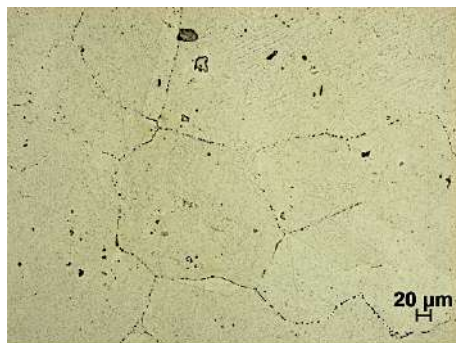
Envelhecimento de 3I 132 h



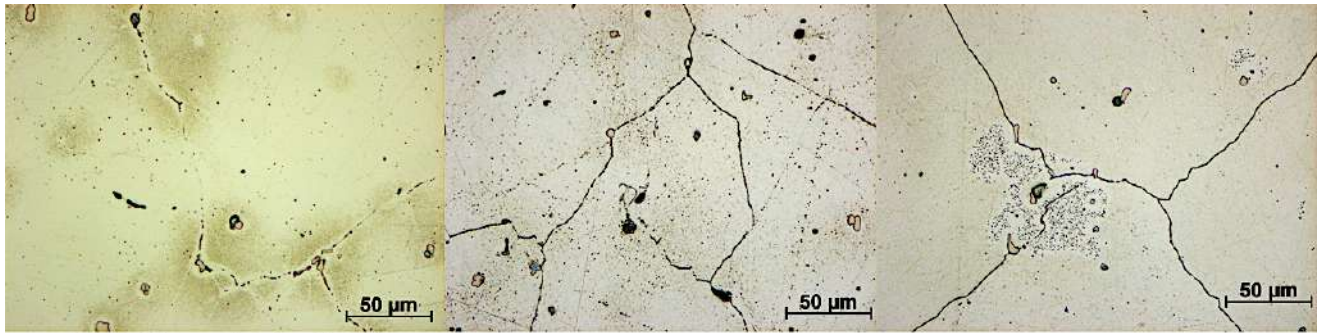
Envelhecimento de 3J 200 h

Envelhecimento de 3K 300 h

Envelhecimento de 3M 500 h



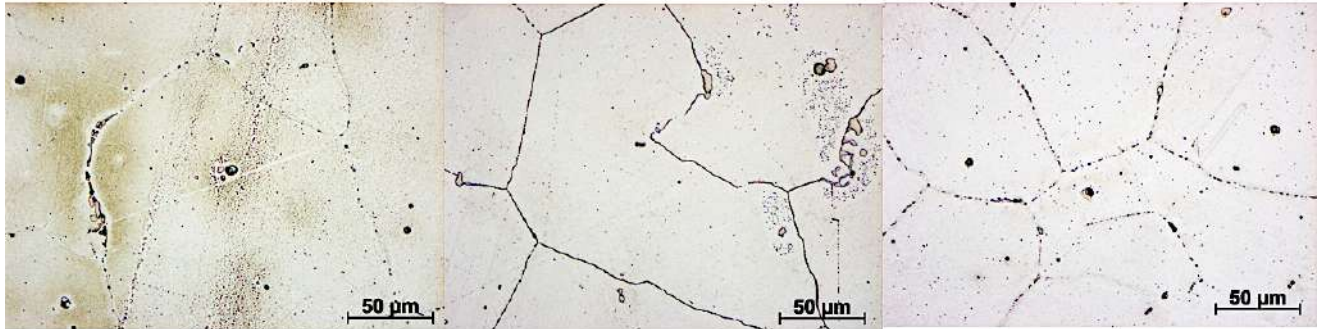
Envelhecimento de 3N 1000 h



A3 (Oxálico) – Objetiva 50X 0 h

Envelhecimento de 3B 5 h

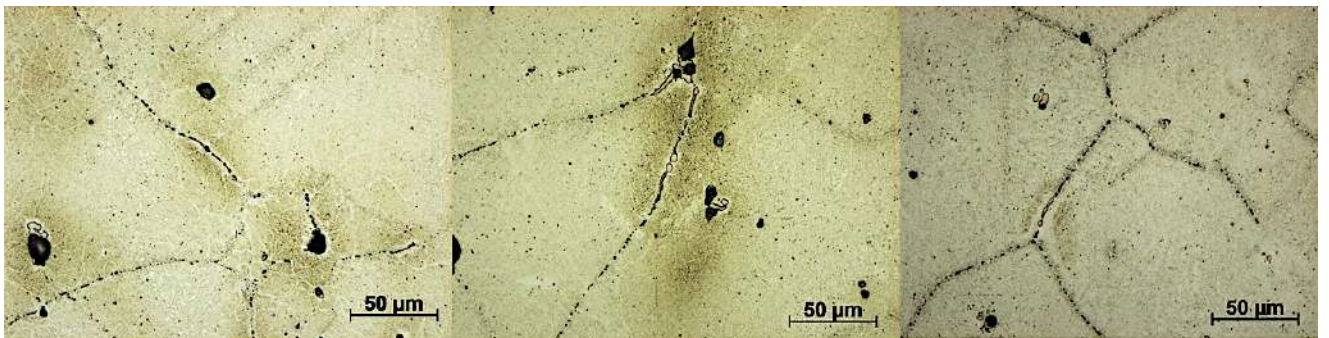
Envelhecimento de 3C 8 h



Envelhecimento de 3D 24 h

Envelhecimento de 3E 28 h

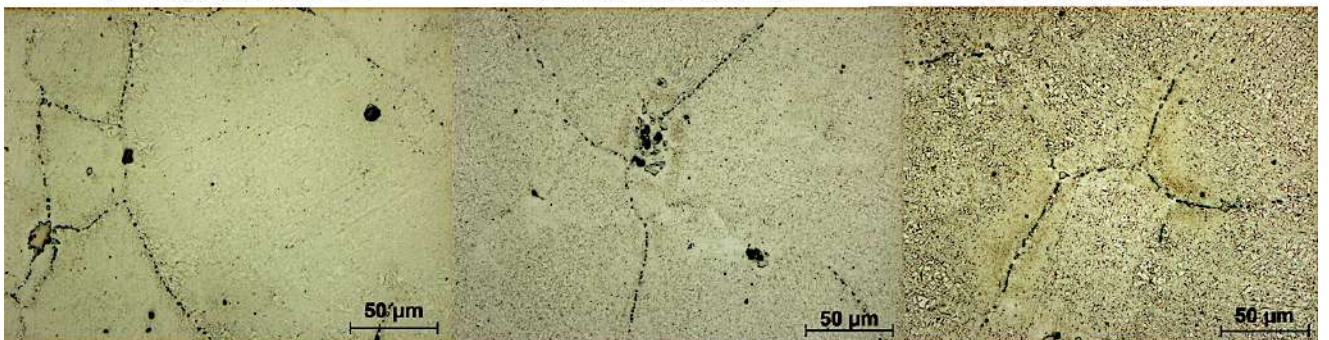
Envelhecimento de 3F 32 h



Envelhecimento de 3G 79 h

Envelhecimento de 3H 96 h

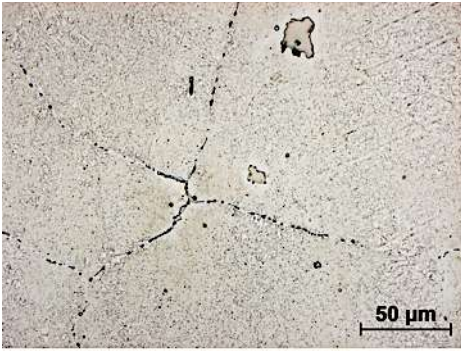
Envelhecimento de 3I 132 h



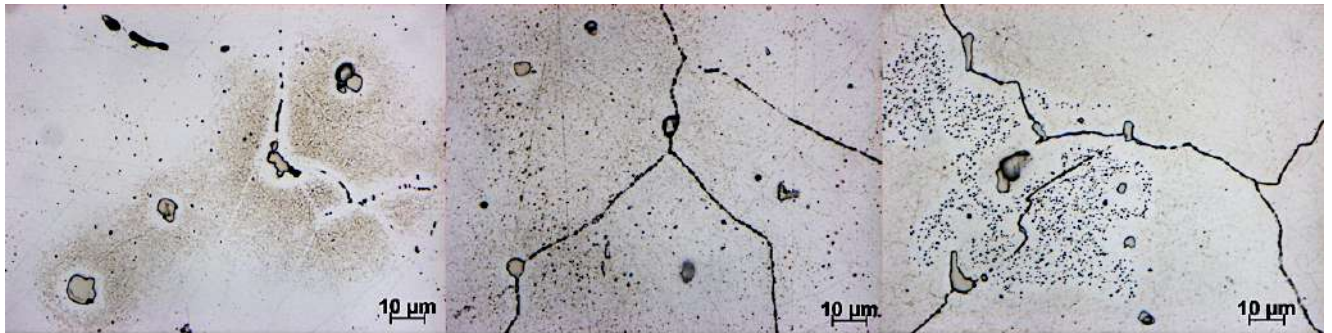
Envelhecimento de 3J 200 h

Envelhecimento de 3K 300 h

Envelhecimento de 3M 500 h



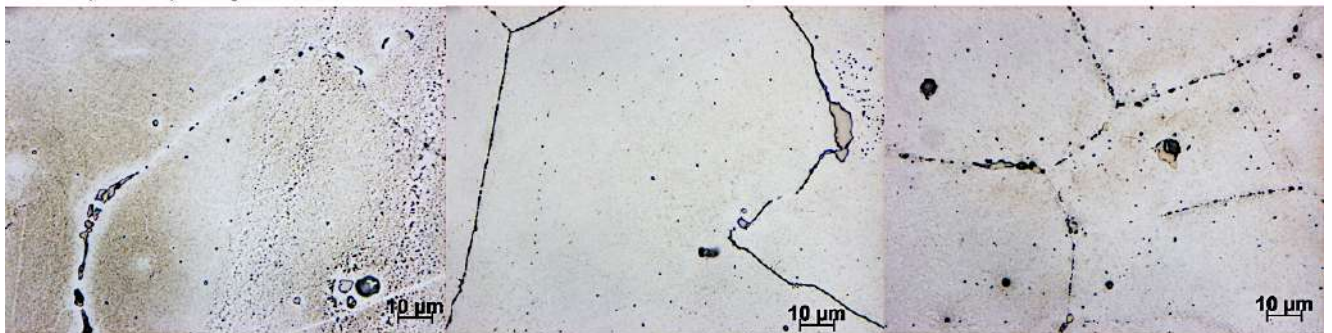
Envelhecimento de 3N 1000 h



A3 (Oxálico) – Objetiva 100X 0 h

Envelhecimento de 3B 5 h

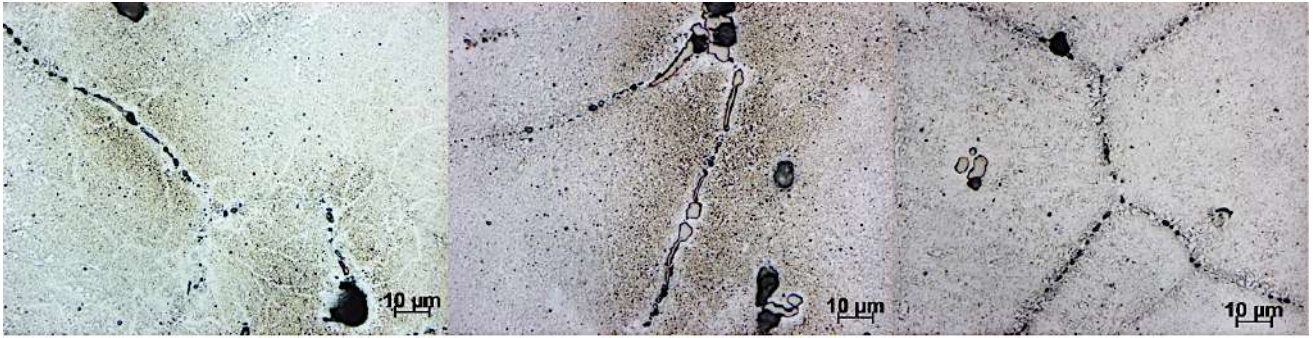
Envelhecimento de 3C 8 h



Envelhecimento de 3D 24 h

Envelhecimento de 3E 28 h

Envelhecimento de 3F 32 h



Envelhecimento de 3G 79 h

Envelhecimento de 3H 96 h

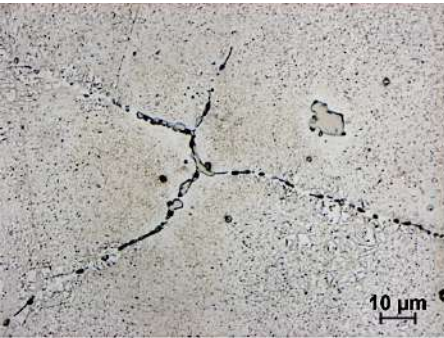
Envelhecimento de 3I 132 h



Envelhecimento de 3J 200 h

Envelhecimento de 3K 300 h

Envelhecimento de 3M 500 h



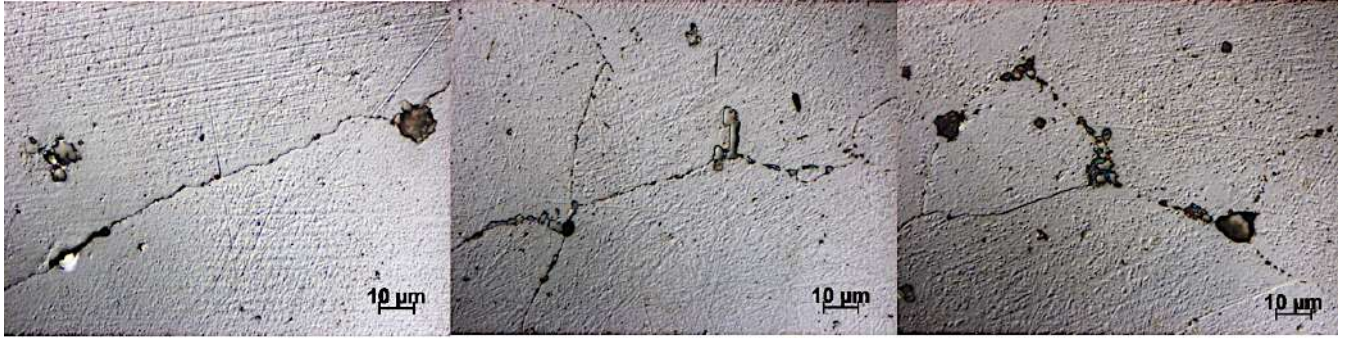
Envelhecimento de 3N 1000 h



A3 (Oxálico) – Objetiva 100X DIC 0 h

Envelhecimento de 3B 5 h

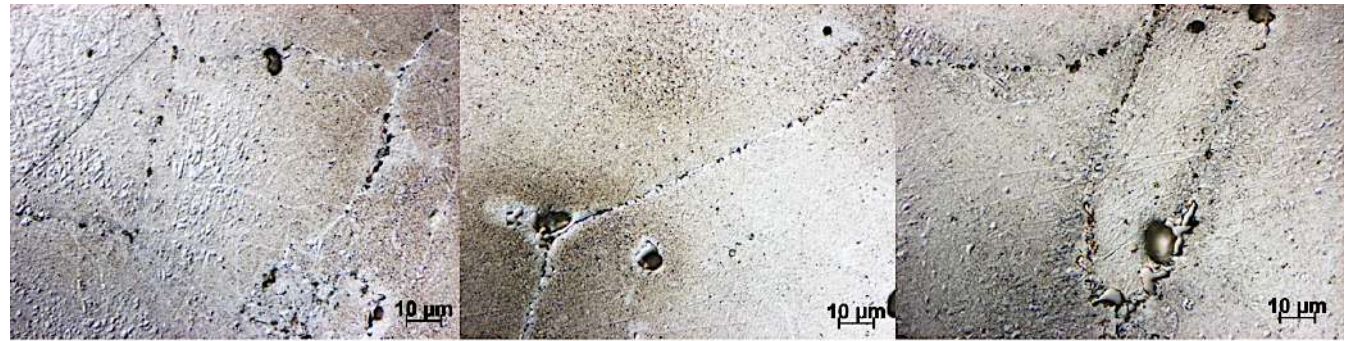
Envelhecimento de 3C 8 h



Envelhecimento de 3D 24 h

Envelhecimento de 3E 28 h

Envelhecimento de 3F 32 h



Envelhecimento de 3G 79 h

Envelhecimento de 3H 96 h

Envelhecimento de 3I 132 h



Envelhecimento de 3J 200 h

Envelhecimento de 3K 300 h

Envelhecimento de 3M 500 h



Envelhecimento de 3N 1000 h

### 6.1.5 Anexo E - (Análise de SEM-EDS das amostras recolhidas):

#### Amostras no estado vazado:

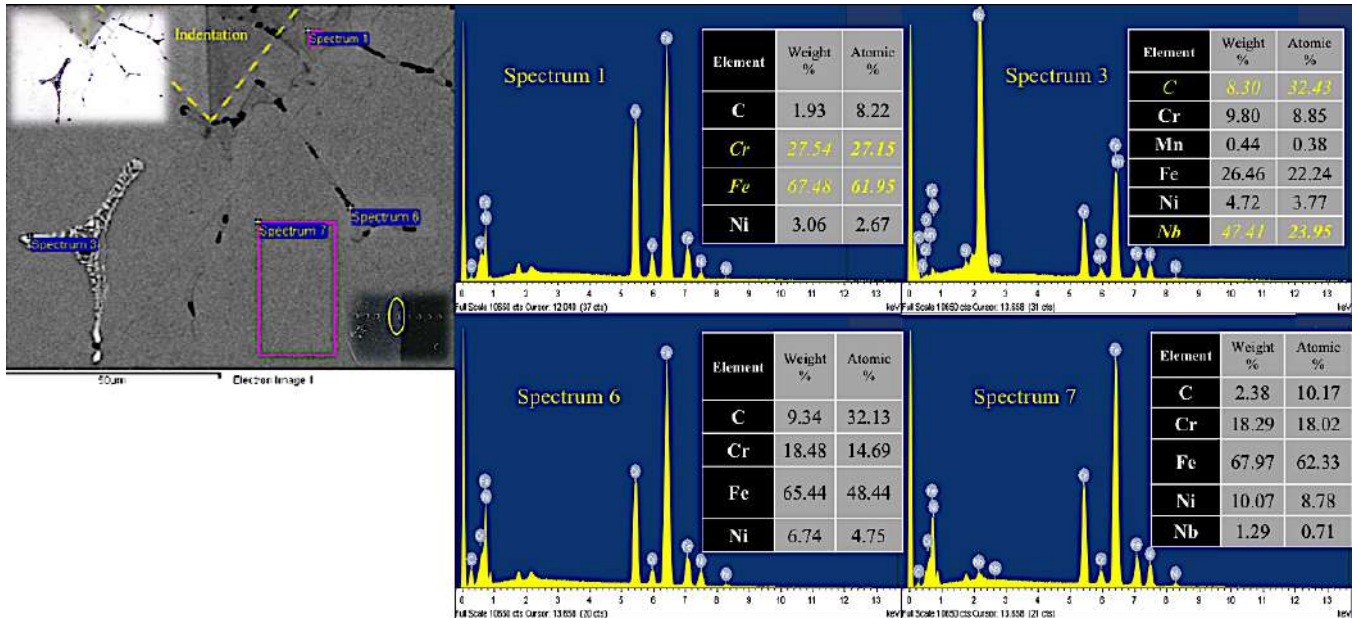


Figura 50: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino e contraste com oxálico a 6V durante 10s), acompanhada do mapeamento de uma zona referente à amostra A1C exposta a um envelhecimento de 28 horas a 750°C.

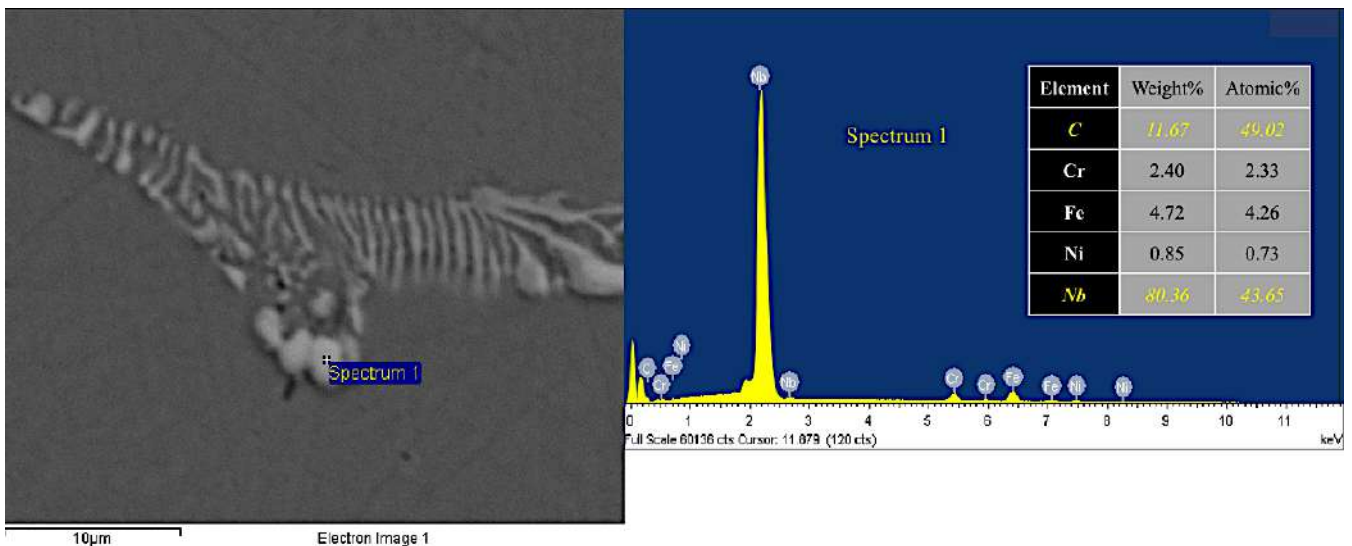


Figura 51: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino), acompanhada da análise pontual da zona analisada da amostra A1E (envelhecida 128 horas a 750°C).

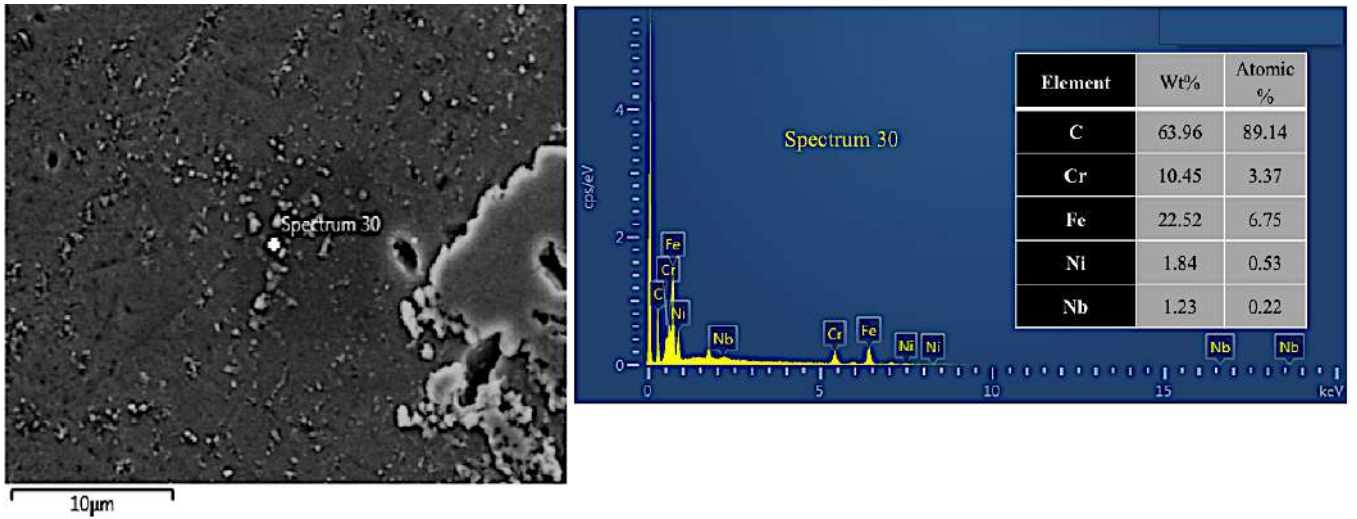


Figura 52: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino e contraste com oxálico a 6V durante 10s), acompanhada da análise pontual da zona de mapeamento referente à amostra A1G exposta a um envelhecimento de 296 horas a 750°C.

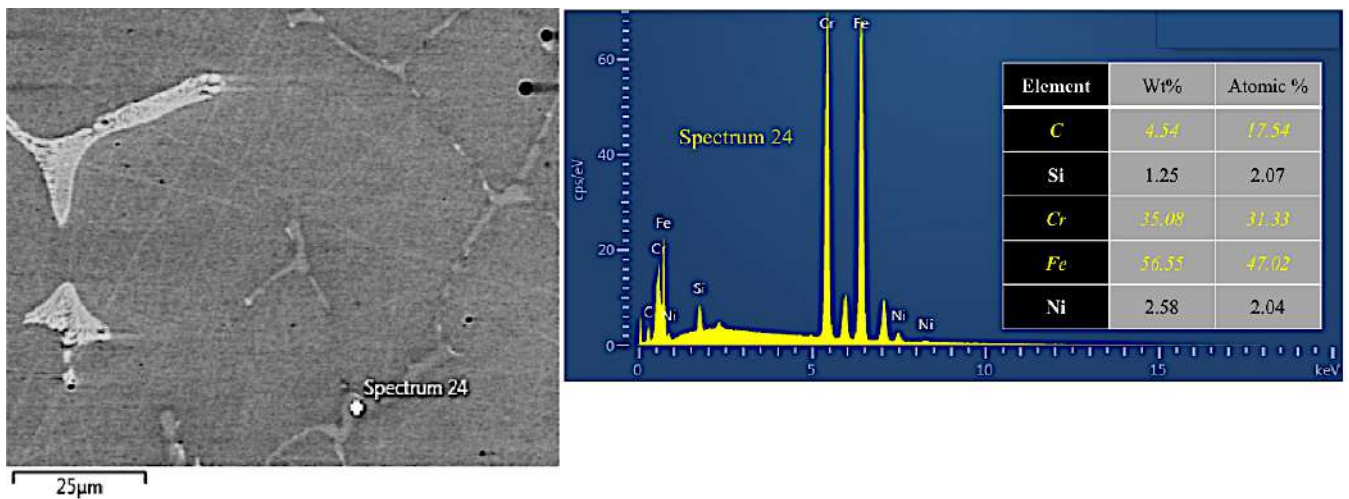


Figura 53: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino), acompanhada da análise pontual da zona de mapeamento referente à amostra A1H exposta a um envelhecimento de 500 horas a 750°C.

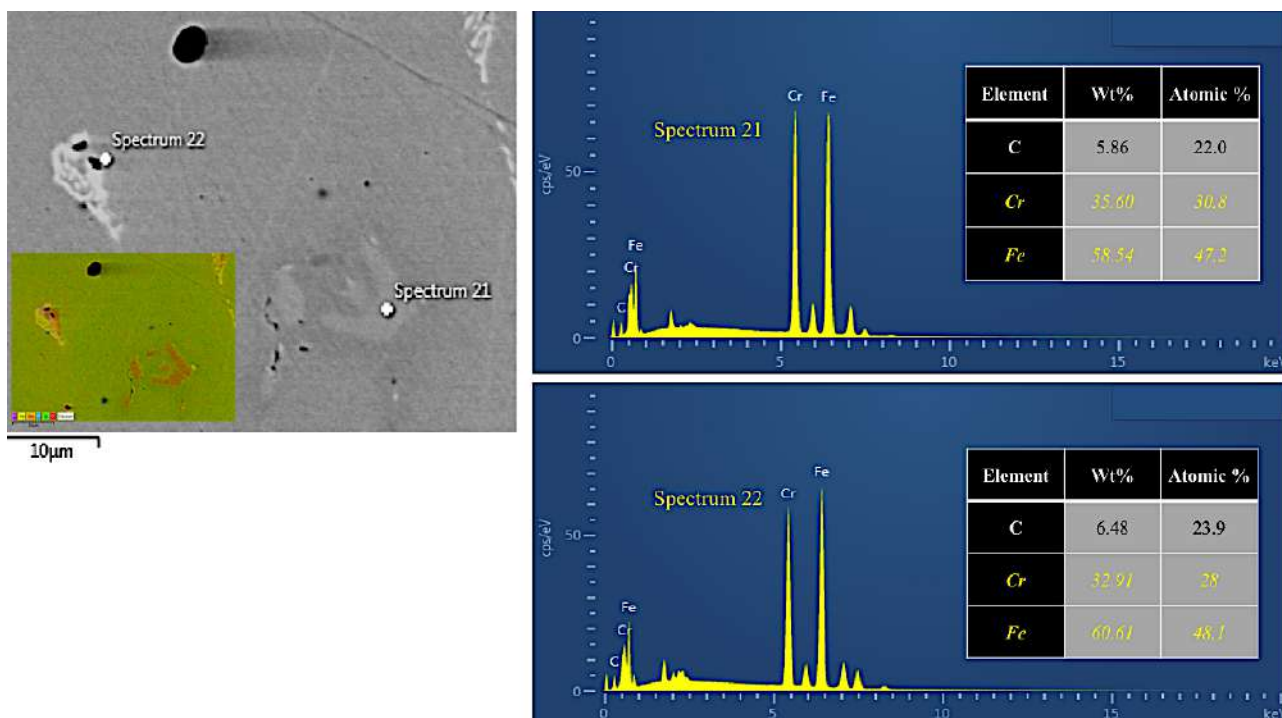


Figura 54: Microscopia BSE-SEM, acompanhada da análise pontual da zona de mapeamento referente à amostra AII (1000 horas a 750°C). Amostra não contrastada.

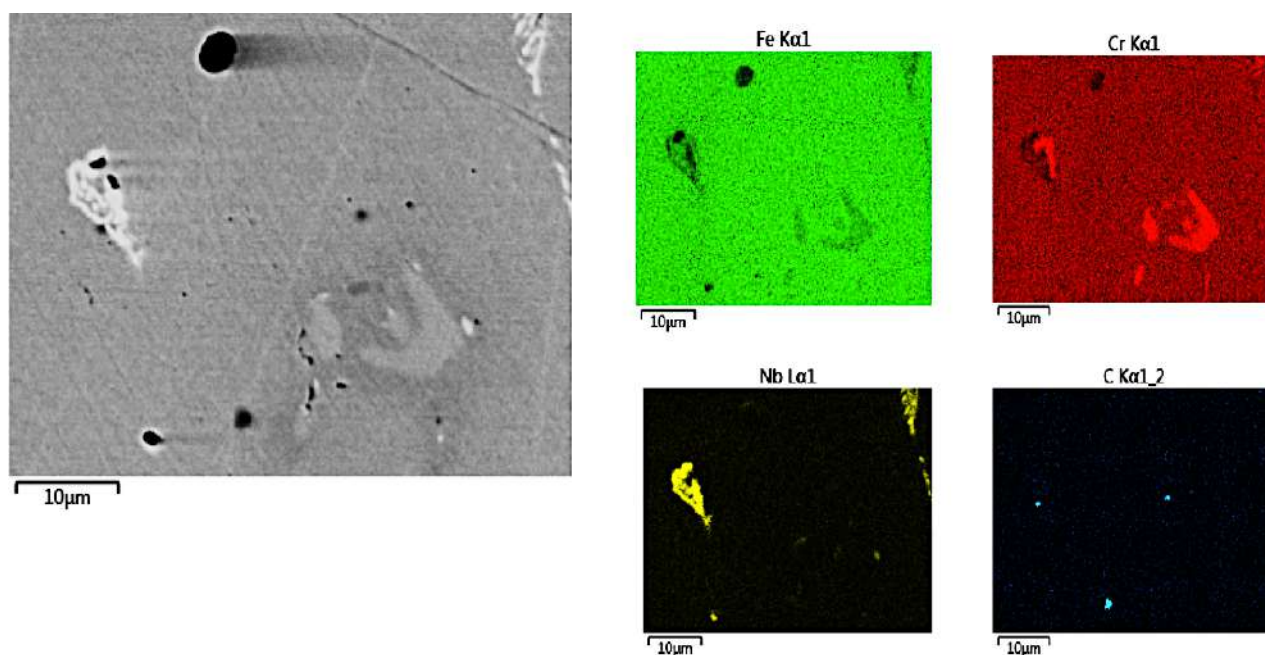


Figura 55: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino), acompanhada do mapeamento de uma zona referente à amostra AII exposta a um envelhecimento de 1000 horas a 750°C.

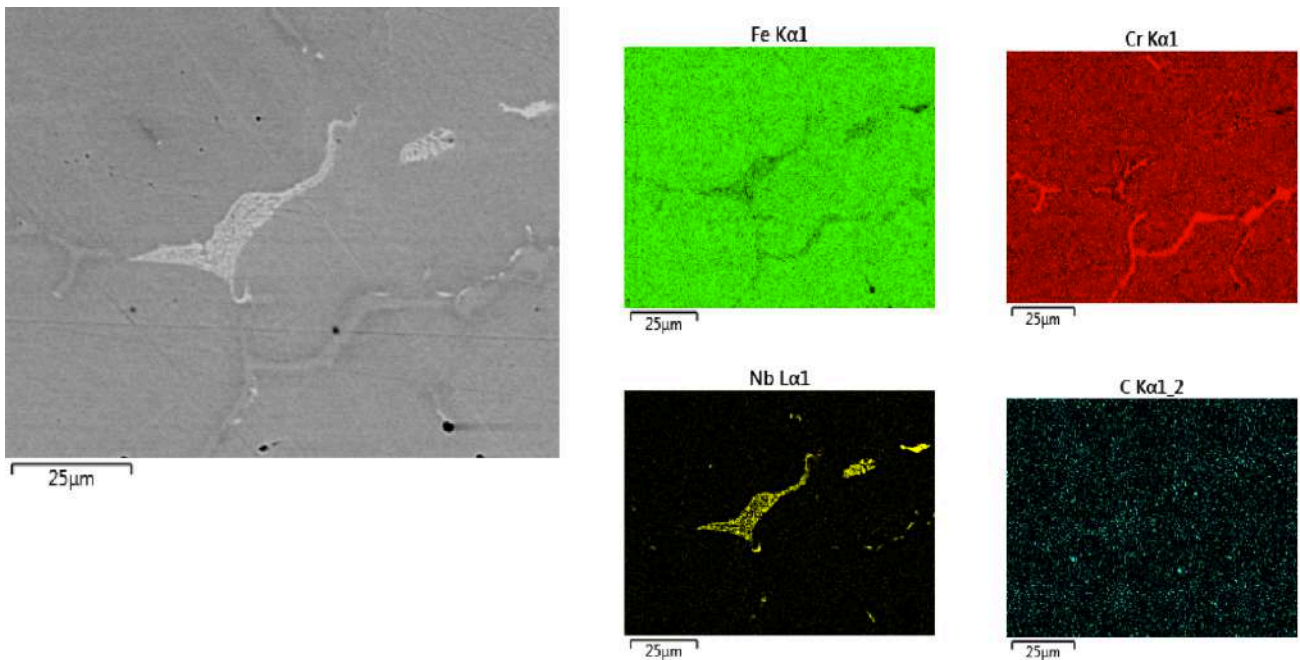


Figura 56: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino), acompanhada do mapeamento de uma zona referente à amostra AII exposta a um envelhecimento de 1000 horas a 750°C.

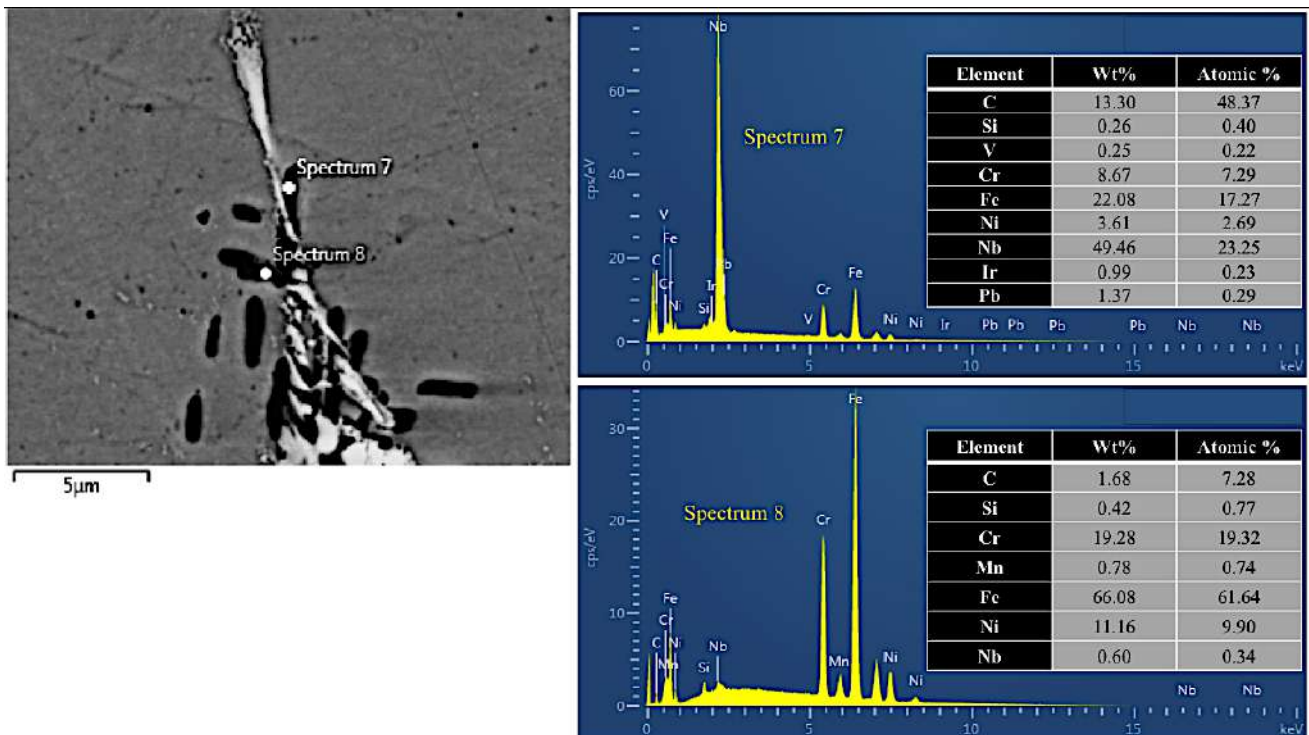


Figura 57: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino e contraste eletrolítico com oxálico a 6v durante 10s), acompanhada do mapeamento de uma zona referente à amostra AII exposta a um envelhecimento de 1000 horas a 750°C.

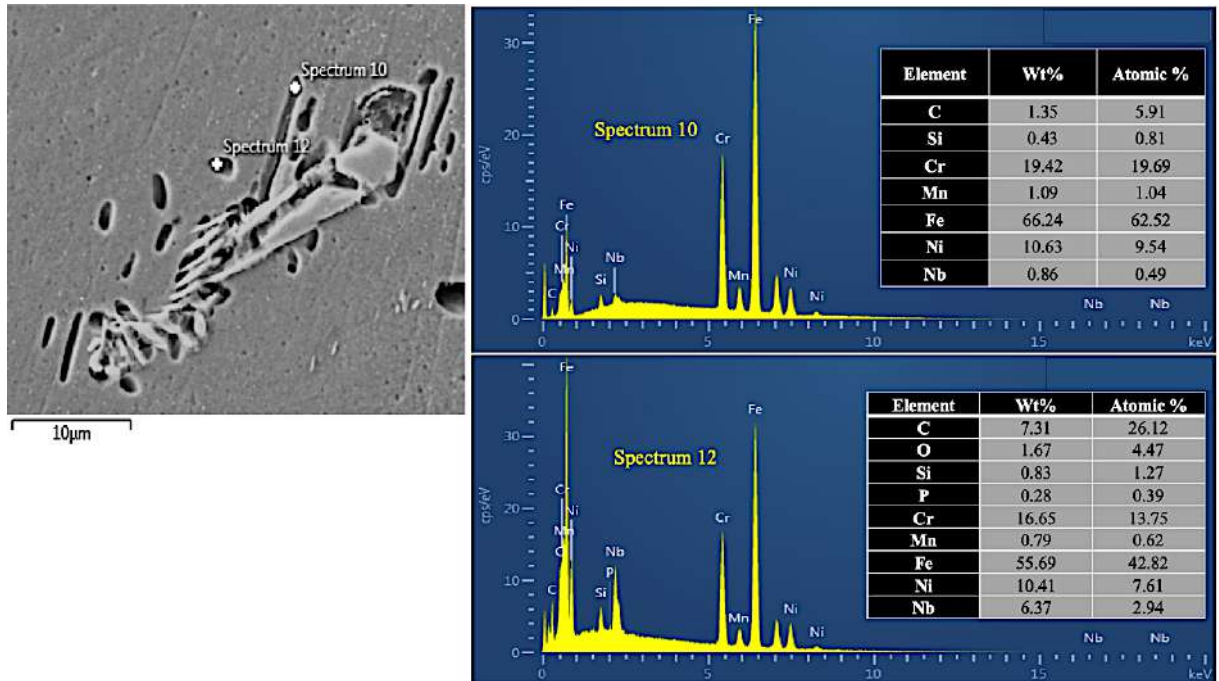


Figura 58: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: SE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino e contraste eletrolítico com oxálico a 6v durante 10s), acompanhada do mapeamento de uma zona referente à amostra AII exposta a um envelhecimento de 1000 horas a 750°C.

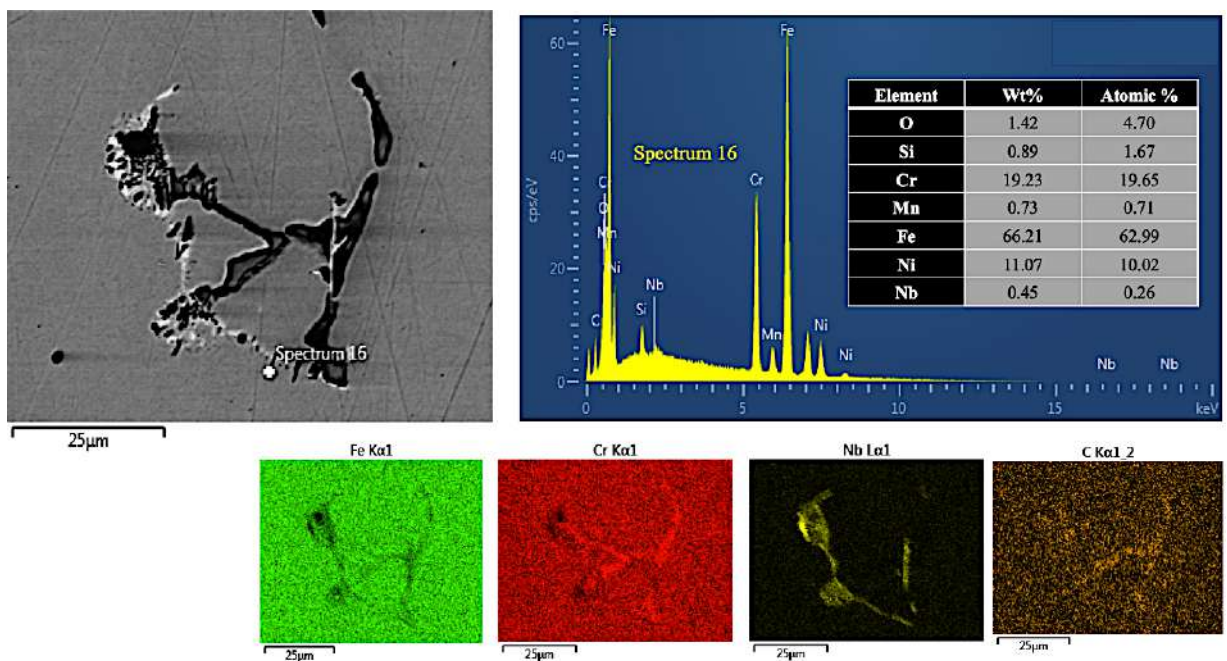


Figura 59: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino e contraste eletrolítico com Hidróxido de Sódio a 6v durante 5s), acompanhada do mapeamento de uma zona referente à amostra AII exposta a um envelhecimento de 1000 horas a 750°C.

Amostras concebidas por forjamento:

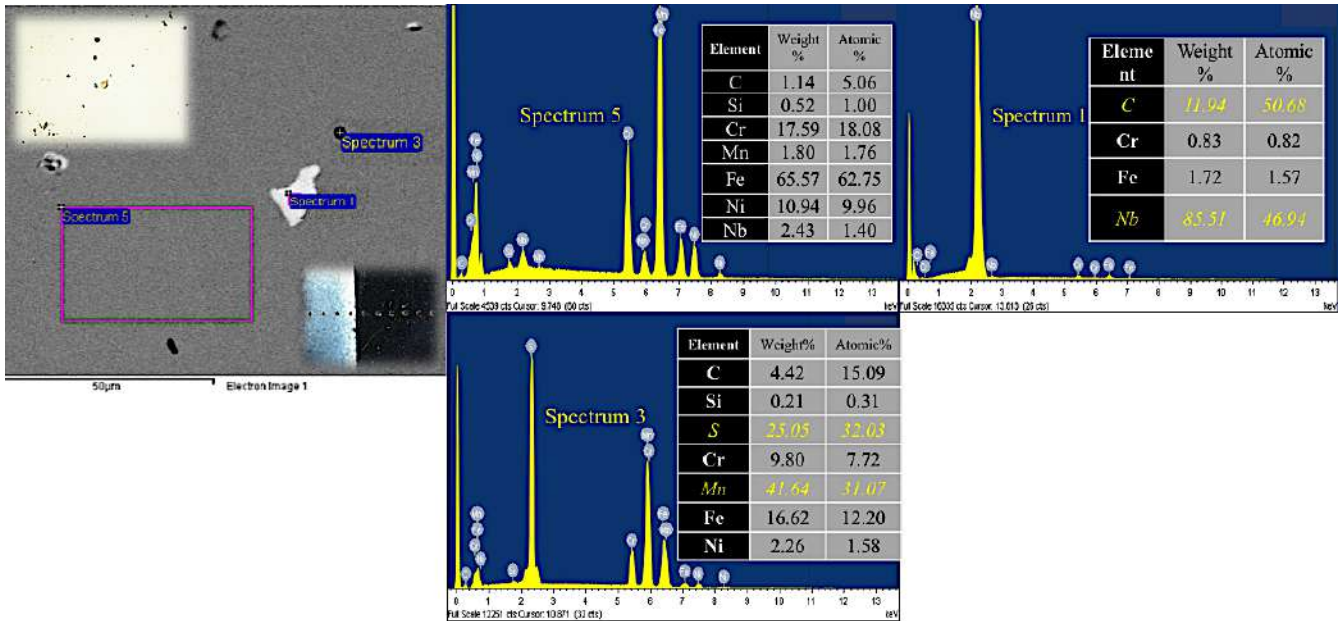


Figura 60: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino), de uma zona referente à amostra A3F exposta a um envelhecimento de 32 horas a 750°C.

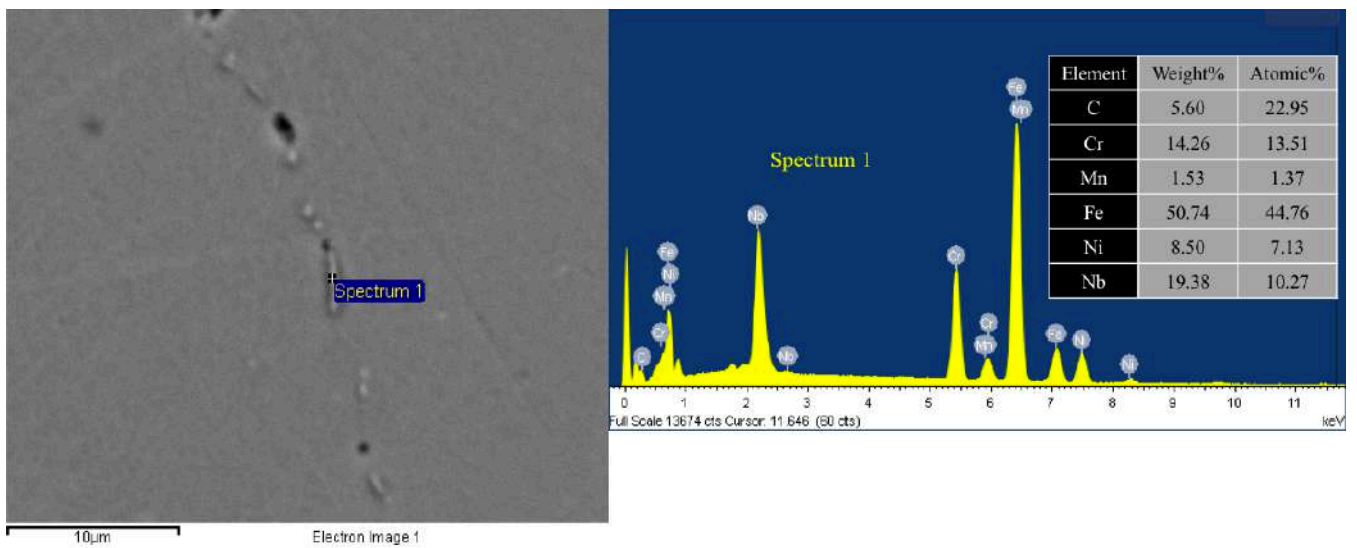


Figura 61: Microscopia eletrônica de varrimento (Espectro: BSE, Tratamento metalográfico: A amostra em análise passou pelo processo de corte, lixa, polimento grosseiro e fino), de uma zona referente à amostra A3I exposta a um envelhecimento de 132 horas a 750°C.

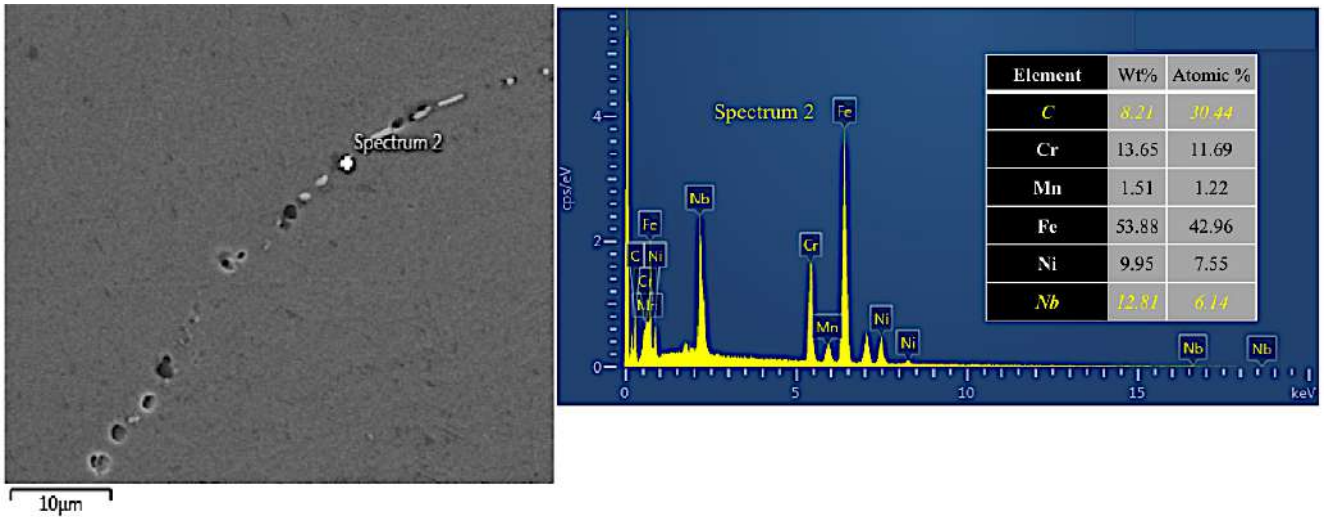


Figura 62: Micrografia SEM por BSE de uma zona referente à amostra A3K (envelhecimento de 300 horas a 750°C) e análise pontual por EDS. Amostra não contrastada.

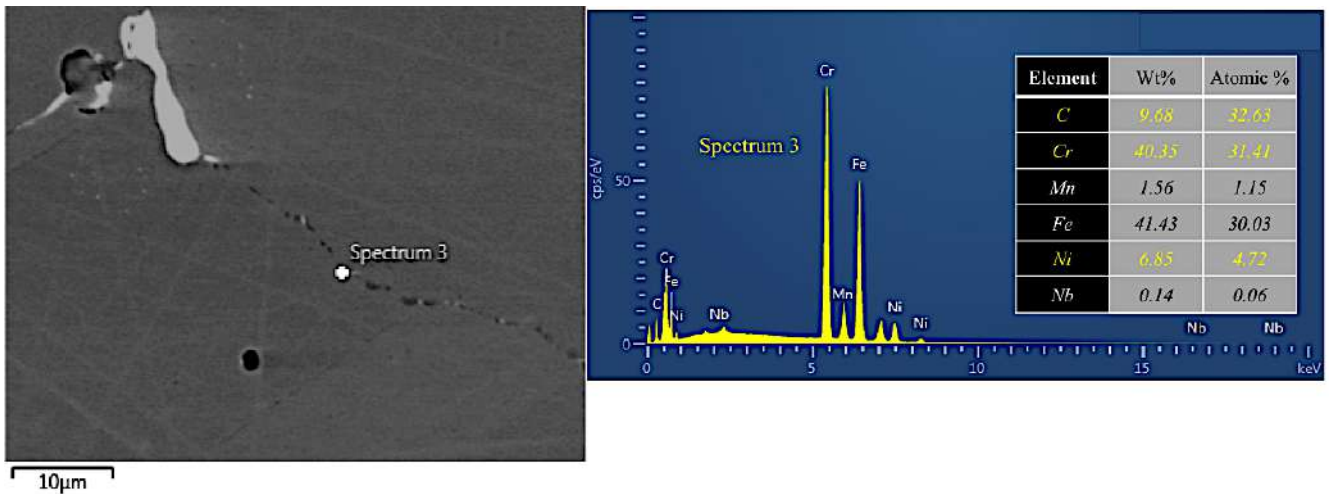


Figura 63: Micrografia SEM por BSE de uma zona referente à amostra A3M (envelhecimento de 500 horas a 750°C) e análise pontual por EDS. Amostra não contrastada.

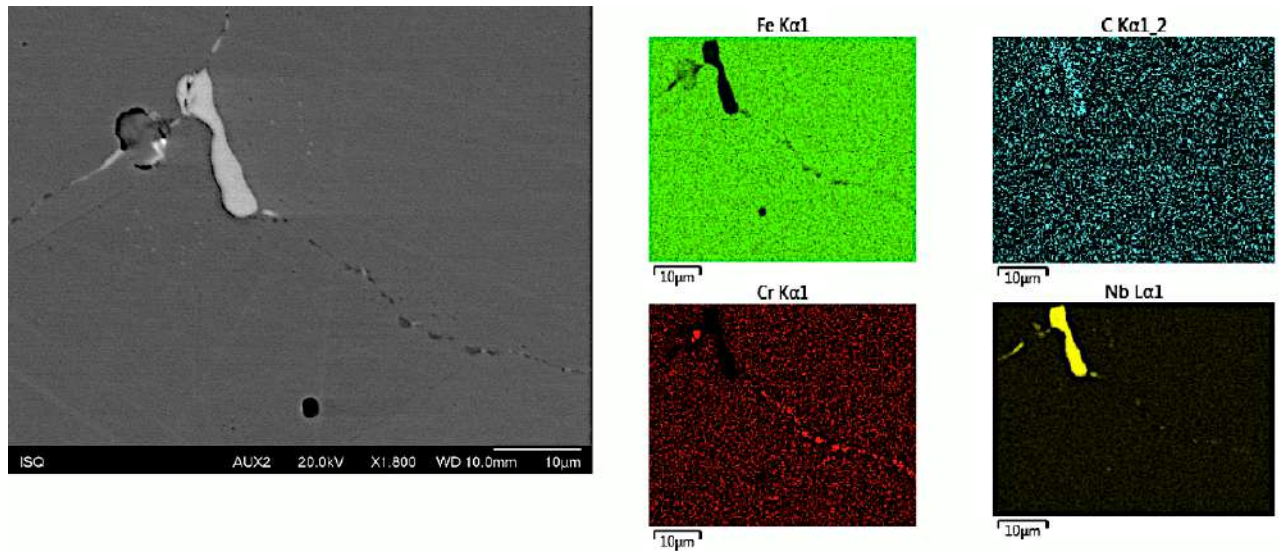


Figura 64: Micrografia SEM por BSE de uma zona referente à amostra A3M (envelhecimento de 500 horas a 750°C). Amostra não contrastada.

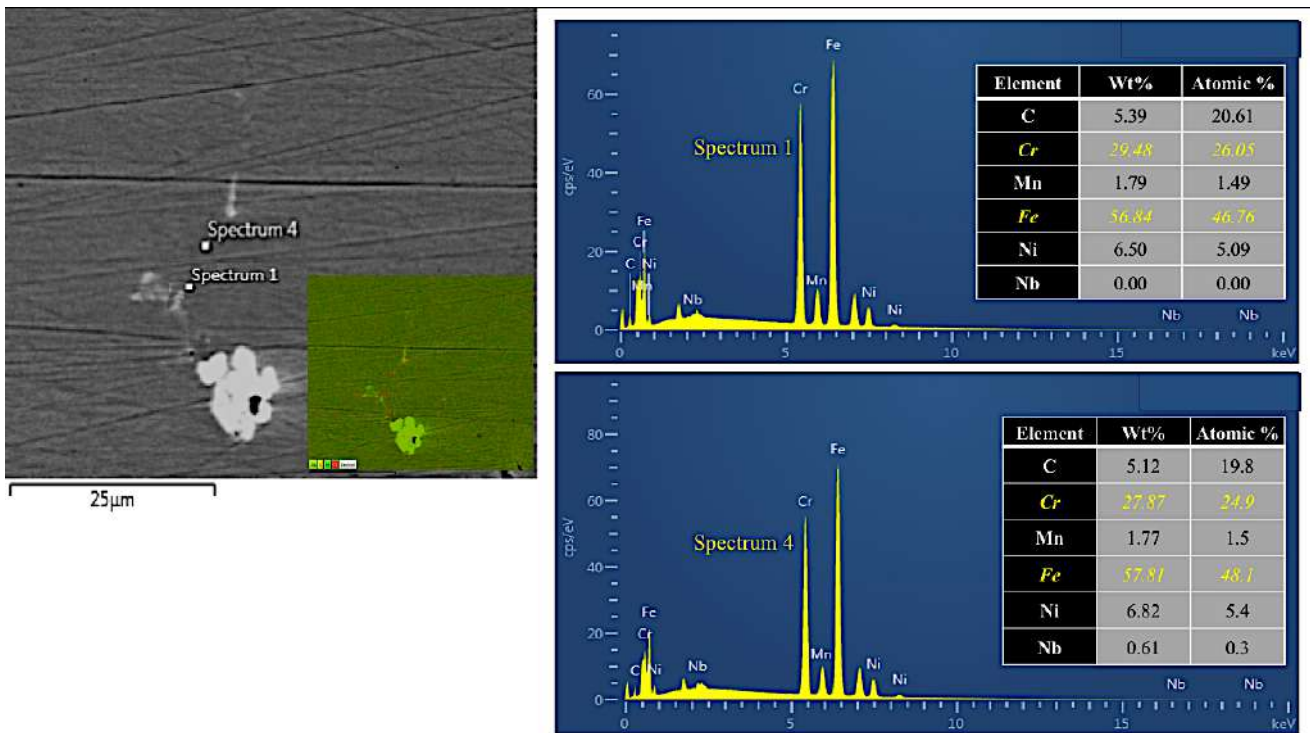


Figura 65: Micrografia SEM por BSE de uma zona referente à amostra A3N (envelhecimento de 1000 horas a 750°C). Amostra não contrastada..

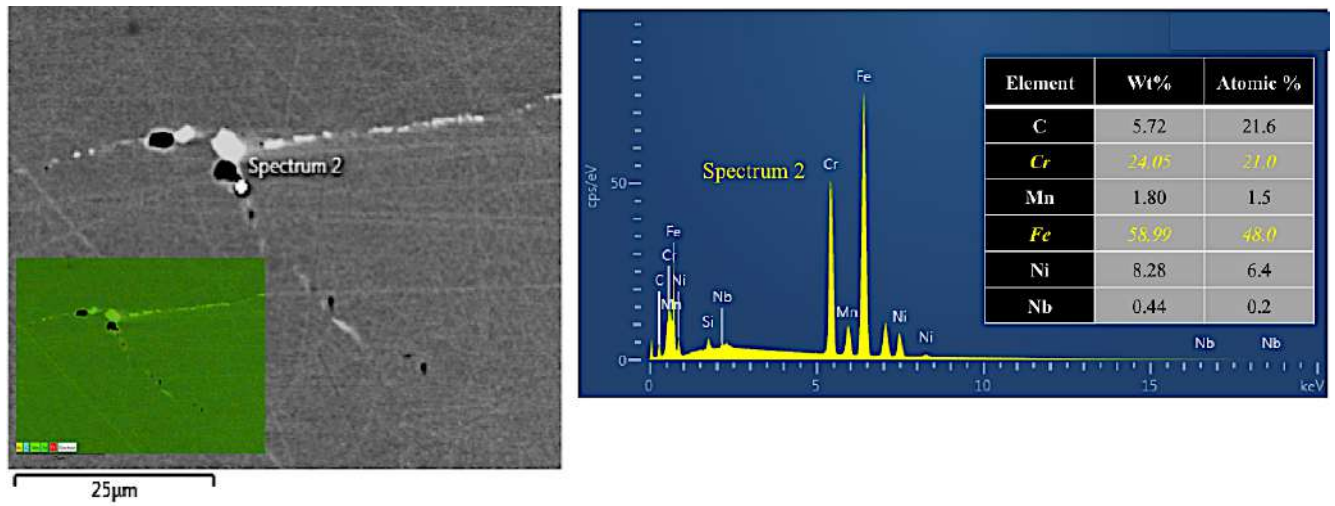


Figura 66: Micrografia SEM por BSE de uma zona referente à amostra A3N (envelhecimento de 1000 horas a 750°C). Amostra não contrastada.

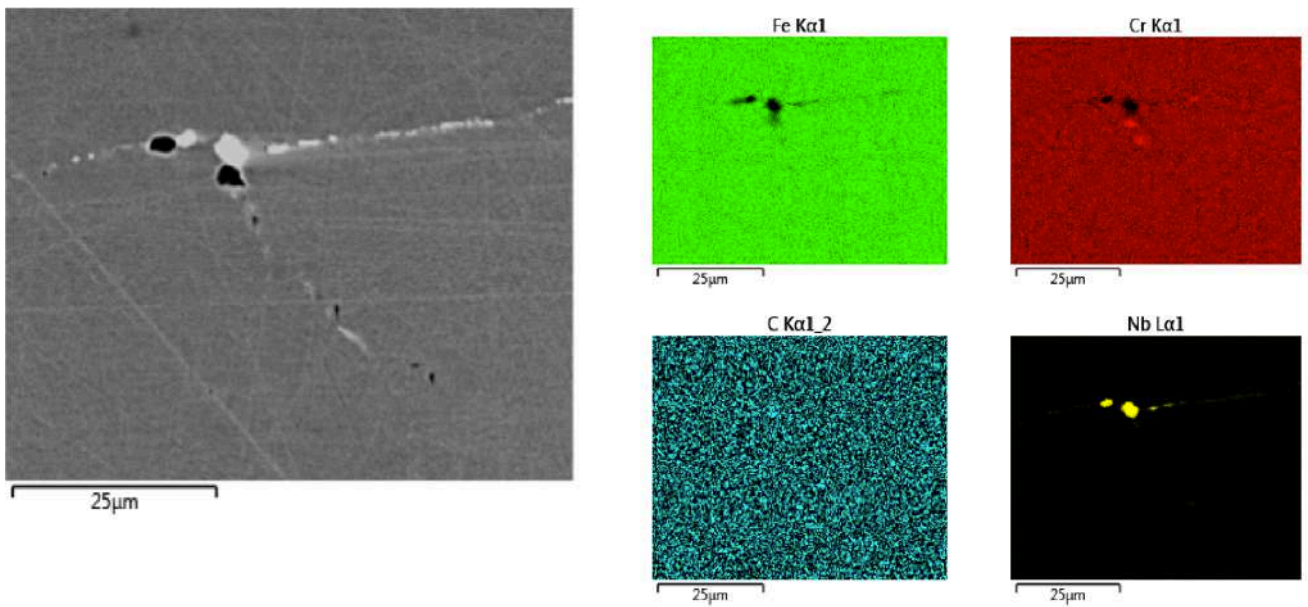


Figura 67: Micrografia SEM por BSE de uma zona referente à amostra A3N (envelhecimento de 1000 horas a 750°C). Amostra não contrastada.