



Desenvolvimento de Aços Inoxidáveis resistentes à fluência

Paulo Alexandre Domingues Barbosa

Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Dissertação realizada com orientação da Professora Doutora Laura Ribeiro do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e com coorientação do Engenheiro Pedro Lacerda da FERESPE

Porto, setembro 2013

<i>CANDIDATO</i>	Paulo Alexandre Domingues Barbosa		<i>Código</i>	200704647
<i>TÍTULO</i>	Desenvolvimento de Aços Inoxidáveis resistentes à fluência			
<i>DATA</i>	15 de Outubro de 2013			
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i>	Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP	
	<i>Arguente</i>	Professora Doutora Ana Maria Pires Pinto	DEM/EEUM	
	<i>Orientador</i>	Professora Doutora Laura Maria Melo Ribeiro	DEMM/FEUP	

Agradecimentos

Em primeiro lugar queria agradecer à FERESPE pela oportunidade que me concedeu para a realização deste estágio, em particular ao engenheiro Joaquim Santos, à engenheira Sandra Coimbra e ao Dr. Jorge Casais pela integração e receção. Ao engenheiro Pedro Lacerda pela ajuda e disponibilidade demonstrada ao longo de todo o estágio.

Queria agradecer à Professora Laura Ribeiro, minha orientadora, pela orientação e disponibilidade que sempre demonstrou ao longo de todo o estágio.

Quero agradecer a todos os professores e funcionários do DEMM, em especial ao Sr. Ramiro pela ajuda que sempre deu quando lhe foi solicitado.

Aos meus colegas de curso, pelo espírito de equipa, troca de ideias e interajuda. Aos meus amigos do DIASPCQT por toda a força e apoio demonstrados ao longo de todo este trabalho e a todos os elementos do GJC.

À minha família, com particular atenção para a minha mãe e irmãos, a quem tudo devo, e que me deram a oportunidade de frequentar a universidade.

À minha namorada que sempre me acompanhou, me ajudou e pela paciência demonstrada.

Resumo

O objetivo principal deste trabalho nasce da necessidade da empresa FERESPE, Fundição de Ferro e Aço Lda, dar resposta a uma solicitação de um cliente para um aço inoxidável austenítico, soldável e resistente entre 800 e 1000°C. Foram desenvolvidos duas ligas com intuito de analisar qual daria melhor resposta à solicitação pretendida. As ligas em causa foram desenvolvidas a partir dos graus GX40 NiCrSiNb 35-26 e o GX40 CrNiSiNb 24-24 da norma EN 10295.

Após a definição dos graus, estabeleceu-se a composição química, estudou-se a microestrutura no estado bruto de fundição e a sua evolução a 800 e 1000°C. Os aços apresentaram uma estrutura essencialmente austenítica e uma rede de carbonetos de cromo e de nióbio nas fronteiras de grão da austenite. Durante o estágio a 800 e 1000°C, verificou-se uma precipitação secundária. A 1000°C a precipitação ocorreu também no interior dos grãos. A esta temperatura o aço GX40CrNiSiNb 24-24 formou-se uma nova fase, aparentemente fase G.

Foram realizados ensaios de tração que mostraram piores valores de R_m e $R_{p0,2}$ para o aço GX40 NiCrSiNb 35-26.

O aço GX40 CrNiSiNb 24-24 apresenta melhores propriedades mecânicas, nomeadamente, à fluência superando as 100 h de ensaio requerido pela norma.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis austeníticos vazados; Fluência; Carbonetos de cromo e nióbio.

Abstract

The objective of this work is born out of the necessity from FERESPE, Fundação de Aço, Lda, to answer a client's solicitations for a heat resistant weldable austenitic stainless steel, capable of withstanding temperatures from 800 to 1000°C. Two types of alloys were developed with regards to analyze which one would provide better performance to the required solicitations. Said alloys were developed from the GX40 NiCrSiNb 35-26 and GX40 CrNiSiNb 24-24 grades, as per the EN 10295 norm.

After defining the grades, the alloys' chemical composition was defined so as to study the microstructure in the as cast state, and its evolution at 800 and 1000°C. The steels showed an essentially austenitic microstructure, together with a niobium and chromium carbide network along the austenite's grain boundaries. After heat treatment stages, the alloys exhibited a thickening of the carbide network. At 1000°C the precipitation did not occur only in the grain boundaries, but also inside the grains. In the GX40 CrNiSiNb 24-24 there was a formation of a new phase, which could be phase G.

Tensile tests were conducted, which shows worse values for the Rm and Rp0,2 for the GX40 NiCrSiNb 35-26.

The steel GX40 NiCrSiNb 24-24 presents better creep resistant properties, overcoming the 100 hours of testing required by the norm.

Key-words: Poured austenitic stainless steels; Creep; Chromium and niobium carbides.

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	III
Índice de Figuras.....	VI
Índice de tabelas	IX
1. INTRODUÇÃO	- 1 -
1.1 OBJETIVOS	- 1 -
1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	- 2 -
2 Enquadramento Teórico.....	- 3 -
2.1 Os Aços inoxidáveis.....	- 3 -
2.2 Aços inoxidáveis vazados	- 4 -
2.3 Efeito dos elementos de liga	- 6 -
3. AÇOS VAZADOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS RESISTENTES À FLUÊNCIA	- 8 -
3.1 MICROESTRUTURA	- 8 -
3.2 Fases intermetálicas	- 9 -
3.2.1 Fase sigma	- 9 -
3.2.2 Fase G	- 11 -
3.3.3 Fase Chi	- 11 -
3.3.4 Fase Laves	- 12 -
3.4 Carbonetos.....	- 12 -
3.4.1 Carbonetos de cromo (M_7C_3 , $M_{23}C_6$)	- 12 -
3.4.2 Carbonetos de nióbio (MC)	- 13 -
3.5. Fluência	- 14 -
4. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	- 16 -
4.1 Escolha do grau e definições da composição química do material	- 16 -
4.2 Materiais.....	- 16 -
4.3 Vazamento	- 17 -
4.4 Tratamentos Térmicos	- 17 -
4.5 Ensaio de rotura por fluência.....	- 17 -
4.6 Preparação metalográfica	- 20 -
4.7 Ensaio de Dureza	- 21 -

4.8 Ensaio de Tração.....	- 21 -
5 Resultados e discussão de resultados.....	- 22 -
5.1 Caracterização dos aços ast-cast.....	- 22 -
5.2 Tração	- 26 -
5.3 Caracterização microestrutural dos aços a 800°C e 1000°C	- 27 -
5.3.1 Estágio a 800°C	- 27 -
5.3.2 Estágio a 1000°C	- 30 -
5.4 Dureza	- 34 -
5.5 FLUÊNCIA.....	- 36 -
6. CONCLUSÕES	- 39 -
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	- 40 -

Índice de Figuras

Figura 1- Diagrama de Schaeffler (Ni_{eq} = Níquel equivalente e Cr_{eq} = Crômio equivalente)	- 4 -
Figura 2- Microestrutura típica de um aço HP-Nb [15]	- 8 -
Figura 3- Diagrama TTT das várias fases precipitadas em ligas resistentes a altas temperaturas [16].....	- 9 -
Figura 4- Fase Sigma (assinalada com setas) [20]	- 10 -
Figura 5- Fase G (a cinzento) formada junto dos carbonetos do tipo MC[22]	- 11 -
Figura 6- Fase G, carbonetos do tipo MC e $M_{23}C_6$ formados na fronteira de grão [26] -	13 -
Figura 7- Carbonetos de nióbio e crômio numa liga HP40-Nb [27]	- 14 -
Figura 8- Curva típica de ensaio de fluência [2].....	- 14 -
Figura 9- Provetes das ligas em estudo	- 17 -
Figura 10- Provette para ensaio de fluência	- 18 -
Figura 11- Provete roscado nas peças da máquina	- 18 -
Figura 12- Extensómetros mecânicos do tipo LVDT	- 18 -
Figura 13- Forno do equipamento.....	- 19 -
Figura 14- Controladores dos termopares	- 19 -
Figura 15- Controlador que aplica e controla a força	- 19 -
Figura 16- Software Catman para aquisição de dados.....	- 19 -
Figura 17- Máquina de fluência com todo o equipamento para realização do ensaio -	20 -
Figura 18- Esquema de provete de tração (\varnothing 12,5 mm).....	- 21 -
Figura 19- Microestrutura de bruto de fundição do aço 35-26-1 obtido em microscopia ótica	- 22 -
Figura 20- Microestrutura de bruto de fundição do aço 35-26-1 em SEM ...	- 22 -
Figura 21- Microestrutura de bruto de fundição do aço 24-24-1,5 em microscopia ótica	- 22 -
Figura 22- Microestrutura de bruto de fundição do aço 24-24-1,5 em SEM. -	22 -
Figura 23- Microestrutura de bruto de fundição do aço 24-24-1,5 obtido por SEM	- 24 -
Figura 24- Análise EDS da zona Z1	- 24 -
Figura 25- Análise EDS da zona Z2	- 24 -
Figura 26- Análise EDS da zona Z3	- 24 -
Figura 27 - Análise EDS da zona Z4	- 24 -
Figura 28- Microestrutura de bruto de fundição do aço 24-24-1,5 em SEM. -	25 -
Figura 29- Análise EDS da zona Z5	- 25 -
Figura 30- Microestrutura do aço 35-26-1 uma inclusão de aluminossilicato	- 25 -
Figura 31- Microestrutura do aço 35-26-1 mostrando uma inclusão de aluminossilicato	- 25 -
Figura 32- Carbonetos de crômio com diferentes morfologias.....	- 26 -

Figura 33- Evolução microestrutural do aço 35-26-1 ao fim de 0 h, 20 h, 44 h, 68 h, 92 h e 100 h.	- 28 -
Figura 34- Evolução microestrutural do aço 24-24-1,5 ao fim de 0 h, 20 h, 44 h, 68 h, 92 h e 100 h.....	- 28 -
Figura 35-Microestrutura do aço 35-26-1 ao fim de 20 h	- 29 -
Figura 36- Microestrutura do aço 35-26-1 ao fim de 100 h	- 29 -
Figura 37- Microestrutura do aço 24-24-1,5 ao fim de 20 h	- 29 -
Figura 38-Microestrutura do aço 24-24-1,5 ao fim de 100 h.....	- 29 -
Figura 39- Evolução microestrutural do aço 35-26-1 ao fim de 0 h, 20 h, 44 h, 68 h, 92 h e 100 h.	- 30 -
Figura 40- Evolução microestrutural do aço 24-24-1,5 ao fim de 0 h, 20 h, 44 h, 68 h, 92 h e 100 h.....	- 30 -
Figura 41- Microestrutura do aço 35-26-1 ao fim de 20 h de estagio a 1000°C ..	- 31 -
Figura 42- Microestrutura do aço 35-26-1 ao fim de 20 h de estagio a 1000°C em SEM	- 31 -
Figura 43- Microestrutura do aço 35-26-1 ao fim de 100 h a 1000°C.....	- 31 -
Figura 44- Microestrutura do aço 35-26-1 ao fim de 100 h a 1000°C em SEM	- 31 -
Figura 45- Microestrutura do aço 24-24-1,5 ao fim de 20 h de estagio a 1000°C	- 32 -
Figura 46- Microestrutura do aço 24-24-1,5 ao fim de 20 h de estagio a 1000°C em SEM	- 32 -
Figura 47- Microestrutura do aço 24-24-1,5 ao fim de 100 h de estagio a 1000°C	- 32 -
-	
Figura 48- Microestrutura do aço 24-24-1,5 ao fim de 100 h de estagio a 1000°C em SEM	- 32 -
Figura 49- Precipitação da fase G a partir de partículas de carboneto de nióbio-	33 -
Figura 50- Análise EDS da fase G	- 33 -
Figura 51- Carbonetos de crómio com forma de polígonos regulares e alongados no aço 35-26-1.....	- 33 -
Figura 52- Carbonetos de crómio com forma de polígonos regulares e alongados no aço 24-24-1,5	- 33 -
Figura 53- Variação da dureza HV10 ao longo do tempo para o aço 35-26-1 a 800°C.	- 34 -
Figura 54- Variação da percentagem de carbonetos de crómio e de nióbio ao longo do tempo para o aço 35-26-1 a 800°C	- 34 -
Figura 55- Variação da dureza HV10 ao longo do tempo para o aço 35-26-1 a 1000°C	- 34 -
Figura 56- Variação da percentagem de carbonetos de crómio e de nióbio ao longo do tempo para o aço 35-26-1 a 1000°C.....	- 34 -
Figura 57- Variação da dureza HV10 ao longo do tempo para o aço 24-24-1.5 a 800°C	- 35 -
Figura 58- Variação da percentagem de carbonetos de crómio e de nióbio ao longo do tempo para o aço 24-24-1,5 a 800°C.....	- 35 -

Figura 59- Variação da dureza HV10 ao longo do tempo para o aço 24-24-1.5 a 1000°C.....	- 35 -
Figura 60- Variação da percentagem de carbonetos de cromo e de nióbio ao longo do tempo para o aço 24-24-1,5 a 1000°C	- 35 -
Figura 61- Curvas de fluência do material 35-26-1	- 36 -
Figura 62- Curvas de fluência do material 24-24-1,5	- 36 -
Figura 63- Microestrutura do ensaio de fluência ao fim de 72 h (35-26-1)	- 38 -
Figura 64- Microestrutura após 68 h de estágio (35-26-1)	- 38 -
Figura 65- Microestrutura do ensaio de fluência ao fim de 150 h (24-24-1,5) ...	- 38 -
Figura 66- Microestrutura após 100 h de estágio (24-24-1,5)	- 38 -

Índice de tabelas

Tabela 1- Designação ACI para os vários aços inoxidáveis resistentes a altas temperaturas [7]	- 6 -
Tabela 2- Propriedades mecânicas à temperatura ambiente das ligas GX40CrNiSiNb 24-24 e GX40NiCrSiNb 35-26 [32].....	- 16 -
Tabela 3- Propriedades mecânicas a altas temperaturas das ligas GX40CrNiSiNb 24-24 e GX40NiCrSiNb 35-26 [32].....	- 16 -
Tabela 4- Composições químicas dos materiais em estudo.....	- 17 -
Tabela 5- Ataque químico utilizado para revelar microestrutura das ligas em estudo	- 20 -
Tabela 6- Resultados tração para o material 35-26-1	- 27 -
Tabela 7- Resultados tração para o material 24-24-1,5	- 27 -

1. INTRODUÇÃO

A Ferespe - Fundição de Ferro e Aço, Lda, iniciou a sua atividade, pioneira em Portugal, na produção de ferros de alta liga. Com o avançar do tempo começou a produzir também aços de média e baixa liga e aços inoxidáveis, destacando-se o super-duplex e super-austeníticos.

Com um volume de vendas de peças fundidas ferrosas que rondam 1000 ton/ano, a Ferespe exporta para a Europa e América do Norte, cerca de 85% da sua produção. Os produtos vendidos albergam áreas bastante abrangentes, como por exemplo, a indústria ferroviária e petroquímica.

As aspirações da empresa e de toda a sua equipa são enormes, estando sempre voltadas para o futuro, daí o seu envolvimento em projetos de investigação e desenvolvimento em diversas áreas, sempre em parceria com as “fontes do saber” mais avançadas nas áreas de interesse, nacionais e internacionais.

Posicionada num mercado que se caracteriza por pequenas e médias séries, prazos de entrega curtos, padrões de qualidade elevados e cumprimento de requisitos ambientais, a FERESPE distingue-se pelo desempenho e perfil de risco, notando-se como um motor da economia nacional, prosseguindo estratégias de crescimento e liderança competitiva.

O trabalho de mestrado desenvolvido surgiu do interesse da FERESPE em desenvolver um aço inoxidável resistente a altas temperaturas (800°C e 1000°C). Decidiu-se preparar duas ligas austeníticas com base nos graus GX40NiCrSiNb 35-26 e GX40CrNiSiNb 24-24, da norma EN10295.

Neste sentido, o principal objetivo deste projeto consistiu na elaboração e caracterização dos dois materiais, a partir de vários ensaios: dureza, tração, fluência e análise microestrutural. Pretendeu-se comparar o comportamento a altas temperaturas com vista à seleção do material com melhor resposta.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos:

- Estudar a influência da temperatura do tratamento térmico na microestrutura;
- Estudar o efeito da temperatura nas propriedades mecânicas;

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O trabalho foi escrito e estruturado em 7 capítulos. Neste primeiro capítulo será apresentada uma síntese bibliográfica relativamente aos aços inoxidáveis, aos aços inoxidáveis vazados e aços resistentes a altas temperaturas.

Posteriormente serão apresentados os aços inoxidáveis austeníticos resistentes à fluência, bem como a microestrutura e o seu comportamento à fluência. Em seguida será apresentada a componente experimental a metodologia seguida, com os vários resultados e sua interpretação, que levaram às conclusões finais e perspectivas de trabalho futuro.

2 Enquadramento Teórico

2.1 Os Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas à base de ferro contendo um teor de cromo mínimo de 11% [1, 2]. Este elemento forma uma camada protetora tornando estes materiais resistentes à corrosão. Estes aços, comparativamente aos aços estruturais e de ferramenta, apresentam um tempo de vida superior quando expostos a altas temperaturas (como, por exemplo, no caso da indústria petroquímica) [3].

O seu elevado custo condiciona a sua escolha na decisão sobre o material a selecionar. Do ponto de vista microestrutural existem cinco grandes classes de aços inoxidáveis [1]:

- Ferríticos;
- Martensíticos;
- Austeníticos;
- Endurecidos por precipitação;
- Duplex;

Aços inoxidáveis ferríticos podem conter um teor de cromo entre os 10% e 30%. A sua estrutura é essencialmente ferrítica a qualquer temperatura. No que diz respeito à resistência à corrosão apresentam um desempenho inferior quando comparados com os austeníticos, contudo têm a vantagem económica, devido ao baixo teor em níquel. Pode-se encontrar este tipo de aços em peças técnicas, câmaras de combustão e em equipamentos de cozinha [1, 3, 4].

Os aços inoxidáveis martensíticos apresentam um teor de cromo entre os 12% e os 17%. O teor deste elemento é limitado para que seja possível a realização de têmpera. A sua resistência à corrosão é inferior, comparativamente, aos ferríticos e a sua aplicabilidade focaliza-se em instrumentos cirúrgicos, moldes para vidros e peças resistentes ao desgaste [1, 3, 4].

Aços inoxidáveis austeníticos podem ser encontrados em equipamentos aeronáuticos, componentes de fornos e na construção com fins decorativos. O teor de cromo varia entre os 17% e os 25% [1, 3, 4].

Os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são endurecidos por um tratamento térmico de envelhecimento. São usados em componentes de motores e turbinas e em peças da indústria aeronáutica [1, 3].

Os aços inoxidáveis duplex combinam características dos ferríticos e dos austeníticos. O teor de crómio é elevado dando garantias ao material quando exposto a atmosferas redutoras e oxidantes [1].

A figura 1 apresenta o diagrama de Schaeffler que relaciona o teor de crómio e níquel equivalente para cada uma das classes anteriormente descritas.

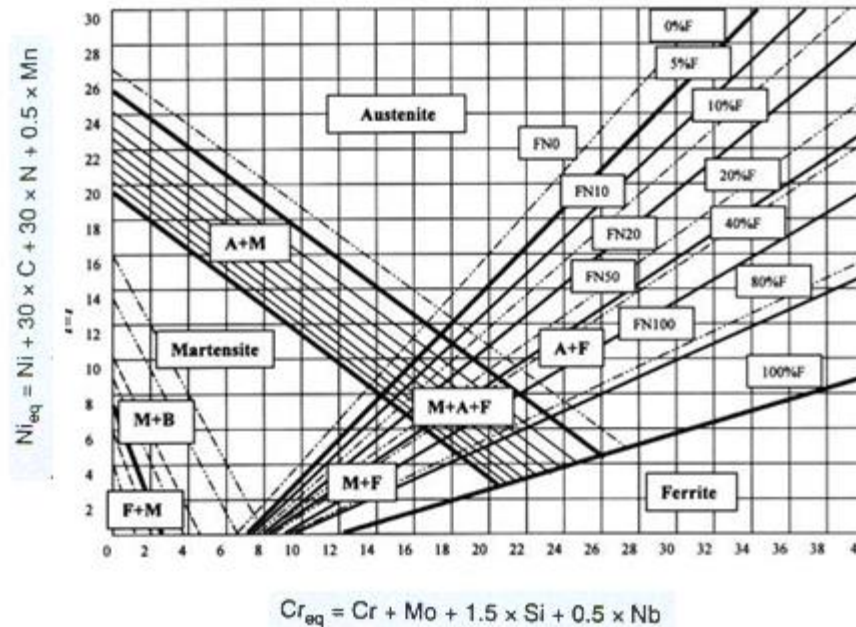


Figura 1- Diagrama de Schaeffler (Ni_{eq} = Níquel equivalente e Cr_{eq} = Crómio equivalente)

2.2 Aços inoxidáveis vazados

Os aços inoxidáveis vazados são normalmente classificados em dois tipos: resistentes à corrosão ou resistentes a altas temperaturas. Os aços resistentes à corrosão são aqueles que podem ser utilizados em ambientes aquosos e gasosos até temperaturas inferiores a 650°C. Para que possam ter uma boa resistência à corrosão o teor de carbono, deve ser inferior a 0,03% e a quantidade de carbonetos de crómio precipitados deve ser o mais baixo possível. Nos aços resistentes a altas temperaturas (acima de 650°C) o teor em carbono é mais elevado (pode atingir 0,75%) para melhorar a resistência à fluência. [3, 5, 6].

O instituto “The Alloy Casting Institute”, recorre a um código de duas letras para identificar as ligas resistentes a altas temperaturas. A primeira, H, indica que são ligas aptas a temperaturas superiores a 650°C. A segunda letra, de A a X, indica o teor de níquel presente da liga. A tabela 1 apresenta um conjunto de ligas resistentes a altas temperaturas com composição química diferente [3].

Os aços resistentes a altas temperaturas podem ser sujeitos a uma exposição contínua ou intermitente a altas temperaturas sem que ocorra perda das suas propriedades. O seu teor em carbono, como já foi referido, comparativamente aos aços inoxidáveis resistentes à corrosão, é superior, sendo o responsável pela resistência do material a altas temperaturas, devido à sua facilidade de formar carbonetos.

Como se pode analisar na tabela 1 os aços resistentes a altas temperaturas podem ser divididos em três grandes grupos [3]:

- Ligas de ferro-crómio;
- Ligas de ferro-crómio-níquel;
- Ligas de ferro-níquel-crómio;

As primeiras apresentam um teor de cromo entre os 10% e os 30%, podendo conter ainda um pouco de níquel. Esta classe apresenta boa resistência à oxidação e uma resistência a altas temperaturas limitada (até 760°C). O teor em cromo varia em função da temperatura à qual o material será sujeito [3].

O teor de cromo das ligas ferro-cromo-níquel é superior a 13% e o teor de níquel no mínimo 7%, sendo o teor de cromo sempre superior ao de níquel. Apresentam boa resistência a atmosferas oxidantes e redutoras e boa ductilidade, contudo, a temperatura à qual podem ser sujeitos tem que ser moderada [3].

As ligas ferro-níquel-cromo podem ser usados em atmosferas redutoras e oxidantes, excetuando os casos em que o enxofre é alto. Podem ser usados a temperaturas severas (acima de 1150°C) e o teor de níquel é no mínimo 25% e o de cromo 10%. Neste tipo de aços o teor de níquel é sempre superior ao de cromo [3].

Tabela 1- Designação ACI para os vários aços inoxidáveis resistentes a altas temperaturas [7]

Designação ACI	Cr	Ni	C	Mn max	Si max	Mo max
HA	8-10	-	0.20max	0.35-0.65	1.00	0.90-1.20
HC	26-30	4max	0.50max	1.00	2.00	0.5
HD	26-30	4-7	0.50max	1.50	2.00	0.5
HE	26-30	8-11	0.20-0.50	2.00	2.00	0.5
HF	19-23	9-12	0.20-0.40	2.00	2.00	0.5
HH	24-28	11-14	0.20-0.50	2.00	2.00	0.5
HI	26-30	14-18	0.20-0.50	2.00	2.00	0.5
HK	24-28	18-22	0.20-0.6	2.00	2.00	0.5
HL	28-32	18-22	0.20-0.60	2.00	2.00	0.5
HN	19-23	23-27	0.20-0.50	2.00	2.00	0.5
HP	24-28	33-37	0.35-0.75	2.00	2.00	0.5
HT	15-19	33-37	0.35-0.75	2.00	2.50	0.5
HU	17-21	37-41	0.35-0.75	2.00	2.50	0.5
HW	10-14	58-62	0.35-0.75	2.00	2.50	0.5
HX	15-19	64-68	0.35-0.75	2.00	2.50	0.5

Estes aços têm uma vasta gama de aplicações, podendo ser usados em fornos, turbinas de gás, equipamento militar e na indústria petroquímica [8].

2.3 Efeito dos elementos de liga

O cromo proporciona uma boa resistência à corrosão, formando um filme protetor na superfície do material [9]. A temperatura à qual as peças podem ser sujeitas varia com o teor de cromo. Algumas fontes [10], referem que para teores inferiores a 18%

a temperatura deve ser inferior a 816°C; para uma temperatura até 982°C, a quantidade de cromo que permite ao material manter as propriedades mecânicas é 18-20%; para uma temperatura até 1093°C o teor de cromo deve ser pelo menos 25% [10].

O cromo é um forte estabilizador de ferrite. Para ligas sujeitas a temperaturas elevadas durante longos períodos, o cromo pode ser um problema, uma vez que promove a formação de fase sigma e carbonetos, fazendo com que o aço nas zonas de fronteira de grão fique empobrecido deste elemento, originando locais mais propícios à ocorrência de corrosão.

O níquel é um forte estabilizador de austenite, evitando assim que se forme ferrite a temperaturas elevadas. Teores mais elevados promovem a formação de uma microestrutura totalmente austenítica, evitando assim a formação de fases prejudiciais como a sigma e a chi, uma vez que, estas fases se formam mais rapidamente a partir da ferrite devido à difusividade ser mais elevada [10].

A adição de nióbio em ligas que são usadas a altas temperaturas, deve-se à maior aptidão que este elemento apresenta em se ligar ao carbono, comparativamente ao cromo. Esta afinidade é de extrema importância, evitando assim o fenômeno de sensibilização, ou seja, quando se utiliza um aço inoxidável a temperaturas acima da temperatura ambiente, irá ocorrer a formação de carbonetos de cromo junto das fronteiras de grão, diminuindo o teor de cromo nessas zonas e aumentando a possibilidade de corrosão [8, 11]. Este elemento forma carbonetos do tipo NbC, que são mais estáveis que os carbonetos de cromo, dificultando assim o movimento das deslocamentos. A formação de carbonetos de nióbio limita o deslizamento pelas fronteiras de grão, aumentando a resistência à tração.

O carbono é o elemento mais importante deste tipo de ligas, pois é ele que confere resistência a altas temperaturas. Contudo, o seu teor deve ser o menor possível para que se possa evitar o fenômeno de sensibilização. Quando os aços inoxidáveis são utilizados a uma temperatura superior à temperatura ambiente, na sua estrutura ocorre a precipitação de carbonetos de cromo nas fronteiras de grão, zona onde o teor de cromo decresce, diminuindo a resistência à corrosão [8].

3. AÇOS VAZADOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS RESISTENTES À FLUÊNCIA

3.1 MICROESTRUTURA

A estrutura destes aços resistentes a altas temperaturas é austenítica, podendo conter alguma ferrite. Os teores de níquel e cromo devem ser selecionados para que se obtenha um aço com resistência à alta temperatura bem como resistência à corrosão [3].

A microestrutura base dos aços resistentes a altas temperaturas consiste numa matriz austenítica e uma rede de carbonetos de cromo que aumentam a resistência a temperaturas elevadas. Por esta razão o teor de carbono destes aços é superior aos aços resistentes à corrosão, permitindo assim a precipitação de carbonetos de cromo. O engrossamento da rede de carbonetos de cromo aumenta com o aumento do teor de carbono, devido à elevada difusividade deste elemento [3, 12, 13].

Elementos como o nióbio ou titânio, uma vez que têm uma maior afinidade para o carbono do que o cromo, formam carbonetos finos de liga mais estáveis aumentando assim a resistência à fluência destes aços [11-14]. A figura 2 apresenta uma microestrutura típica de um aço inoxidável resistente a altas temperaturas.

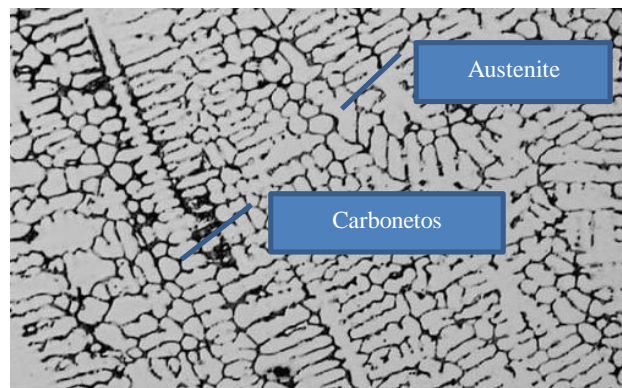


Figura 2- Microestrutura típica de um aço HP-Nb [15]

As temperaturas às quais estes aços são sujeitos promove uma fina dispersão de carbonetos de nióbio conferindo ao material uma elevada resistência que é mantida a altas temperaturas.

Quando estes materiais são sujeitos a estágios longos, podem precipitar inúmeras fases. Em seguida são apresentadas as várias fases intermetálicas que podem ser encontradas nos aços vazados resistentes a altas temperaturas.

3.2 Fases intermetálicas

Existem quatro tipos de fases intermetálicas que podem precipitar nos aços inoxidáveis austeníticos: Sigma, G, Chi e Laves. A cinética de formação destas fases é apresentada na figura 3. A fase Sigma e Chi são nefastas, uma vez que causam a fragilização do material e o empobrecimento da matriz em crómio, molibdénio, titânio, nióbio e vanádio.

A fase Laves, para além de causar a perda de ductilidade e empobrecimento da matriz em molibdénio, titânio e nióbio, provoca também um endurecimento por precipitação. A fase G em aços modificados por nióbio favorece a fluência, devido ao aumento de volume desta fase durante a sua formação, que causa um aumento da energia interfacial.

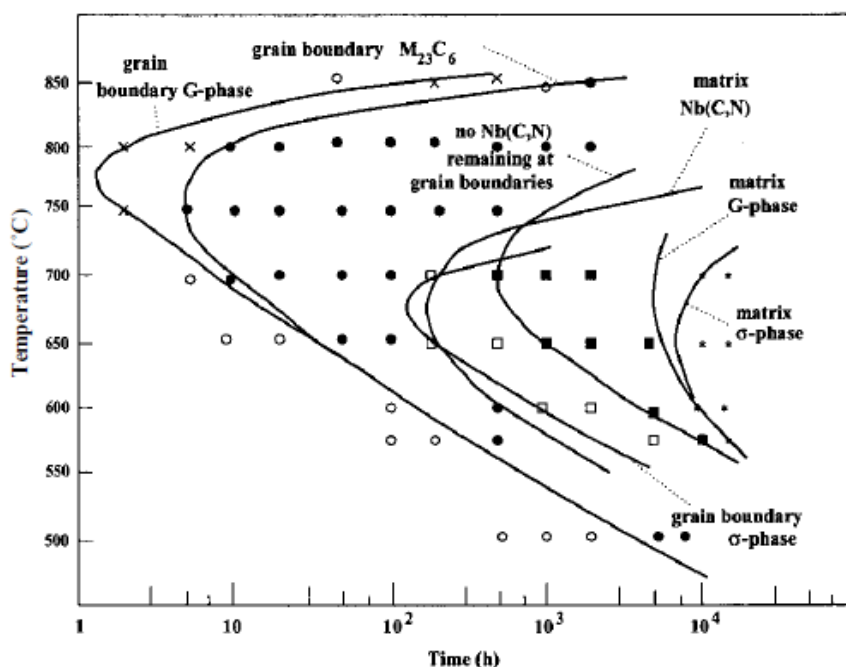


Figura 3- Diagrama TTT das várias fases precipitadas em ligas resistentes a altas temperaturas [16]

3.2.1 Fase sigma

A fase sigma (figura 4) é rica em crómio (cerca de 47%) e desenvolve-se em aços inoxidáveis com teores de crómio acima dos 15%. Esta fase é caracterizada por ser dura e frágil tendo por isso um efeito direto nas propriedades mecânicas [16, 17].

Em aços com uma estrutura totalmente austenítica a sua precipitação é muito lenta, podendo ser necessário milhares de horas para a sua formação. A cinética lenta deve-se à dificuldade na nucleação (nucleia sempre incoerentemente com a matriz e em locais de alta energia, por exemplo, em juntas triplas, fronteiras de grão e de

maclas) e o crescimento (depende da difusividade dos elementos substitucionais, uma vez que não dissolve elementos intersticiais) [16] [18]. A sua formação pode ser mais ou menos rápida conforme o seu teor de crómio. Quanto maior for o teor deste elemento maior é sua difusividade e conseqüentemente maior a rapidez da formação da fase sigma. A estrutura do material também influencia a formação desta fase, numa estrutura ferrítica a formação desta fase é mais rápida, devido à difusividade do crómio ser maior nesta fase [19].

Esta fase é de difícil identificação, visto que a sua morfologia e composição química são variáveis [18].

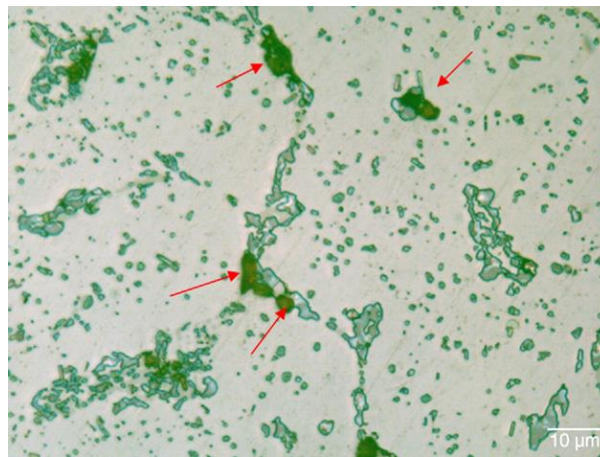


Figura 4- Fase Sigma (assinalada com setas) [20]

Vários elementos presentes nos aços influenciam a precipitação da fase sigma [21]: o molibdénio, sendo um elemento que potencia a formação de ferrite, potencia também a formação da fase sigma. Pelo contrário, o azoto reduz a cinética de formação da fase sigma, uma vez que este elemento potencia a formação da austenite. Na presença de silício a formação desta fase pode ocorrer para teores de crómio mais reduzidos.

O níquel e o manganês atrasam a formação da fase sigma, ainda que o manganês o faça de uma maneira mais expressiva.

O nióbio quando adicionado forma carbonetos, nitretos e promove a formação da fase Laves. Alguns autores[16] defendem que este elemento promove a formação da fase sigma.

O titânio e o vanádio promovem a formação da fase sigma, contudo a temperaturas elevadas.

3.2.2 Fase G

A fase G (figura 5) é um composto intermetálico formado nos aços inoxidáveis austeníticos com nióbio. A sua formação ocorre entre os 500°C e os 850°C apresentando uma fórmula geral $A_{16}D_6C_7$, em que A geralmente é níquel, D é nióbio ou titânio e C é um elemento do IV grupo da tabela periódica onde se inclui o silício [16].

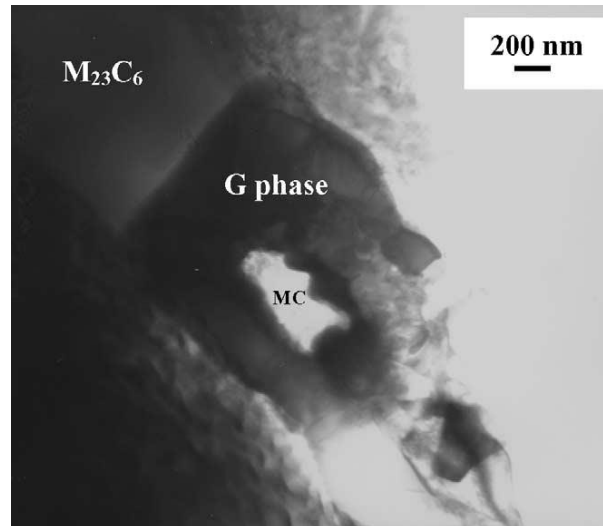


Figura 5- Fase G (a cinzento) formada junto dos carbonetos do tipo MC[22]

Esta fase, inicialmente, foi confundida com um carboneto do tipo M_6C , devido à composição química e estrutura semelhante [16].

A formação da fase G pode resultar da decomposição da ferrite delta, ou da instabilidade a altas temperaturas dos carbonetos de nióbio[15, 23]. A dissolução destes carbonetos liberta carbono que se liga com o silício e nióbio formando-se assim a fase G. A instabilidade a altas temperaturas dos carbonetos de nióbio faz com que esta fase inicie a sua formação junto deles após longos tempos de tratamento térmico ou de serviço [14].

Os requisitos gerais para a formação da fase G são:

- Limites de grão;
- Aços estabilizados com nióbio

3.3.3 Fase Chi

Esta é a fase com menor precipitação e só ocorre na presença de molibdénio e titânio. A sua fórmula química é $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ apresentando uma composição próxima da fase sigma, contudo pode ser classificada como carboneto do tipo $M_{18}C$ devido aos grandes interstícios onde se pode alojar o carbono [16, 18] . A sua precipitação

ocorre antes da formação da fase sigma e à semelhança desta apresenta um efeito nefasto nos materiais [18].

A sua nucleação ocorre nas fronteiras de grão, nas fronteiras de macla e incoerências e para tempos longos (cerca de 25 000 horas para temperaturas entre 700°C e 800°C) [16, 21].

3.3.4 Fase Laves

A fase Laves pode ser encontrada em vários graus dos aços austeníticos. É estável a temperaturas inferiores a 815°C e depende do teor de molibdénio, nióbio e titânio. As fases Laves mais frequentes são: Fe₂Mo, Fe₂Nb e Fe₂Ti. [16, 21]. Esta fase precipita predominantemente no interior dos grãos, contudo pode precipitar em fronteiras de grão e em fronteiras de macla.

3.4 Carbonetos

Durante a solidificação dos aços inoxidáveis resistentes a altas temperaturas, geralmente formam-se carbonetos contendo crómio e/ou outros elementos formadores de carbonetos. Os carbonetos precipitam mais rapidamente que as fases intermetálicas, devido à alta difusividade intersticial do carbono.

Os carbonetos podem ser primários ou secundários dependendo do momento em que são formados. Os primários formam-se na solidificação do material a partir do líquido. Os secundários são os formados durante o arrefecimento ao ar ou tratamento térmico. O lugar preferencial para precipitação são as fronteiras de grão, seguindo-se as maclas e por fim lacunas.

A presença de carbonetos tem aspetos favoráveis, nomeadamente dificultam o deslizamento das fronteiras de grão aumentando assim a resistência à fluência. O mais importante é a sensibilização à corrosão (fenómeno associado ao empobrecimento de crómio próximo das regiões das fronteiras de grão) [18].

3.4.1 Carbonetos de crómio (M₇C₃, M₂₃C₆)

Os carbonetos de crómio podem ser de dois tipos, M₇C₃ e M₂₃C₆, podendo ocorrer uma transformação dos primeiros nos segundos. Neste caso, a razão do carbono passa de 0,09 para 0,06. A estequiometria dos carbonetos de crómio pode sofrer esta transformação, devido a elementos estabilizadores, tais como o nióbio, que possuem maior afinidade para o carbono. Assim, à medida que se formam carbonetos de nióbio

(com o estágio) menor é a quantidade de carbono livre, ocorre a transformação de M_7C_3 em $M_{23}C_6$ [24, 25].

Os carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$ (figura 6) são mais ricos em cromo e a sua formação ocorre para temperaturas entre 500 e 850°C. Este tipo de carbonetos nucleiam facilmente, conseqüentemente são identificados após tratamentos térmicos de pequena duração [16, 23].

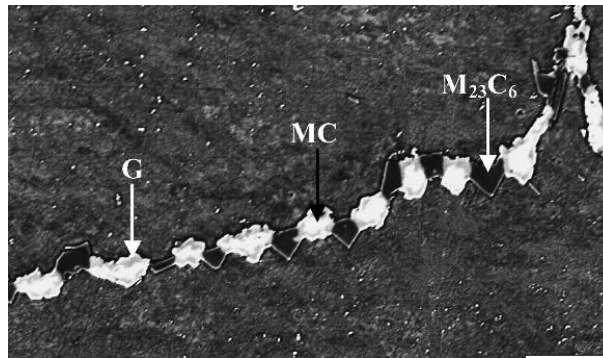


Figura 6- Fase G, carbonetos do tipo MC e $M_{23}C_6$ formados na fronteira de grão [26]

Os carbonetos de cromo nucleiam preferencialmente nas fronteiras de grão. A presença destes carbonetos pode causar corrosão intergranular, devido ao empobrecimento de cromo nas regiões próximas das fronteiras de grão [18].

3.4.2 Carbonetos de nióbio (MC)

Estes carbonetos apresentam-se mais estáveis comparativamente aos carbonetos de cromo. O nióbio (ou titânio) é adicionado para estabilizar o carbono impedindo a formação de carbonetos de cromo e conseqüentemente evitar a corrosão intergranular. A precipitação de carbonetos de nióbio (figura 7) também favorece a resistência à fluência. Os carbonetos do tipo MC permitem melhorar as propriedades mecânicas quando o seu tamanho é limitado e a sua distribuição homogênea [16].

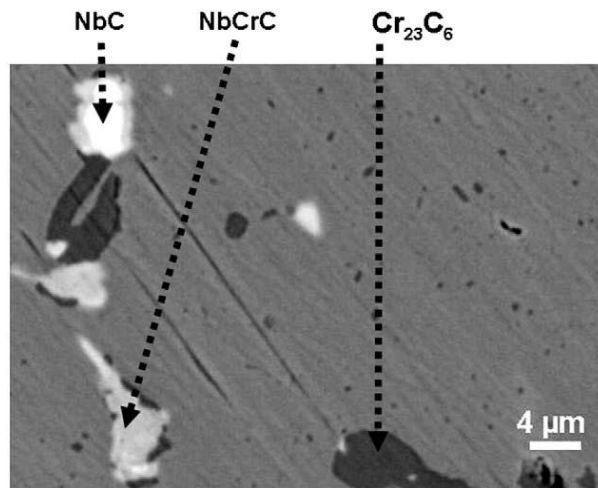


Figura 7- Carbonetos de nióbio e crómio numa lipa HP40-Nb [27]

Os carbonetos de nióbio primários são mais grosseiros, e têm menos influência nas propriedades mecânicas do que os carbonetos secundários. Podem ser dissolvidos por tratamento térmico entre os 1050°C e 1150°C. Os carbonetos secundários são mais finos, precipitam em lacunas, no interior de grãos e têm um papel importante nas propriedades mecânicas [18].

3.5. Fluência

A fluência é definida como a deformação plástica lenta de um material sob ação de uma carga durante um período longo de tempo. Em metais, torna-se importante falar de fluência para temperaturas superiores a 0,5 vezes da temperatura de fusão. A curva deste tipo de ensaio pode ser visto na figura 8 [2, 28].

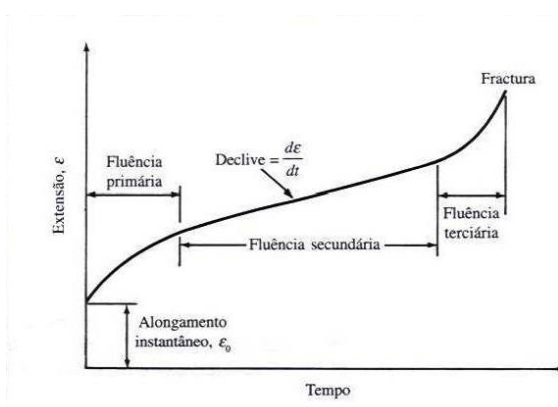


Figura 8- Curva típica de ensaio de fluência [2]

Desta curva destacam-se três zonas distintas [29]:

- Fluência primária: nesta fase a velocidade de deformação diminui, até se obter uma taxa de deformação constante o que acontece normalmente num curto espaço de tempo;
- Fluência secundária: a velocidade de deformação desta zona é praticamente constante; isto acontece devido aos processos de restauração que envolvem deslocamentos móveis e que dificultam o encruamento, fazendo com que a velocidade seja constante;
- Fluência terciária: nesta fase devido a estricção do provete e à formação de vazios nas fronteiras de grão provocando um aumento brusco da velocidade de deformação até à fratura do provete.

A resistência à fluência destes aços depende muito da composição química e da distribuição das fases precipitadas em bruto de fundição, após estagio em serviço ou tratamento térmico. Assim, os carbonetos primários possuem um papel importante na prevenção do deslizamento dos grãos. Carbonetos de cromo dispersos pela matriz na forma de cubos restringe o movimento das deslocamentos [14].

Estudos foram feitos em aços resistentes a altas temperaturas [30] indicaram que a perda de resistência à fluência deve-se ao coalescimento de carbonetos e nitretos com o tempo. Para evitar esta situação são adicionados elementos como o nióbio ou o titânio, que forma carbonetos densos mas finos na matriz que aumenta a resistência à fluência, visto que estes carbonetos sendo mais estáveis não tenderão a coalescer [31].

4. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Escolha do grau e definições da composição química do material

A norma europeia que serve de referência para o fabrico de aços resistentes a altas temperaturas é EN10295 [32]. Aplica-se aos aços vazados para aplicações acima dos 600°C. Apresenta várias classes designadamente, ferríticos, austenítico-ferríticos, austeníticos, ligas de níquel e cobalto.

Os aços escolhidos para o estudo são austeníticos com teores de crómio e níquel diferentes o: GX40NiCrSiNb 35-26 e GX40CrNiSiNb 24-24.

Na tabela 2 e 3 apresentam-se as propriedades mecânicas (à temperatura ambiente e a temperaturas elevadas) estabelecidas na norma europeia para os dois aços em estudo.

Tabela 2- Propriedades mecânicas à temperatura ambiente das ligas GX40CrNiSiNb 24-24 e GX40NiCrSiNb 35-26 [32]

	Rp 0,2 (MPa)	Rm (MPa)	A (%)
GX40CrNiSiNb 24-24	220	450	4
GX40NiCrSiNb 35-26	220	440	4

Tabela 3- Propriedades mecânicas a altas temperaturas das ligas GX40CrNiSiNb 24-24 e GX40NiCrSiNb 35-26 [32]

	800°C σ_r em 100h	1000°C σ_r em 100h
GX40CrNiSiNb 24-24	97 MPa	32 MPa
GX40NiCrSiNb 35-26	90 MPa	30 MPa

σ_r = tensão de rotura em 100h

4.2 Materiais

Foram definidas duas composições químicas, 24-24-1,5 (GX40CrNiSiNb 24-24) e 35-26-1 (GX40NiCrSiNb 35-26) apresentadas na tabela 4.

Tabela 4- Composições químicas dos materiais em estudo

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb
GX40CrNiSiNb 24-24	0,3- 0,5	1,0- 2,5	Max. 2,0	0,04	0,03	23,0- 25,0	Max 0,5	23,0- 25,0	0,80- 1,80
GX40NiCrSiNb 35-26	0,3- 0,5	1,0- 2,5	Max. 2,0	0,04	0,03	24,0- 27,0	Max. 0,5	33,0- 36,0	0,80- 1,80

4.3 Vazamento

Depois de estabelecida a composição química dos dois aços, procedeu-se à fusão e vazamento. A fusão dos metais foi feita num forno de indução com capacidade de 250 kg. A temperatura média de vazamento foi de 1640°C. Foram vazadas dez moldações do 35-26-1 e nove do 24-24-1,5. Cada moldação produzir quatro tarugos, com um diâmetro de 300mm e 250 mm de comprimento (figura 9).



Figura 9- Provetes das ligas em estudo

4.4 Tratamentos Térmicos

A fim de se estudar o efeito da temperatura e do tempo na microestrutura dos materiais e simular as condições de serviço, realizaram-se dois tratamentos de envelhecimento a temperaturas distintas (800°C e 1000°C). Definidas as temperaturas do tratamento foram definidos como tempos de estágio: 20 h, 44 h, 68 h, 92 h e 100 h. O arrefecimento após o tratamento foi ao ar.

4.5 Ensaio de rotura por fluência

Os ensaios de fluência foram realizados em provetes maquinados no estado de bruto de vazamento (figura 10). A temperatura de ensaio foi 800°C e o tempo 100 h. A

carga aplicada (definida pela norma EN 10295) foi 7,1 kN para o 35-26-1 e de 7,6 kN para o 24-24-1,5 e realizaram-se três ensaios para cada aço.

O provete foi roscado nas ferramentas da máquina e posteriormente estas foram roscadas na máquina como é possível observar na figura 11.

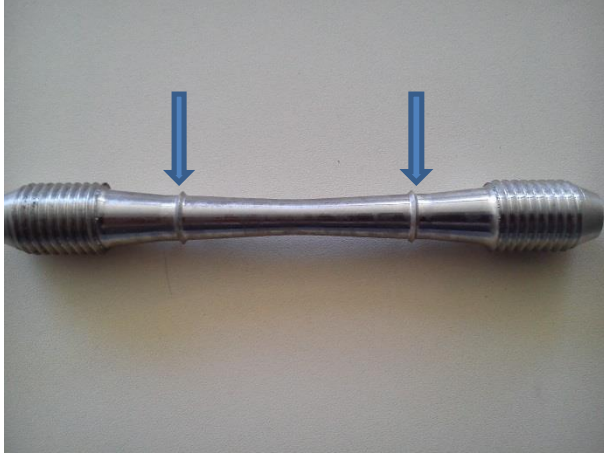


Figura 10- Provete para ensaio de fluência

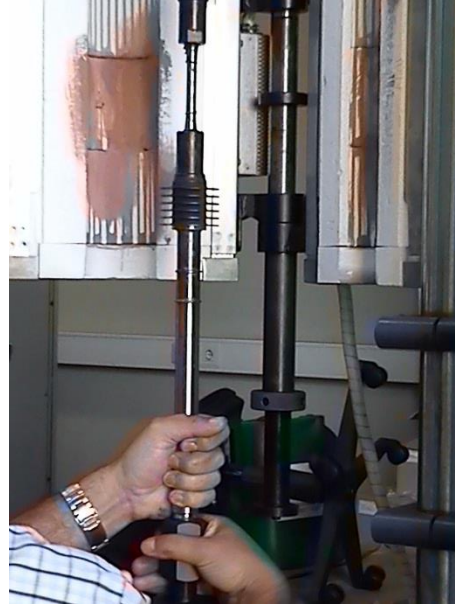


Figura 11- Provete roscado nas peças da máquina

Para controlar a deformação do provete ao longo do tempo foram utilizados dois extensômetros do tipo LVDT (figura 12). Estes extensômetros são colocados diretamente no provete, sobre as marcas (assinalado na figura 9) que delimitam a zona útil.



Figura 12- Extensômetros mecânicos do tipo LVDT

A fim de controlar a temperatura no provete foi colocado um termopar do tipo K na zona útil do provete, ligado a um sistema de aquisição e armazenamento de dados.

Para se dar início ao ensaio, o forno (dotado de três termopares, cada um com o seu controlador figura 13 e 14) foi fechado e ligado até ser atingida a temperatura de 800°C.



Figura 13- Forno do equipamento



Figura 14- Controladores dos termopares

Quando estabilizada a temperatura aplicou-se a força que se pretendia para o ensaio. Foi ligado o sistema de segurança para cortar a aplicação da carga quando ocorre a rotura do provete (figura 15). Para a aquisição de dados do ensaio foi utilizado o software Catman (figura 16).



Figura 15- Controlador que aplica e controla a força



Figura 16- Software Catman para aquisição de dados

Na figura 17 é possível observar o provete montado e todo o equipamento necessário à realização do ensaio de fluência



Figura 17- Máquina de fluência com todo o equipamento para realização do ensaio

4.6 Preparação metalográfica

O corte das amostras foi feito com um disco abrasivo de carboneto de silício (SiC) e o polimento realizou-se em duas etapas (desbaste e acabamento). No desbaste, a sequência de lixas utilizada foi: 180 mesh, 320 mesh, 600 mesh e 800 mesh; no acabamento foram utilizadas partículas abrasivas de 6 micrómetros e 1 micrómetros. Após o polimento foi realizado ataque eletrolítico para revelar a microestrutura dos materiais.

Na tabela 6 encontra-se a composição química da solução de ataque e o procedimento utilizado para revelar a microestrutura das amostras analisadas.

Tabela 5- Ataque químico utilizado para revelar microestrutura das ligas em estudo

Solução	Procedimento
10% Ácido oxálico 100mL de água destilada + 10gr de ácido oxálico	Mergulhar a amostra durante 10 segundos na solução com uma tensão elétrica de 6V.

Com auxílio do microscópio ótico e do software “Leica Materials Workstation V 3.6.3” foram capturadas imagens das várias amostras e a quantificação (dez campos) dos precipitados presentes e análise EDS.

4.7 Ensaio de Dureza

Foram realizados ensaios de dureza Vickers. A carga aplicada foi 10 kg.

Foram realizadas 10 indentações, sobre as superfícies polidas até 1 micrómetro.

4.8 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração realizaram-se no CINFU, e tiveram como objetivo fornecer informação sobre a resistência à tração do material à temperatura ambiente, tendo sido testados dois provetes de cada aço. A figura 18 representa um provete de tração indicando o valor de L_0 .

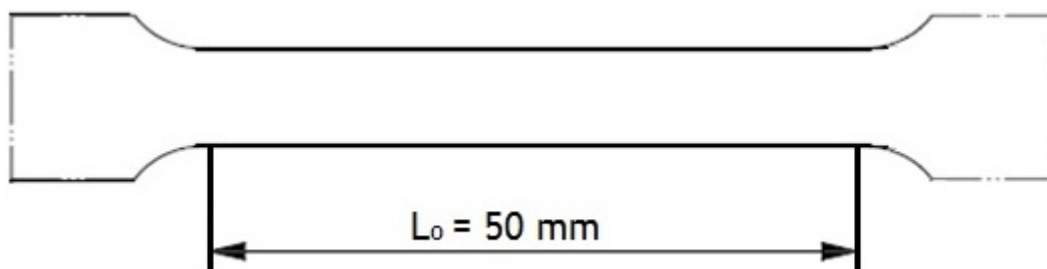


Figura 18- Esquema de provete de tração ($\varnothing 12,5 \text{ mm}$)

5 Resultados e discussão de resultados

5.1 Caracterização dos aços ast-cast

Estes tratamentos térmicos foram realizados com objetivo de analisar as alterações ao nível da microestrutura dos materiais às temperaturas de aplicação pelo cliente. No estado bruto de vazamento a microestrutura destes aços consiste em grãos de austenite, com carbonetos de crómio e de nióbio nas fronteiras de grão da austenite. As microestruturas dos dois aços podem ser analisadas nas figuras 19 a 22.

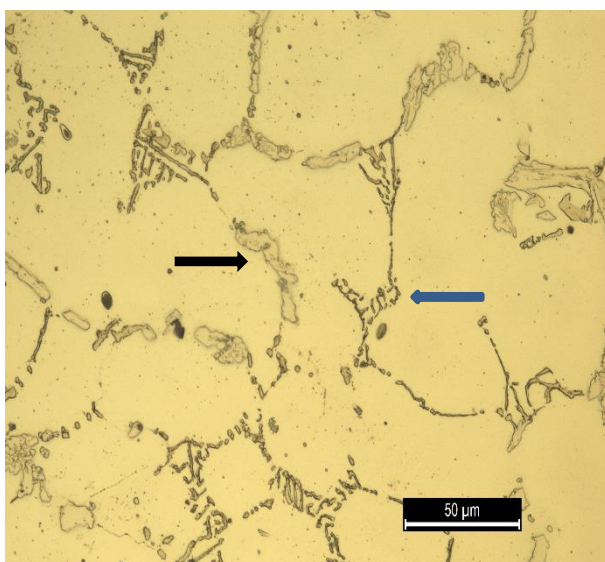


Figura 19- Microestrutura de bruto de fundição do aço 35-26-1 obtido em microscopia ótica

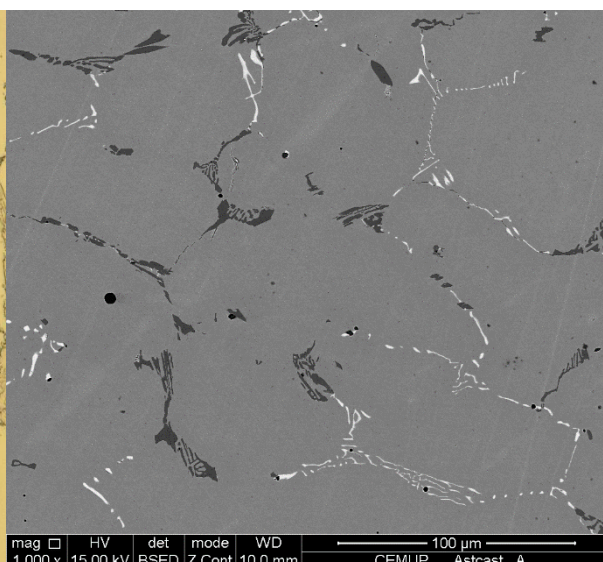


Figura 20- Microestrutura de bruto de fundição do aço 35-26-1 em SEM

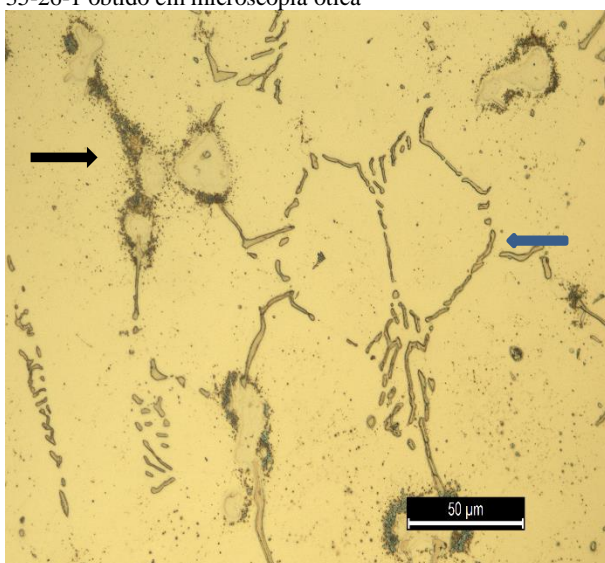


Figura 21- Microestrutura de bruto de fundição do aço 24-24-1,5 em microscopia ótica

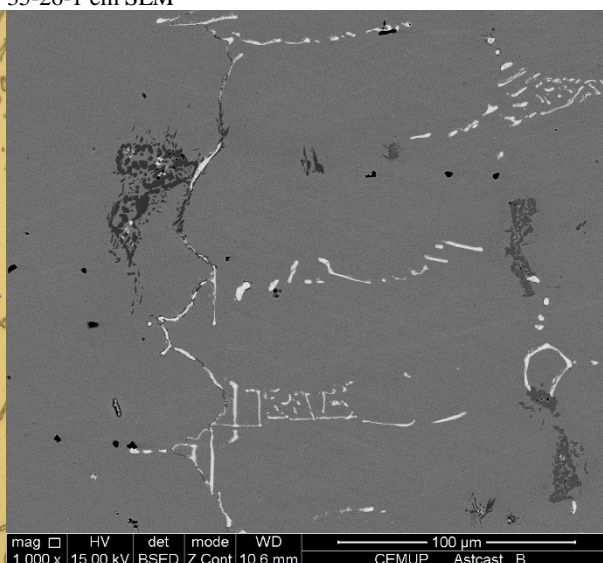


Figura 22- Microestrutura de bruto de fundição do aço 24-24-1,5 em SEM

Da observação das imagens dos materiais, pode-se afirmar que ambas apresentam uma microestrutura semelhante, ou seja, apresentam uma estrutura essencialmente austenítica e dois tipos de carbonetos, os de cromo e os de nióbio. Os carbonetos precipitam em forma de rede nos espaços interdendriticos da austenite. Os carbonetos de cromo, indicados pela seta a preto, são do tipo $M_{23}C_6$ e precipitam nas fronteiras de grão. Os carbonetos de nióbio, indicados pela seta a azul, têm uma forma lamelar e são do tipo NbC. Nas imagens de SEM é possível distinguir melhor estes carbonetos, os de cromo apresentam uma cor mais escura, enquanto os de nióbio apresentam-se a claro, devido ao contraste de número atómico [11, 15].

A análise de SEM e os espectros EDS das zonas assinaladas, permitem identificar a estrutura base destes aços (ver figura 23).

É possível verificar quatro constituintes na figura 23. Nesta imagem observam-se carbonetos de cromo (Z1 e Z2), uma matriz austenítica (Z3) e carbonetos de nióbio (Z4). Nas figuras 24 a 27 é apresentado os espectros EDS das quatro zonas.

A figura 28 permite identificar outros constituintes. A zona Z5 é rica em enxofre, podendo ser um sulfureto de manganês, como é possível observar da análise EDS da figura 29. Ainda na imagem 28 é possível observar uma partícula de alumina isolada na matriz austenítica.

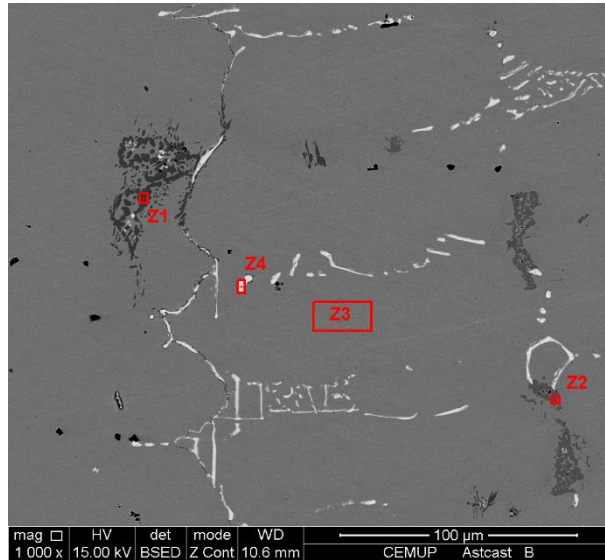


Figura 23- Microestrutura de bruto de fundição do aço 24-24-1,5 obtido por SEM

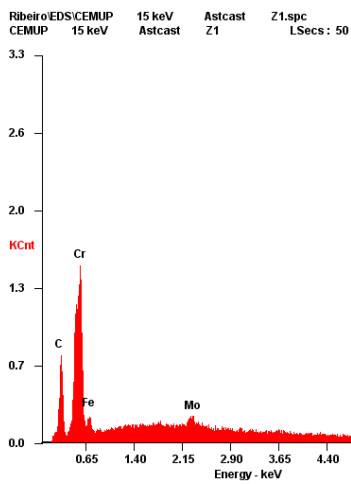


Figura 24- Espectro da zona Z1

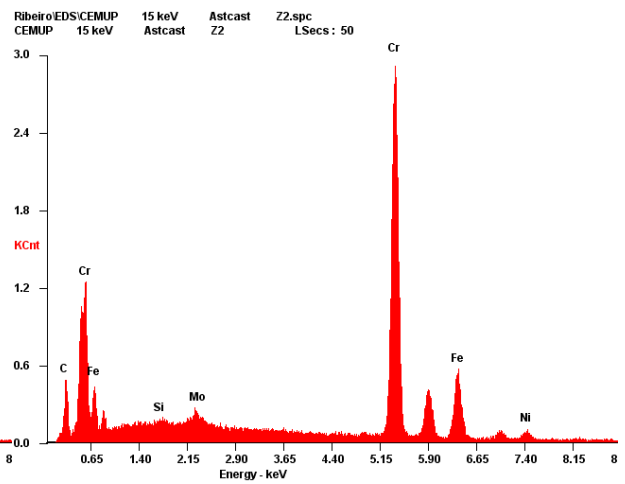


Figura 25- Espectro da zona Z2

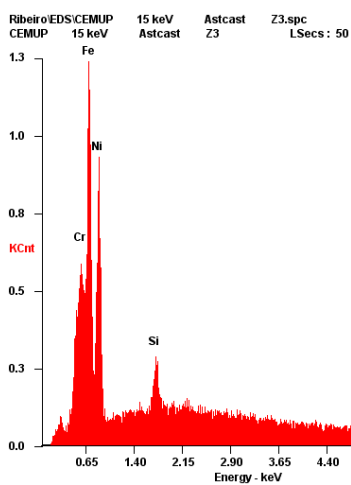


Figura 26- Espectro da zona Z3

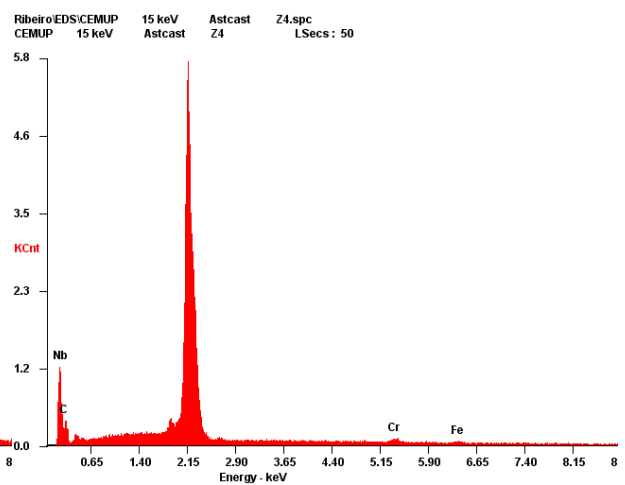


Figura 27 - Espectro da zona Z4

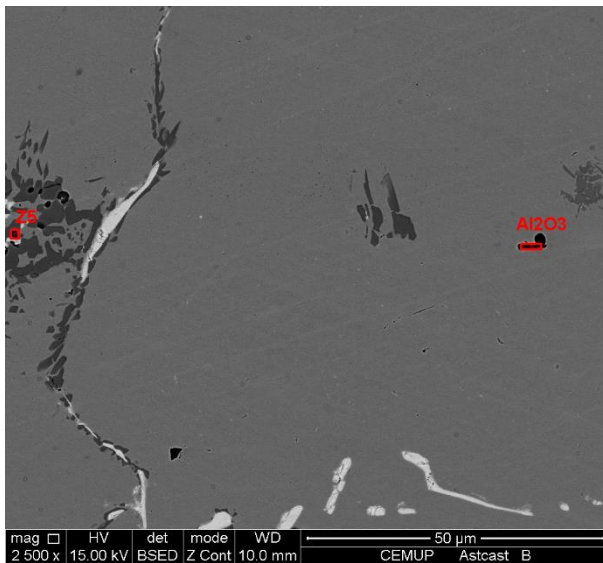


Figura 28- Microestrutura de bruto de fundição do aço 24-24-1,5 em SEM

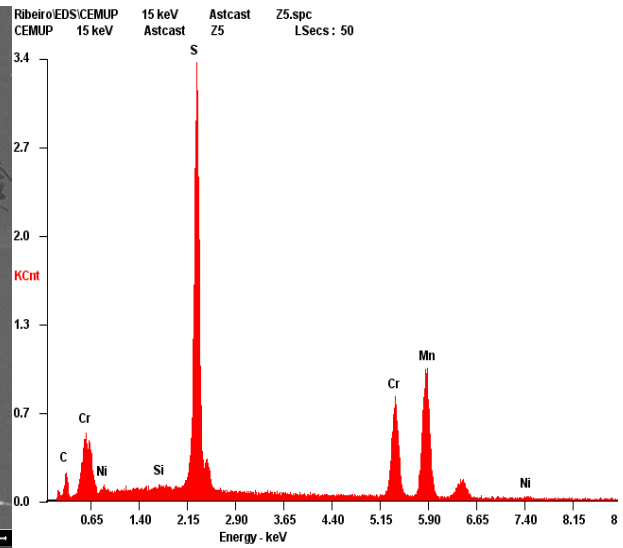


Figura 29- Espectro da zona Z5

Na figura 30 é possível observar uma partícula de aluminosilicato (observada com maior detalhe na figura 31).

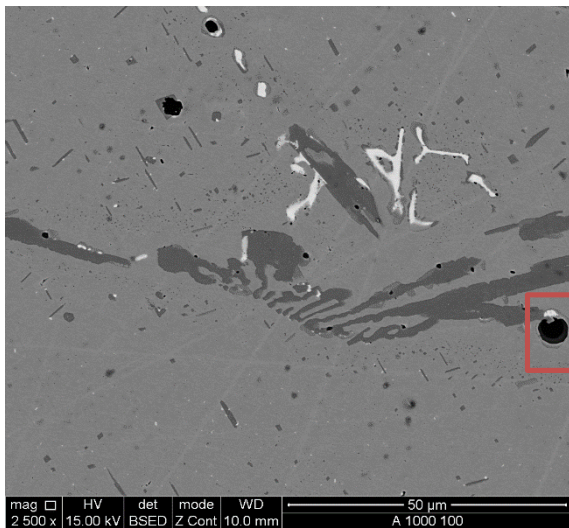


Figura 30- Microestrutura do aço 35-26-1 uma inclusão de aluminosilicato

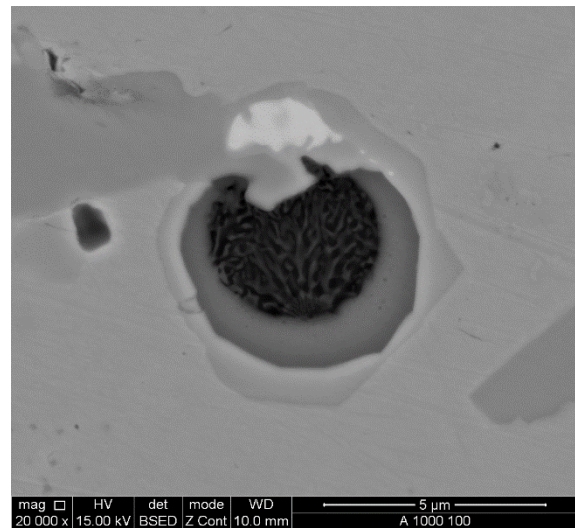


Figura 31- Microestrutura do aço 35-26-1 mostrando uma inclusão de aluminosilicato

A presença de inclusões não metálicas são inerentes a qualquer tipo de aços vazados. Neste caso podem ser provenientes do refratário silicioso do forno de fusão e colher de vazamento e da desgaseificação através alumínio.

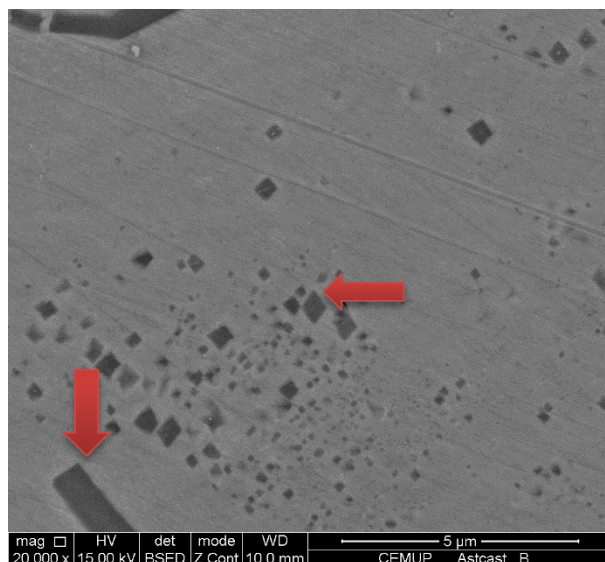


Figura 32- Carbonetos de crómio com diferentes morfologias

Na figura 32 é possível observar carbonetos de crómio com diferentes morfologias, uns com forma de polígonos regulares e outros com uma forma de polígonos alongados. Esta diferença pode ser atribuída ao rácio crómio/carbono [14]. Se o rácio é alto então os carbonetos apresentam uma forma regular, à medida que o rácio baixo formam-se carbonetos de crómio alongados, sendo estes últimos prejudiciais as propriedades mecânicas do material, nomeadamente na resistência à fluência[14]. Esta diferença de morfologia é mais notória ao longo do estágio a altas temperaturas.

5.2 Tração

Os resultados dos ensaios de tração são apresentados agora na tabela 5 e 6 correspondendo ao material 35-26-1 e 24-24-1,5 respetivamente.

Pode-se afirmar que o 24-24-1,5 apresenta melhor resistência à tração, nomeadamente valores de $R_p 0,2$ e R_m superiores ao 35-26-1, sendo que este último não cumpre os valores referenciados pela norma para $R_p 0,2$ e R_m . Da análise dos valores obtidos para o alongamento verifica-se que os dois materiais apresentam em média do dobro do valor de referência. A falta de resistência dos aços, pode dever-se, essencialmente, ao teor de carbono ser baixo (cerca de 0,4%) não conferindo assim aos materiais grande resistência.

Tabela 6- Resultados tração para o material 35-26-1

35-26-1	Rp 0,2 (N/mm ²)	Rm (N/mm ²)	A (%)
	253	430	7,1
	247	379	4,3
Média	250	405	5,7
Valores de referência	>250	>440	>4

Tabela 7- Resultados tração para o material 24-24-1,5

24-24-1,5	Rp 0,2 (N/mm ²)	Rm (N/mm ²)	A (%)
	257	460	7
	265	468	7,9
Média	261	464	7,5
Valores de referência	>220	>440	>4

5.3 Caracterização microestrutural dos aços a 800°C e 1000°C

5.3.1 Estágio a 800°C

As imagens apresentadas em seguida (figura 33 e 34) mostram a evolução microestrutural ao longo do tempo de estágio para os dois aços. É notório um engrossamento da rede de precipitados, logo ao fim do primeiro estágio, em ambos os aços. Para uma análise mais pormenorizada, foram escolhidos os tempos de 20 h e 100 h de estágio. Nas figuras 35 a 38, é possível observar estas microestruturas.

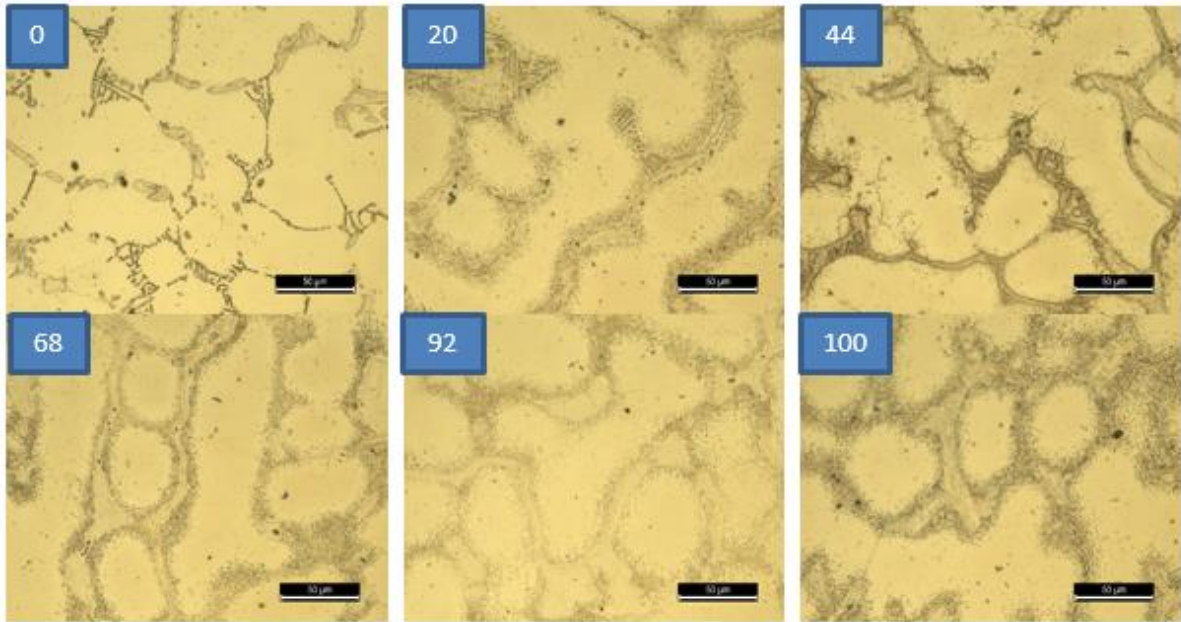


Figura 33- Evolução microestrutural do aço 35-26-1 ao fim de 0 h, 20 h, 44 h, 68 h, 92 h e 100 h.

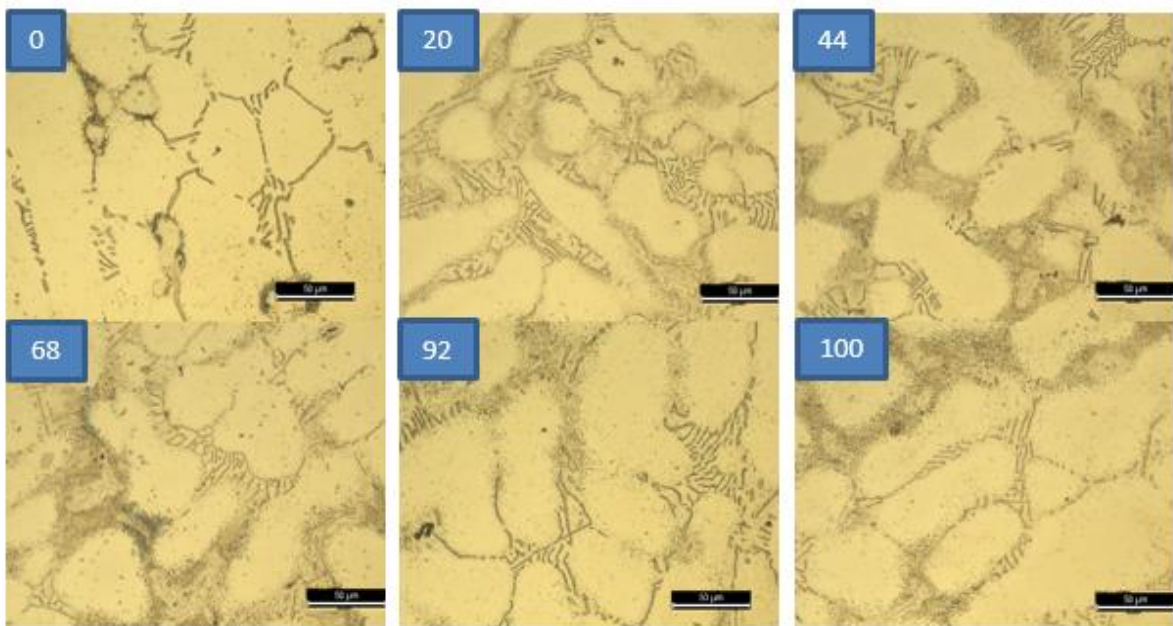


Figura 34- Evolução microestrutural do aço 24-24-1,5 ao fim de 0 h, 20 h, 44 h, 68 h, 92 h e 100 h.

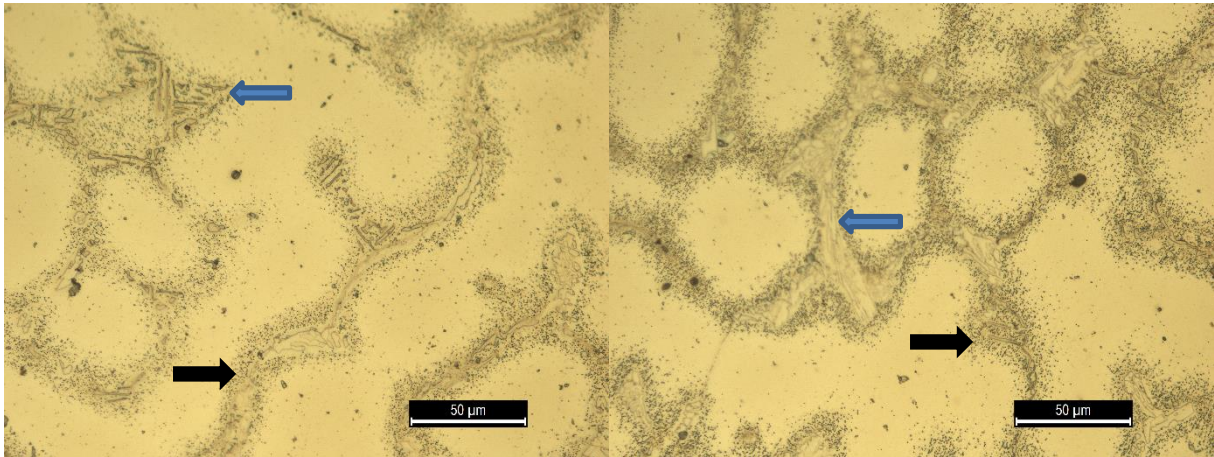


Figura 35-Microestrutura do aço 35-26-1 ao fim de 20 h

Figura 36- Microestrutura do aço 35-26-1 ao fim de 100 h

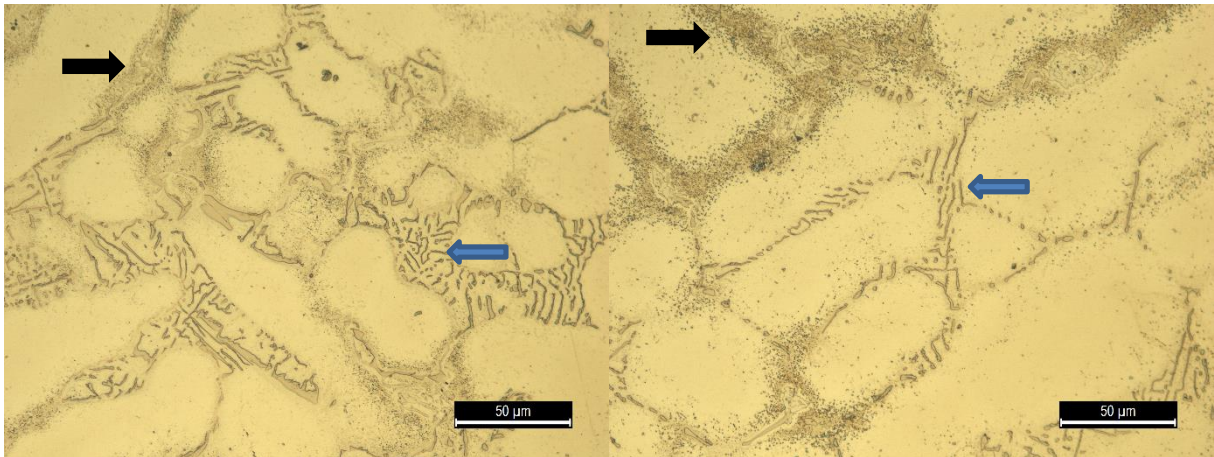


Figura 37- Microestrutura do aço 24-24-1,5 ao fim de 20 h

Figura 38-Microestrutura do aço 24-24-1,5 ao fim de 100 h

A temperatura promove uma modificação considerável da microestrutura. É possível observar um aumento da precipitação ao fim de 20 h de estágio nos dois materiais (ver também figuras 54 e 58). Observa-se um aumento considerável dos precipitados comparativamente ao material de bruto de fundição, contudo não parecem existir novas fases. É visível uma rede de carbonetos de cromo, do tipo $M_{23}C_6$, nas fronteiras de grão da austenite (assinalados com seta a preto) e carbonetos de nióbio, do tipo NbC, com forma lamelar (seta a azul).

De salientar que os carbonetos de cromo, designados secundários, formam-se próximo dos carbonetos existentes nas microestruturas de bruto de fundição.

O material 35-26-1 apresenta maior percentagem destes carbonetos, possivelmente devido ao menor teor de nióbio, comparativamente ao 24-24-1,5.

5.3.2 Estágio a 1000°C

A evolução microestrutural dos dois materiais durante o estágio a 1000°C é observável nas figuras 39 e 40.

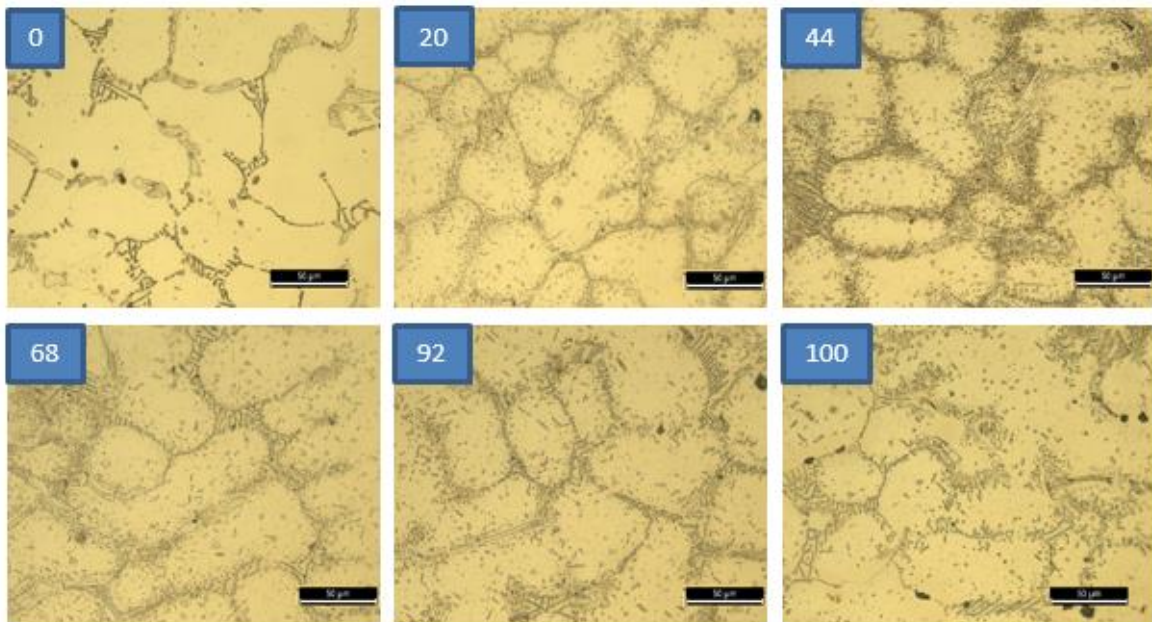


Figura 39- Evolução microestrutural do aço 35-26-1 ao fim de 0 h, 20 h, 44 h, 68 h, 92 h e 100 h.

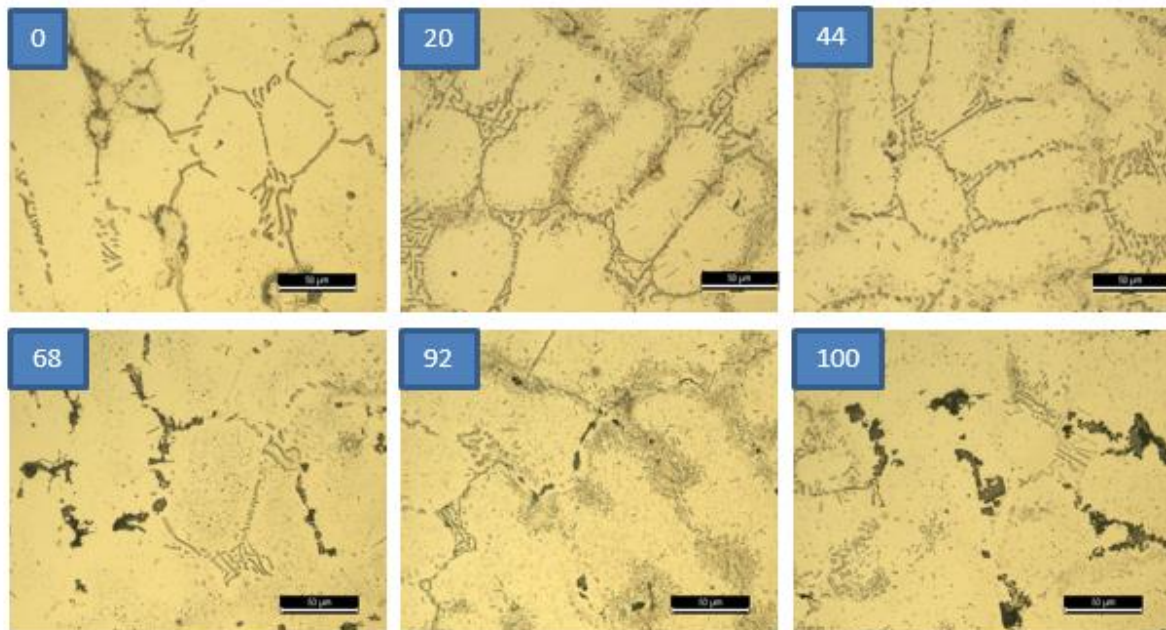


Figura 40- Evolução microestrutural do aço 24-24-1,5 ao fim de 0 h, 20 h, 44 h, 68 h, 92 h e 100 h.

Da observação destas imagens nota-se um aumento gradual de precipitados ao longo do tempo (ver também figuras 56 e 60). No material 35-26-1, evidencia-se uma grande precipitação de carbonetos de cromo não apenas nas fronteiras de grão, mas também no interior dos grãos. No material 24-24-1,5 há a precipitação de uma nova

fase, (cinzento escuro) podendo ser a fase G. Mais uma vez, para uma análise mais detalhada, foram escolhidos os tempos de 20 h e 100 h de estágio.

À temperatura de 1000°C evidenciam-se diferenças no que toca à precipitação dos carbonetos como é possível observar nas figuras 41 a 44 para o aço 35-26-1. Os carbonetos de cromo não ocorrem apenas nas fronteiras de grão, mas também precipitam no interior dos grãos de austenite. De salientar que continuam a ser observáveis carboneto de nióbio, NbC, (a claro nas imagens de SEM) e carbonetos de cromo, $M_{23}C_6$ (a escuro nas imagens SEM) precipitados na fronteira de grão.

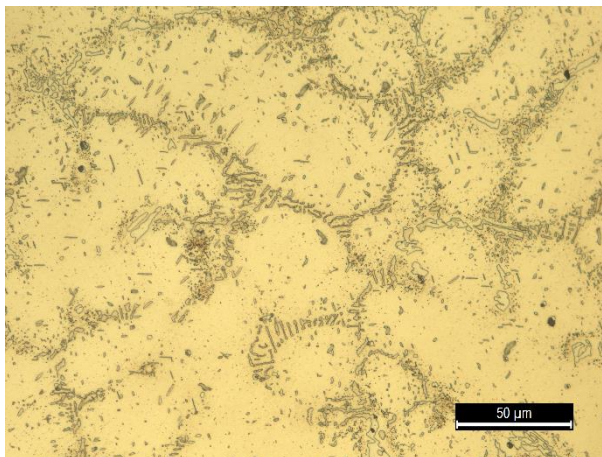


Figura 41- Microestrutura do aço 35-26-1 ao fim de 20 h de estágio a 1000°C

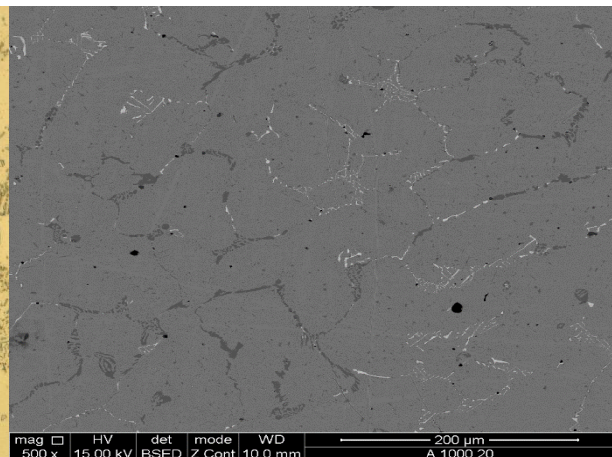


Figura 42- Microestrutura do aço 35-26-1 ao fim de 20 h de estágio a 1000°C em SEM

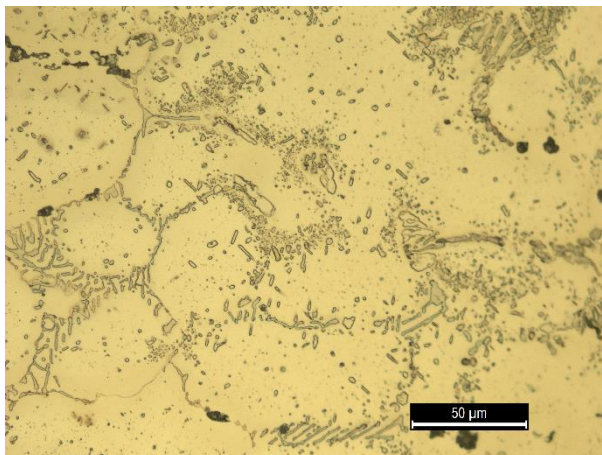


Figura 43- Microestrutura do aço 35-26-1 ao fim de 100 h a 1000°C

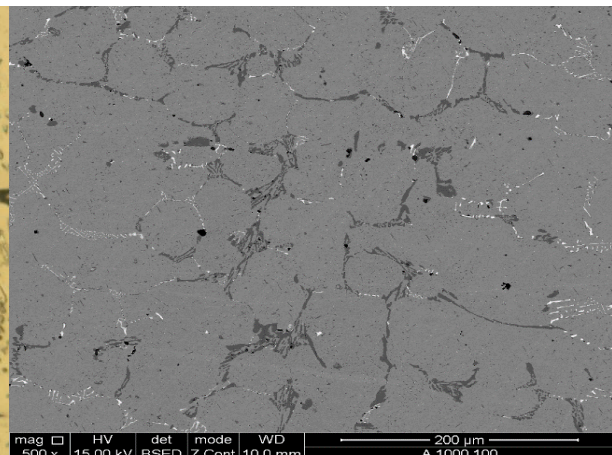


Figura 44- Microestrutura do aço 35-26-1 ao fim de 100 h a 1000°C em SEM

Nas figuras 45 a 48 é possível comparar a evolução da microestrutura ao fim de 20 h e 100 h para o 24-24-1,5. Pode-se concluir que a 1000°C, o aumento do tempo de estágio teve pouca, ou nenhuma influência na alteração dos carbonetos de nióbio. De notar a formação de um novo composto assinalado na figura 47 e 48, podendo ser fase G[11, 14, 15, 22]. Esta fase é rica em silício e forma-se devido à instabilidade

dos carbonetos de nióbio a altas temperaturas, ou seja, estes dão lugar à formação da fase G. Alguns estudos [24] concluem que a formação da fase G ocorre a partir dos carbonetos de nióbio (NbC), dando origem a um composto do tipo Nb_3Ni_2Si . Na figura 49 pode-se observar formação da fase G a partir de partículas de carbonetos de nióbio e respetiva análise EDS na figura 50.

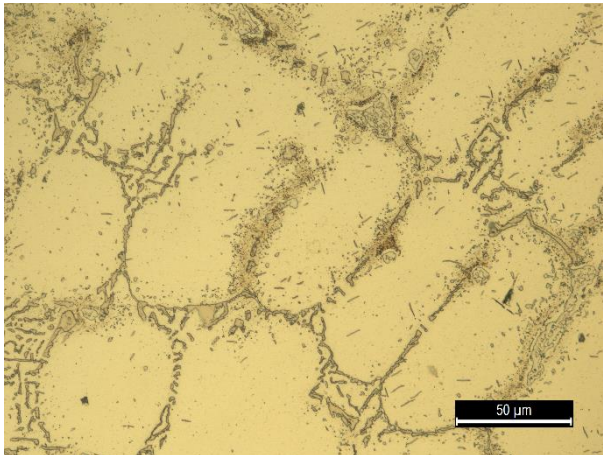


Figura 45- Microestrutura do aço 24-24-1,5 ao fim de 20 h de estagio a 1000°C

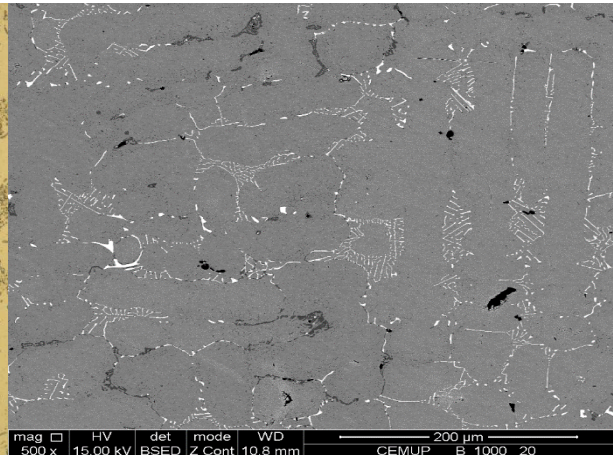


Figura 46- Microestrutura do aço 24-24-1,5 ao fim de 20 h de estagio a 1000°C em SEM

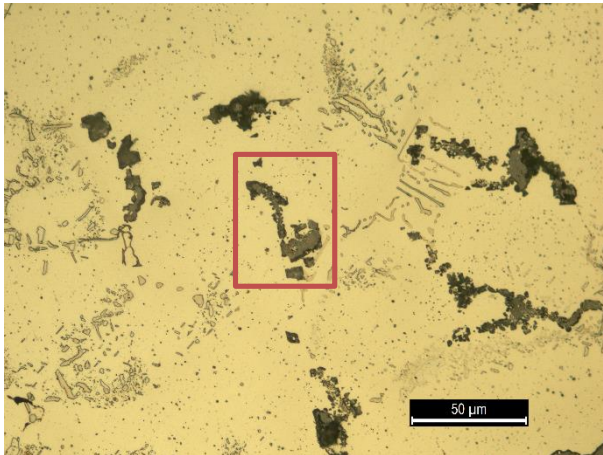


Figura 47- Microestrutura do aço 24-24-1,5 ao fim de 100 h de estagio a 1000°C

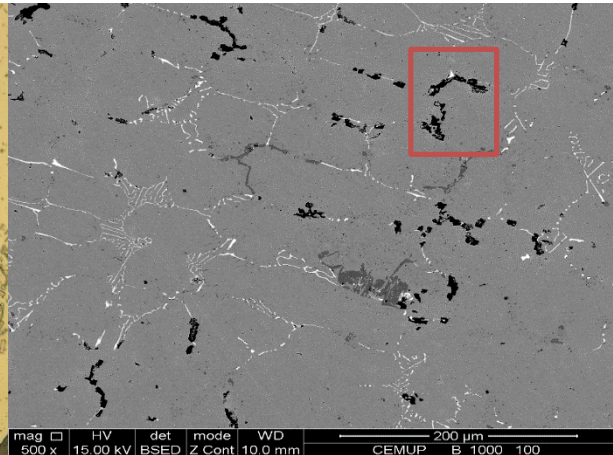


Figura 48- Microestrutura do aço 24-24-1,5 ao fim de 100 h de estagio a 1000°C em SEM

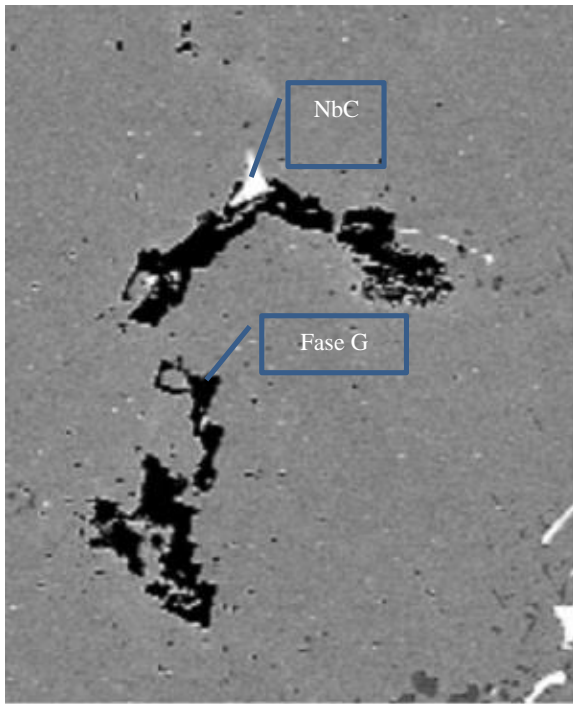


Figura 49- Precipitação da fase G a partir de partículas de carboneto de nióbio

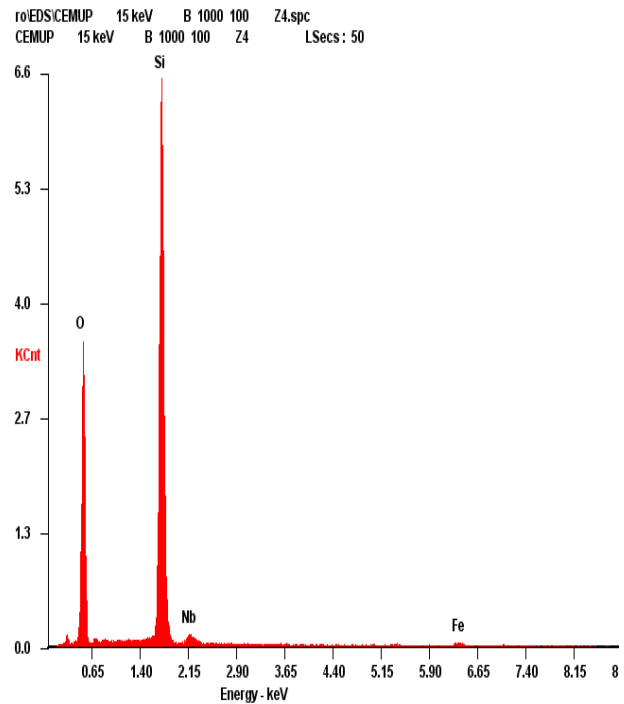


Figura 50- Espectro da fase G

Nas figuras 51 e 52 podem-se observar carbonetos de cromo com diferentes morfologias: polígonos regulares e alongados. Algumas partículas apresentam uma forma mais arredondada, tal facto pode dever-se ao estágio a que foram sujeitos.

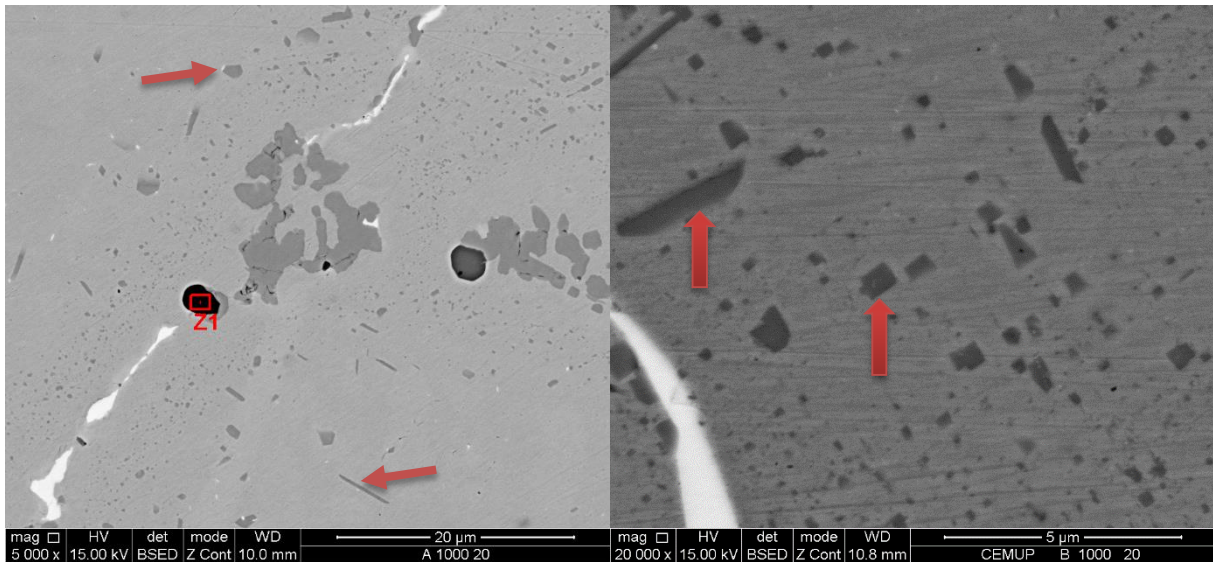


Figura 51- Carbonetos de cromo com forma de polígonos regulares e alongados no aço 35-26-1

Figura 52- Carbonetos de cromo com forma de polígonos regulares e alongados no aço 24-24-1,5

5.4 Dureza

As figuras 53 a 60 apresentam a variação da dureza e quantidade de carbonetos ao longo do tempo para os dois materiais para as temperaturas de 800°C e 1000°C.

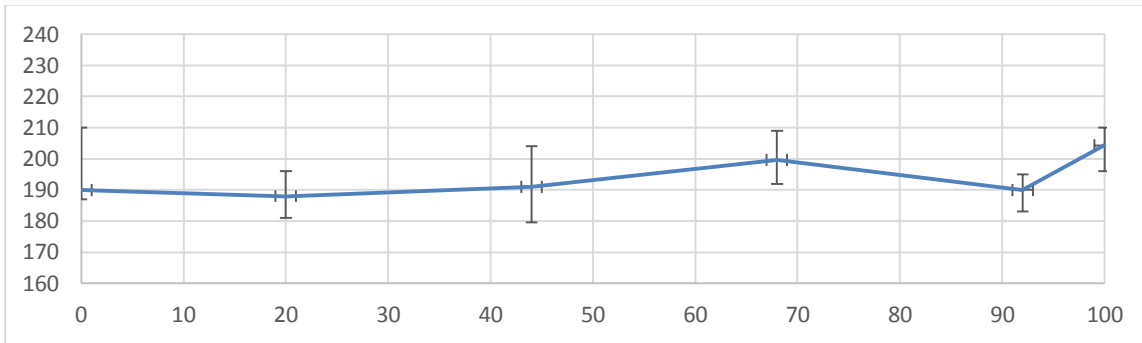


Figura 53- Variação da dureza HV10 ao longo do tempo para o aço 35-26-1 a 800°C

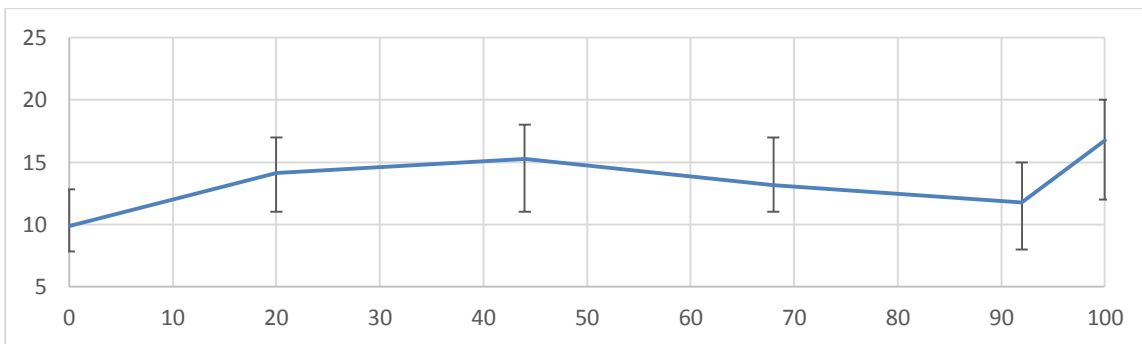


Figura 54- Variação da porcentagem de carbonetos de cromo e de nióbio ao longo do tempo para o aço 35-26-1 a 800°C

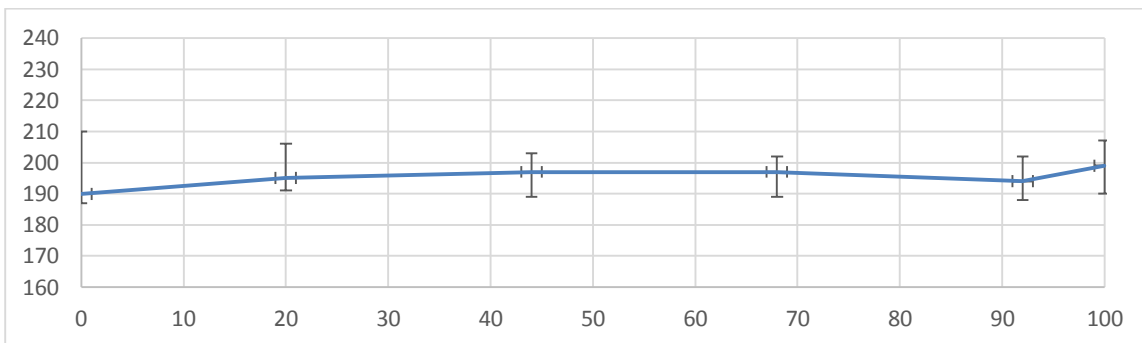


Figura 55- Variação da dureza HV10 ao longo do tempo para o aço 35-26-1 a 1000°C

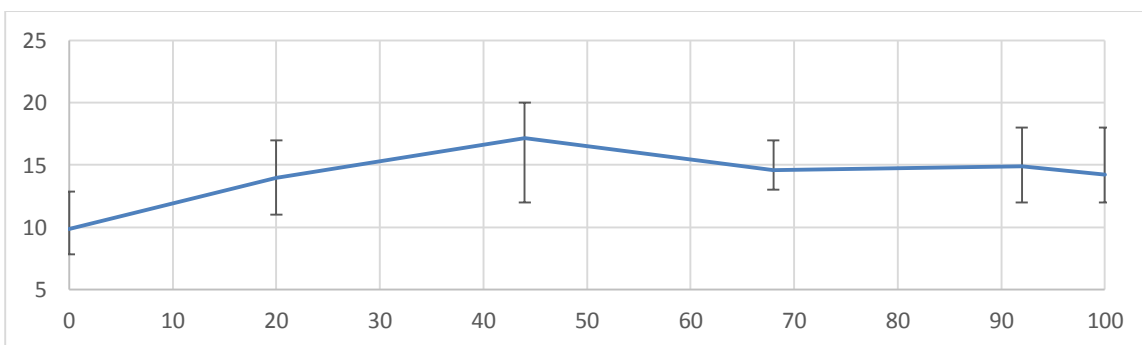


Figura 56- Variação da porcentagem de carbonetos de cromo e de nióbio ao longo do tempo para o aço 35-26-1 a 1000°C

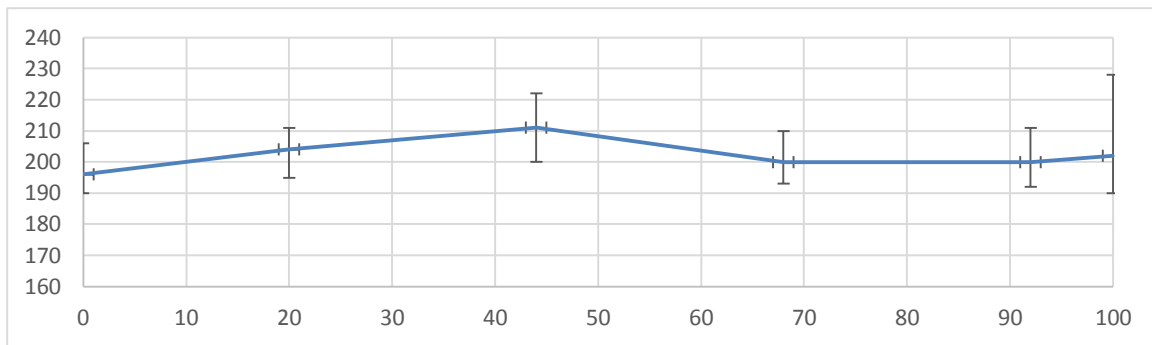


Figura 57- Variação da dureza HV10 ao longo do tempo para o aço 24-24-1.5 a 800°C

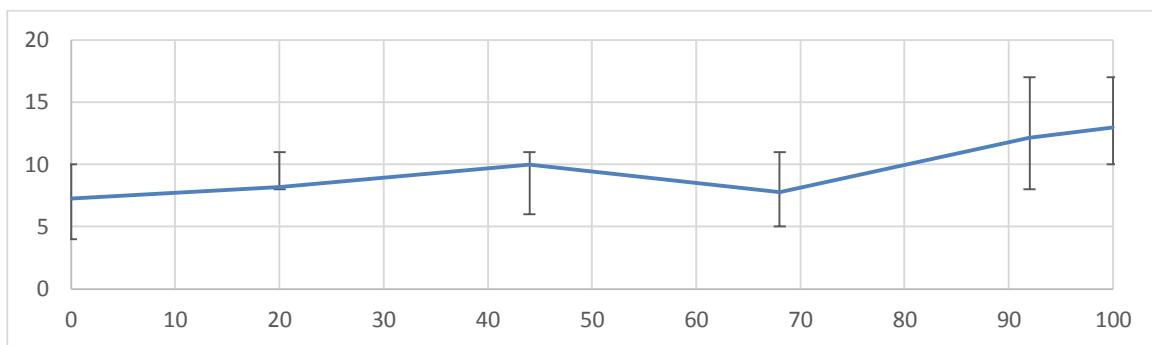


Figura 58- Variação da percentagem de carbonetos de cromo e de níbio ao longo do tempo para o aço 24-24-1.5 a 800°C

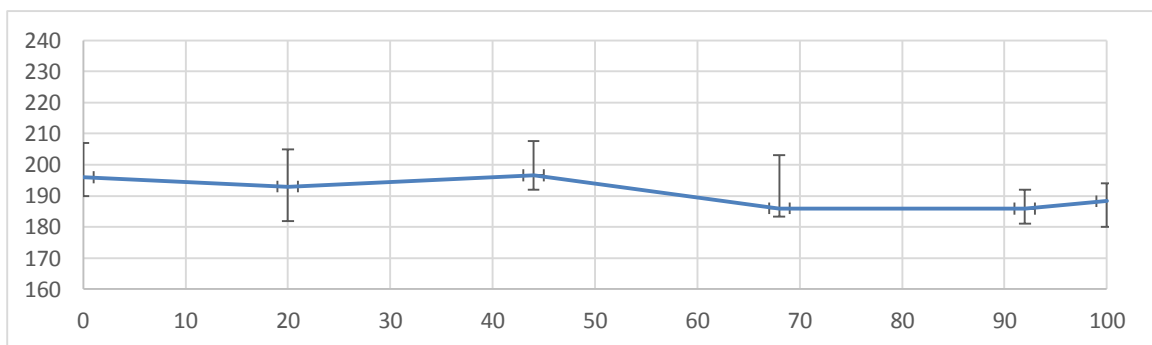


Figura 59- Variação da dureza HV10 ao longo do tempo para o aço 24-24-1.5 a 1000°C

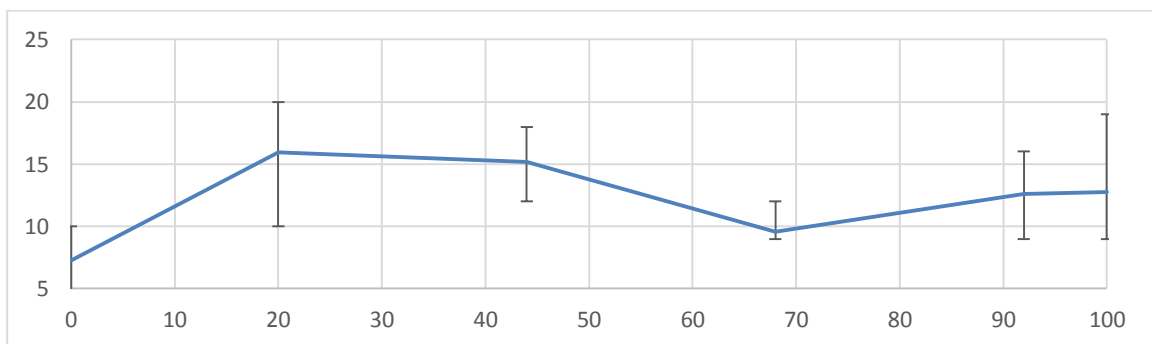


Figura 60- Variação da percentagem de carbonetos de cromo e de níbio ao longo do tempo para o aço 24-24-1.5 a 1000°C

Contrariamente ao esperado, a dureza não acompanhou a evolução microestrutural, não se observando uma variação significativa de dureza com o aumento da precipitação dos carbonetos secundários.

5.5 FLUÊNCIA

Os ensaios de fluência foram realizados conforme descrito no capítulo 3 sendo a força aplicada de 7,1 KN e 7,6 KN para os aços 35-26-1 e 24-24-1 respectivamente. As curvas dos ensaios de fluência realizados estão apresentadas nas figuras 61 e 62. Contrariamente ao esperado, o aço 35-26-1 não cumpriu os requisitos da norma porque não resistiu à carga aplicada durante 100 h.

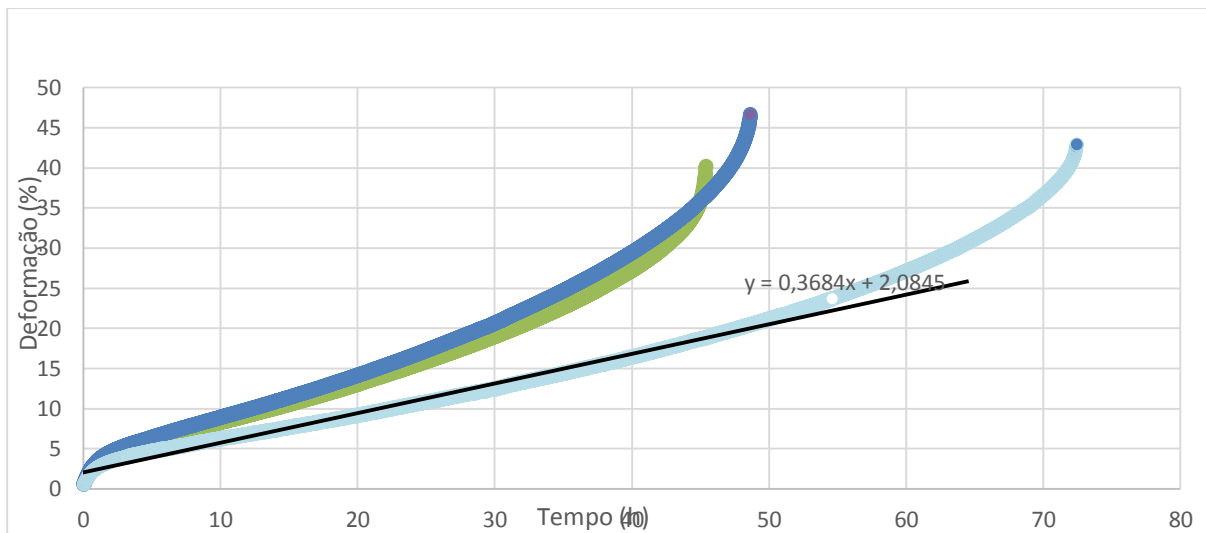


Figura 61- Curvas de fluência do material 35-26-1

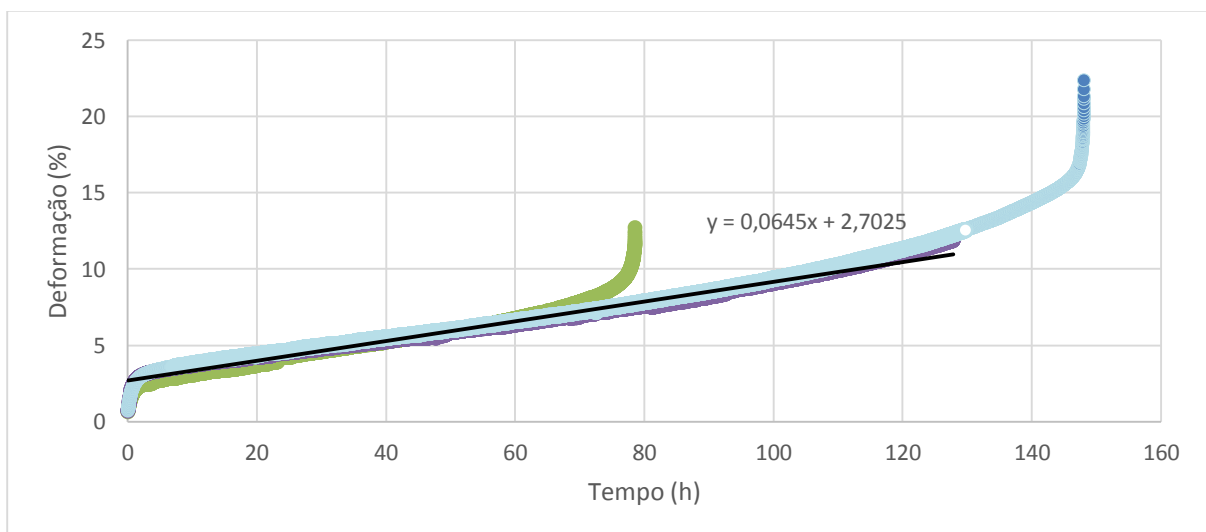


Figura 62- Curvas de fluência do material 24-24-1,5

É possível verificar que o material 24-24-1,5 apresenta melhor comportamento na fluência. Através do declive das curvas na etapa II é possível constatar que este aço apresenta uma velocidade de deformação menor comparativamente ao aço 35-26-1. Também é possível verificar que um dos provetes não fraturou ao fim de 120 h, sendo uma boa indicação da sua resistência à fratura por fluência. Este facto poderá ser explicado pela maior quantidade de nióbio, que promove a formação de carbonetos, carbonetos esses que aumentam a resistência à fluência devido à sua morfologia e à resistência ao coalescimento [31].

Com o aumento do teor de nióbio há menos carbono disponível para a precipitação secundária, levando assim a um aumento da resistência à fluência [33]. Nas figuras 63 a 66 apresenta-se a microestrutura dos dois aços após o ensaio de fluência e compara-se com as microestruturas dos aços sujeitos a 800°C.

Pode-se verificar que as microestruturas são idênticas. Em ambos os casos nota-se uma rede de carbonetos de cromo e nióbio. De realçar ainda que, o 24-24-1,5 aparenta apresentar uma maior quantidade de carbonetos de nióbio, aumentando assim a resistência à fluência deste material.

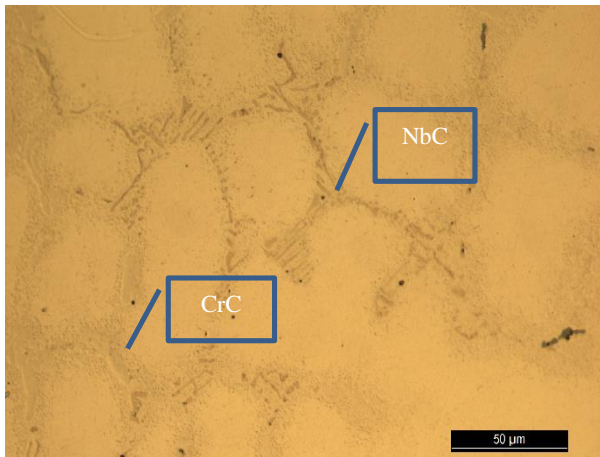


Figura 63- Microestrutura do ensaio de fluência ao fim de 72 h (35-26-1)

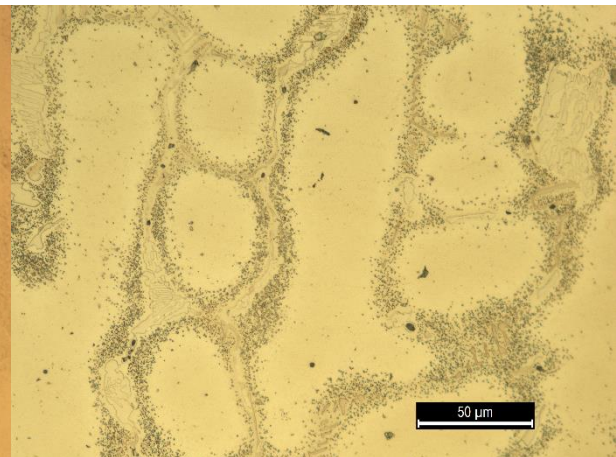


Figura 64- Microestrutura após 68 h de estágio (35-26-1)

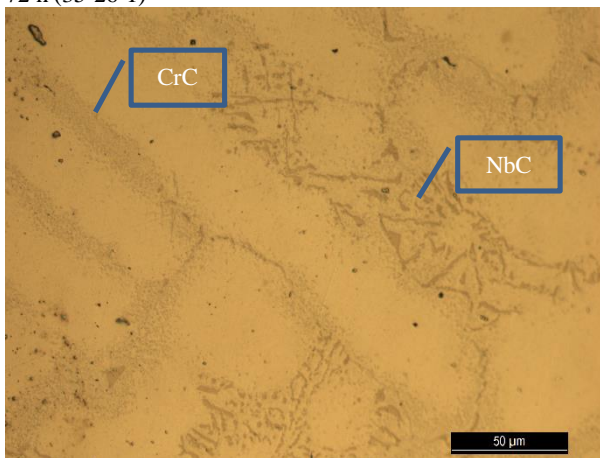


Figura 65- Microestrutura do ensaio de fluência ao fim de 150 h (24-24-1,5)

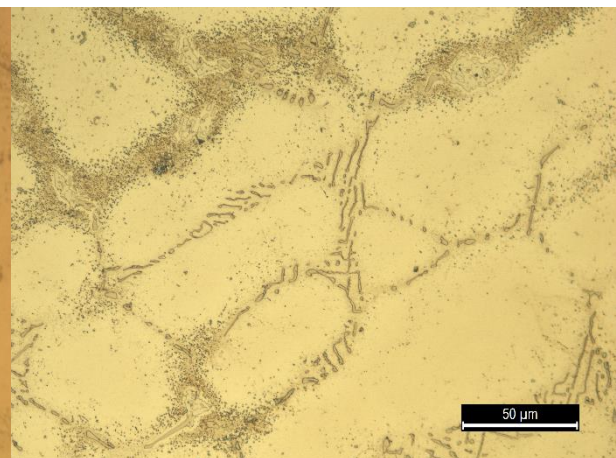


Figura 66- Microestrutura após 100 h de estágio (24-24-1,5)

6. CONCLUSÕES

1. As ligas no estado bruto de vazamento apresentam uma microestrutura austenítica com carbonetos de nióbio e de cromo precipitados nas fronteiras de grão da austenite;
2. O GX40CrNiSiNb 24-24 apresenta melhores resultados de tração à temperatura ambiente ($R_{p0,2}$ e R_m);
3. O material GX40CrNiSiNb 24-24 apresenta maior resistência à rotura por fluência atribuída à maior quantidade de carbonetos de nióbio;
4. Estágios prolongados a 800°C e 1000°C contribuem para provocar uma precipitação de carbonetos de cromo secundários, sendo significativa ao fim de 20 horas de tratamento.
5. O material GX40NiCrSiNb 35-26 apresenta maior quantidade de precipitação secundária devido ao teor de cromo ser mais alto e ao maior teor de carbono disponível.
6. Durante o estágio a de 1000°C formou-se um novo constituinte, fase G, rica em silício, possivelmente devido à instabilidade dos carbonetos de nióbio a esta temperatura;

Em termos de trabalho futuro seria interessante analisar o comportamento dos materiais à fluência a 1000°C. Outro aspeto importante a estudar seria a influência das inclusões no mecanismo de fluência.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. F. Smith, *Structure and properties of engineering alloys* 2nd ed.: Mc Graw Hill International Editions 1993.
- [2] W. F. Smith, *Principios de Ciencia e Engenharia dos Materiais* 1998.
- [3] A. S. o. Materials, "Stainless Steels," pp. 66-89, 1994.
- [4] A. S. o. Materials, *Heat-resistant Materials*: ASM International 1997.
- [5] A. S. o. Materials, "Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys," vol. 1, 2005.
- [6] N. Institute. (30/06/2013). *Castings Stainless Steel and Nickel Base 110022*.
- [7] *Heat and corrosion resistant castings: their engineering properties and applications*.
- [8] S. F. s. S. o. America, "Steel Castings Handbook Supplement 9, High Alloy Data Sheets, Heat Series," 2004.
- [9] *Cast heat-resistant alloys*. Available: http://www.nickelinstitute.org/~ /Media/Files/TechnicalLiterature/CastHeat_ResistantAlloys_1196_.pdf
- [10] N. N. D. Institute). "High-Temperature characteristics of stainless steels No. 9004."
- [11] G. D. Barbabela, L. H. de Almeida, T. L. da Silveira, and I. Le May, "Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel," *Materials Characterization*, vol. 26, pp. 193-197, 4// 1991.
- [12] S. Haro, R. Colás, A. Velasco, and D. López, "Study of weldability of a Cr-Si modified heat-resisting alloy," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, pp. 831-835, 1/30/ 2003.
- [13] B. Piekarski; and J. Kubicki;, "Creep-resistant austenitic cast steel," *Archives of Foundry Engineering*, vol. 8, pp. 115-120, 2008.
- [14] G. D. de Almeida Soares, L. H. de Almeida, T. L. da Silveira, and I. Le May, "Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels," *Materials Characterization*, vol. 29, pp. 387-396, 10// 1992.
- [15] L. H. de Almeida, A. F. Ribeiro, and I. Le May, "Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes," *Materials Characterization*, vol. 49, pp. 219-229, 10// 2002.
- [16] T. Sourmail, "Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels," *Materials Science and Technology*, vol. 17, pp. 1-14, // 2001.
- [17] M. Schwind, J. Källqvist, J. O. Nilsson, J. Ågren, and H. O. Andrén, " σ -PHASE PRECIPITATION IN STABILIZED AUSTENITIC STAINLESS STEELS," *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 2473-2481, 6/14/ 2000.
- [18] P. A.F. and G. L.C., "Aços inoxidáveis austeníticos: Microestrutura e propriedades," *Hemus* pp. 77-107, 1994.
- [19] B. E. M. S. Shu Shi, "Repair weldability of heat-resistant stainless steel castings HP45Nb, HP50Nb and 20-32Nb alloys " Doctor Ohio state university, 2006.
- [20] S. Shi and J. C. Lippold, "Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels – HP-Nb modified and 20-32Nb," *Materials Characterization*, vol. 59, pp. 1029-1040, 8// 2008.
- [21] F. R., "Estudo da formação da fase sigma em aços inoxidáveis austeníticos- Foco nas ligas 317,317L e 317LN," Mestre

- Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- [22] T. C. W. e. K. D. M. Chen Q.Z., "Characterisation of 20Cr32Ni1Nb alloys in as-cast and Ex-Service conditions by SEM, TEM and EDX," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 374, pp. 398-408, 2004.
- [23] B. E. M. S. Shu Shi, "Repair weldability of heat-resistant stainless steel castings HP45Nb, HP50Nb and 20-32Nb alloys," 2006.
- [24] I. A. Sustaita-Torres, S. Haro-Rodríguez, M. P. Guerrero-Mata, M. de la Garza, E. Valdés, F. Deschaux-Beaume, *et al.*, "Aging of a cast 35Cr-45Ni heat resistant alloy," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 133, pp. 1018-1023, 4/16/ 2012.
- [25] B. Piekarski;, Kubicki J, "Creep-resistant austenitic cast steel," *Archives of Foundry Engineering*, vol. 8, pp. 115-120, 2008.
- [26] J. Liu, D. Jiao, and C. Luo, "Microstructural evolution in austenitic heat-resistant cast steel 35Cr25Ni12NbRE during long-term service," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 2772-2779, 4/25/ 2010.
- [27] R. Voicu, E. Andrieu, D. Poquillon, J. Furtado, and J. Lacaze, "Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000 °C," *Materials Characterization*, vol. 60, pp. 1020-1027, 9// 2009.
- [28] C. M.D., "Comportamento e mecanismos de falha à fluência em aços P91 e juntas soldadas " Mestre em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Dezembro 2009.
- [29] S. S.A., *Ensaio mecânicos de materiais metálicos* Edgard Blucher LTDA: , 1979.
- [30] Y. Yamamoto, M. Takeyama, Z. P. Lu, C. T. Liu, N. D. Evans, P. J. Maziasz, *et al.*, "Alloying effects on creep and oxidation resistance of austenitic stainless steel alloys employing intermetallic precipitates," *Intermetallics*, vol. 16, pp. 453-462, 3// 2008.
- [31] T. S. M. B. Zaghoul, e R. Tanaka, "On the Strengthening of the Centrifugally Cast HK40 Tube," *Trans. ISIJ*, vol. 17, pp. 28-36, 1977.
- [32] "Heat-resistant Steel Castings," ed. European Standard EN 10295:2002 has the status of a DIN standard, 2003, p. 13.
- [33] E. A. A. Ribeiro;, R. Papaléo;, and J. R. C. Guimarães, "Microstructure and creep behavior of a Niobium alloyed cast heat-resistant 26pct Cr Steel," *Metallurgical transactions A.*, vol. 17A, pp. 691-696, 1986.