CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI GIOVANE COLEN LAGO

GERAÇÃO DE DIAGRAMA TRC DE FORMAÇÃO DE CARBONETOS DE CROMO EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO TIPO 316 USANDO O DICTRA®

> São Bernardo do Campo 2019

## GIOVANE COLEN LAGO

# GERAÇÃO DE DIAGRAMA TRC DE FORMAÇÃO DE CARBONETOS DE CROMO EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO TIPO 316 USANDO O DICTRA®

Relatório Final de Iniciação Científica apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos do Programa PIBIC-FEI, orientado pelo Prof. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo 2019

#### **RESUMO**

O presente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de diagrama do tipo TRC (transformação sob resfriamento contínuo) para a formação da fase  $M_{23}C_6$  em aço inoxidável austenítico 316 (UNS S31600) através de simulações computacionais com o auxílio do Software DICTRA<sup>®</sup> e a comparação do mesmo com a literatura existente para validação das simulações. Foram obtidos diagramas de equilíbrio de fases para diferentes composições de liga, todas dentro dos limites normalizados, utilizando o software Thermo-Calc. Com os valores de formação de fase obtidos para quatro composições dentro das faixas limite, foram feitas as simulações da cinéticas de transformação para diferentes taxas de resfriamento. Os valores obtidos foram plotados em diagramas do tipo TRC para formação de 10%, 15% e 20% do valor máximo possível para a fase  $M_{23}C_6$ . Conclui-se que os diagramas desenvolvidos apresentam o aspecto esperado e valores coerentes, porém não foram encontrados na literatura exemplos de experiências físicas para que uma validação mais adequada de dados fosse realizada, por conta disso, a indicação de realização de ensaios físicos para validação das simulações é uma sugestão de trabalho futuro.

Palavras-chave: Aço inoxidável austenítico. Diagrama TRC. Simulação Computacional.

# LISTA DE FIGURAS

| Figura 1 - Diagrama de equilíbrio da fração das fases pela temperatura passa um super             |
|---|
| dúplex  |
| Figura 2 – Sobreposição de um diagrama TRC e um diagrama TTP para um aço inoxidável               |
| super duplex para formação das fases Sígma e Chi13  |
| Figura 3 – Diagrama TTP para formação das fases $M_{23}C_6$ , Sigma, Chi e Laves em um aço        |
| inoxidável austenítico 316 14   |
| Figura 4 – Diagrama de equilíbrio de fases para a composição 17 com destaque para a a região      |
| onde existe autenita 100% e para a região onde existe a fase $M_{23}C_6$                          |
| Figura 5 – Diagrama de equilíbrio da fase M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> para a composição 17 19  |
| Figura 6 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob taxa de resfriamento |
| de 0,01°C/s   |
| Figura 7 – Diagrama TRC para formação da fase $M_{23}C_6$ para composição 1 22                    |
| Figura 8 – Diagrama TRC para formação da fase $M_{23}C_6$ para composição 17 22                   |
| Figura 9 – Diagrama TRC para formação da fase $M_{23}C_6$ para composição 27 23                   |
| Figura 10 – Diagrama TRC para formação da fase $M_{23}C_6$ para composição 25 23                  |
| Figura 11 – Sobreposição dos diagramas TRC para 10% de formação da fase $M_{23}C_6$ 24            |
| Figura 12 – Diagrama TTP experimental para o aço inoxidável 316NIMS 25                            |
| Figura 13 – Sobreposição dos diagramas TRC e TTP para a fase $M_{23}C_{625}$                      |
| Figura 14 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 1                            |
| Figura 15 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 2                            |
| Figura 16 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 3 30                         |
| Figura 17 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 4                            |
| Figura 18 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 5                            |
| Figura 19 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 6                            |
| Figura 20 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 7 32                         |
| Figura 21 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 8                            |
| Figura 22 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 9                            |
| Figura 23 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 10                           |
| Figura 24 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 11                           |
| Figura 25 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 12                           |
| Figura 26 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 13                           |
| Figura 27 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 14                           |

| Figura 28 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 15 36              |
|---|
| Figura 29 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 16                 |
| Figura 30 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 17                 |
| Figura 31 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 18                 |
| Figura 32 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 19                 |
| Figura 33 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 20                 |
| Figura 34 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 21 39              |
| Figura 35 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 22 39              |
| Figura 36– Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 23 40               |
| Figura 37 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 24 40              |
| Figura 38 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 25 41              |
| Figura 39 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 26 41              |
| Figura 40 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 27 42              |
| Figura 41 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 28 42              |
| Figura 42 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 29                 |
| Figura 43 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 30                 |
| Figura 44 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 31 44              |
| Figura 45 – Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 32 44              |
| Figura 46 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 1 sob a taxa de  |
| resfriamento de 0,005°C/s 45  |
| Figura 47 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 1 sob a taxa de  |
| resfriamento de 0,1°C/s   |
| Figura 48 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 1 sob a taxa de  |
| resfriamento de 0,5°C/s   |
| Figura 49 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 1 sob a taxa de  |
| resfriamento de 1°C/s   |
| Figura 50 - Diagrama de formação da fase M23C6 para a composição 1 sob a taxa de        |
| resfriamento de 5°C/s   |
| Figura 51 – Diagrama de formação da fase M23C6 para a composição 1 sob a taxa de        |
| resfriamento de 10°C/s  |
| Figura 52 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,001°C/s 48  |
| Figura 53 – Diagrama de formação da fase M23C6 para a composição 17 sob a taxa de       |
| resfriamento de 0,004°C/s   |

| Figura 54 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
|---|
| resfriamento de 0,006°C/s   |
| Figura 55 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,0075°C/s  |
| Figura 56 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,01°C/s  |
| Figura 57 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,025°C/s   |
| Figura 58 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,05°C/s  |
| Figura 59 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,075°C/s51   |
| Figura 60 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,1°C/s   |
| Figura 61 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,25°C/s  |
| Figura 62 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,5°C/s53   |
| Figura 63 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,75°C/s53  |
| Figura 64 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 1°C/s54   |
| Figura 65 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 1,25°C/s54  |
| Figura 66 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 2,5°C/s   |
| Figura 67 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 5°C/s   |
| Figura 68 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 7,5°C/s56   |
| Figura 69 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 17 sob a taxa de |
| resfriamento de 10°C/s56  |
| Figura 70 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 25 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,001°C/s   |

| Figura 71 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 25 sob a taxa de |
|---|
| resfriamento de 0,005°C/s   |
| Figura 72 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 25 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,05°C/s  |
| Figura 73 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 25 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,1°C/s   |
| Figura 74 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 25 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,5°C/s   |
| Figura 75 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 25 sob a taxa de |
| resfriamento de 1°C/s   |
| Figura 76 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 25 sob a taxa de |
| resfriamento de 5°C/s60   |
| Figura 77 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 25 sob a taxa de |
| resfriamento de 10°C/s60  |
| Figura 78 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 27 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,001°C/s61   |
| Figura 79 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 27 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,005°C/s61   |
| Figura 80 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 27 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,01°C/s62  |
| Figura 81 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 27 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,05°C/s62  |
| Figura 82 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 27 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,01°C/s63  |
| Figura 83 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 27 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,5°C/s63   |
| Figura 84 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 27 sob a taxa de |
| resfriamento de 0,1°C/s64   |
| Figura 85 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 27 sob a taxa de |
| resfriamento de 5°C/s64   |
| Figura 86 – Diagrama de formação da fase $M_{23}C_6$ para a composição 27 sob a taxa de |
| resfriamento de 10°C/s65  |

# LISTA DE TABELAS

| Tabela 1 – Composição do Aço Austenítico 316   | .10  |
|--|------|
| Tabela 2 – Composições químicas (%m) simuladas para obtenção dos diagramas de        |      |
| Equilíbrio de fases  | 16   |
| Tabela 3 – Tempo e temperatura para formação de 10%, 15% e 20% da fase $M_{23}C_6$ p | oara |
| diferentes taxas de resfriamento   | . 21 |

# SUMÁRIO

| 1      | INTRODUÇÃO E OBJETIVOS                        | 9  |
|--------|---|----|
| 2      | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA                         | 10 |
| 3      | METODOLOGIA                                   | 15 |
| 3.1    | DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE FASES              | 15 |
| 3.2    | DIAGRAMAS TRC (TRANSFORMAÇÃO SOB RESFRIAMENTO |    |
| CONTÍN | NUO   | 17 |
| 4      | RESULTADOS E DISCUSSÃO                        | 18 |
| 5      | CONCLUSÕES                                    | 26 |
| REFER  | ÊNCIAS  | 27 |
| APÊND  | ICE 1   | 29 |
| APÊND  | ICE 2   | 45 |

### **1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

Aços inoxidáveis são essenciais para a indústria atualmente, uma vez que oferecem boas propriedades mecânicas e possuem a desejável resistência a corrosão, o que dá mais segurança e vida maior a projetos em geral, se comparados a aços mais comuns como o ABNT 1020 ou ABNT 1045.

Aços inoxidáveis podem ser definidos como ligas de ferro que contém um mínimo de 11% de cromo em sua composição (SEDRIKS, 1996). O cromo impede a oxidação do aço formando uma fina camada protetora na superfície do material conhecida como película passiva.

Existem diversos tipos de aços inoxidáveis com variações de elementos e suas porcentagens na liga. Para o estudo que segue será utilizado o aço inoxidável austenítico UNS S31600 (Unified Numbering System), usando suas variações de composição química aceitáveis na norma UNS como parâmetros para análise de comportamento do material.

Para determinadas faixas de temperatura ocorre, nesse tipo de material, a formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ . Os aços austeníticos podem se tornar suscetíveis à corrosão intergranular devido à precipitação em contorno de grão destes carbonetos ricos em cromo (PANOSSIAN, 1993). A formação desses carbonetos forma zonas empobrecidas em cromo nos contornos de grão e, por conta disso, essas regiões se tornam suscetíveis a corrosão.

Os ensaios e testes envolvendo aquecimento e resfriamento de aços para o estudo dos resultados obtidos pela variação de elementos e suas quantidades nas ligas tem custos e dificuldades elevadas, além de demandarem muito tempo, uma vez que é necessário refazer os testes diversas vezes para que o resultado seja aceito dentro das normas vigentes. Por esse motivo, é cada vez maior a demanda pelo uso de softwares capazes de simular esses testes de maneira satisfatória.

Atualmente um dos principais softwares com capacidade de atender essa demanda é chamado DICTRA<sup>®</sup>, que utilizando bases de dados termodinâmicos e de mobilidade consegue simular, através de difusão, a cinética de transformação de fase dos materiais (Thermo-Calc, 2019).

Fazendo uso deste software, esse estudo teve como objetivo criar um diagrama de transformação sob resfriamento contínuo (TRC) que demonstre a formação de carbonetos de cromo do tipo  $M_{23}C_6$ , comparando-o a estudos feitos por outros autores.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os aços inoxidáveis austeníticos da família 300 possuem uma grande quantidade de variações em sua composição. Essas variações determinam sua nomenclatura e propriedades como resistência a tração, ductilidade, dureza, resistência a corrosão etc.

O aço que será utilizado como base para a pesquisa é o 316 (USN S31600), que tem como seu principal diferencial a adição de molibdênio em sua composição. O molibdênio melhora a resistência a corrosão do material, uma vez que dificulta a formação da fase  $M_{23}C_6$  (PARDO, 2007) e, por conta disso, a proteção gerada pela película passiva tem menor chance de ser comprometida.

A estrutura cristalina da fase matriz destes aços, a austenita, é cúbica de faces centradas (CFC) (SEDRIKS, 1996), e as faixas de composição aceitas pela norma UNS para o aço S31600 são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição do Aço Austenítico 316

| Cr          | Ni               | Mo    | Mn      | Si      | С   | Fe      |
|-------------|------------------|-------|---------|---------|-----|---------|
| 16 - 18     | 10 - 14          | 2 - 3 | 2 (máx) | 1 (máx) | 0,8 | Balanço |
| Autor: (ASM | <b>I</b> , 1994) |       |         |         |     |         |

Para muitas aplicações, ou etapas de fabricação de componentes, os aços inoxidáveis são submetidos a altas temperaturas por diferentes períodos de tempo, e isso pode acarretar a formação de fases indesejáveis no material. Essas fases possuem diferentes temperaturas de formação, e modificam as propriedades do material, causando, por exemplo, redução da resistência a corrosão por pite, como é o caso da fase Sigma ( $\sigma$ ) (SEDRIKS, 1996). Outras fases como a Laves ( $\eta$ ) e a Chi ( $\chi$ ), também causam variações no material. A fase  $M_{23}C_6$  é de extrema importância para a pesquisa, uma vez que os estudos serão, principalmente, feitos a respeito da sua formação, dada a sua maior cinética de formação.

A fase sigma é uma fase intermetálica rica em cromo e molibdênio, e se forma entre 540 e 900°C (ASM, 1994). Sua formação só é possível, em aços inoxidáveis austeníticos, quando a composição de cromo da liga é de no mínimo 16% e a de níquel não ultrapassa 32% (SEDRIKS, 1996). Por se tratar de uma fase dura e frágil e se formar na mesma faixa de temperatura que a fase  $M_{23}C_6$  a fase sigma pode influenciar não apenas a resistência a corrosão do aço, mas suas propriedades mecânicas (ASM, 1994). Em contrapartida, em relação a fase  $M_{23}C_6$ , a fase sigma precisa de um longo período de tempo para sua formação (SEDRIKS, 1996) e, por esse motivo, perde relevância para este estudo. As fases Chi e Laves, são fases ricas em molibdênio e, assim como a fase sigma, reduzem a resistência a corrosão do material. As três fases desaparecem em temperaturas acima de 1050°C (SEDRIKS, 1996).

A Fase  $M_{23}C_6$  é um carboneto do tipo  $M_{23}C_6$ , onde o M pode significar Cr, Fe ou Mo, e sua formação pode ocorrer durante um resfriamento lento ou durante recozimento em temperaturas que variam de 450°C a 850°C nos aços inoxidáveis austeníticos (M. MOMENI et al, 2012). A precipitação dessa fase nos contornos dos grãos empobrece a região circunvizinha em cromo, o que fragiliza a película passiva e facilita a corrosão intergranular através da sensitização do material, além de afetar as propriedades de resistência mecânica, dureza e fluência do material (XIONG et al, 2018).

O motivo pelo qual as transformações acontecem é a instabilidade energética das fases iniciais em relação as finais e um dos principais conceitos utilizados para mensurar essa energia é conhecido com energia livre de Gibbs (PORTER, 2009). Normalmente, os materiais constituídos por sistemas sólidos evoluem segundo princípios científicos respaldados nas leis da termodinâmica. A evolução espontânea de um sistema sólido, à temperatura T e pressão P constantes, se dá pela busca de estados de mínima energia livre de Gibbs (FERREIRA, 2002). Utilizando como base esses princípios termodinâmicos, é possível determinar o estado de equilíbrio do material e, por consequência, quais fases estarão presentes para que esse equilíbrio ocorra. A Figura 1 mostra um diagrama de equilíbrio da fração em massa das fases presentes pela temperatura do material para um liga de aço inoxidável super dúplex.

Figura 1. Diagrama de equilíbrio da fração das fases pela temperatura passa um aço inoxidável super dúplex.



Fonte: (BYUN et al, 2012)

Uma das formas de identificar a formação dessas fases é utilizar diagramas do tipo TTP (Temperatura-Tempo-Precipitação) ou TRC (Transformação Sob Resfriamento Contínuo). Ambos demonstram a formação das fases sob determinadas condições. No caso do TTP, as amostras são mantidas à temperatura constante por diferentes períodos de tempo e em várias faixas de temperatura. Posteriormente as amostras são resfriadas rapidamente em água e passam um ataque eletroquímico para que seja feita a análise metalográfica do material. (STICKLER; WEISS, 1971; BYUN et al, 2012). Para os diagramas do tipo TRC as amostras são aquecidas até uma determinada temperatura e posteriormente são resfriadas em diferentes taxas de resfriamento. Assim como para os diagramas TTP as amostras sofrem um ataque químico após o resfriamento e é feita a análise metalográfica para identificar a formação das fases estudadas (BYUN et al, 2012). A Figura 2 mostra sobreposição de um diagrama do tipo TTP e um TRC para a formação das fases Sigma e Chi em um aço inoxidável superdúplex.



Fonte: (BYUN et al, 2012)

Os diagramas TTP tem um alto custo envolvido em sua determinação experimental, uma vez que demandam um número muito grande de amostras, alta precisão no controle de temperatura dos fornos e um gasto elevado por conta do tempo de utilização. O mesmo vale para os digramas TRC, porém para esse tipo de diagrama é preciso garantir que a taxa de resfriamento dos corpos de prova seja constante, e que a temperatura nos corpos seja homogênea durante o resfriamento. Esse agravante torna os diagramas TRC mais raros na literatura, porém, como pode ser notado na Figura 2, os diagramas TTP podem ser utilizados como referência para a validação de diagramas TRC na ausência destes, pois comumente os diagramas TTP indicam formação de fases em tempos inferiores aos TRC.

A Figura 3 mostra um diagrama TTP para a formação das fases  $M_{23}C_6$ , Sigma, Chi e Laves, para o aço Inoxidável austenítico 316. Em ligas da família 316 o tempo necessário para a formação das outras fases é muito grande quando comparadas a fase  $M_{23}C_6$ , e por isso este trabalho se foca na formação desta fase (SEDRIKS, 1996).



Figura 3. Diagrama TTP para formação das fases M23C6, Sigma, Chi e Laves em um aço inoxidável austenítico 316.

Fonte: (SEDRIKS, 1996)

#### **3** METODOLOGIA

Para que as simulações da cinética de formação das fases sejam feitas foi necessário determinar as composições da liga que seriam testadas, uma vez que existe uma faixa de composição aceitável para cada elemento, conforme mostrado na Tabela 1. Para tal foram simulados os diagramas de equilíbrio de fase para diferentes composições e selecionados as mais interessantes para o estudo. Após a determinação dessas composições foi possível realizar as simulações em DICTRA<sup>®</sup>, como será descrito a seguir em mais detalhes.

## 3.1 DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE FASES

Para a obtenção dos diagramas de equilíbrio de fases para o aço UNS S31600, foi utilizado o Thermo-Calc versão 2019a, fazendo uso da base de dados TCFE8. Foram utilizadas diversas variações de composição química para a liga, todas dentro dos limites mostrados na Tabela 1.

Para cada composição química simulada foram gerados dois diagramas de equilíbrio, sendo um deles da fração em volume de cada fase em relação ao volume total pela temperatura, e outro da composição química de cada uma das fases apresentadas no primeiro diagrama pela temperatura.

Todas as composições testadas são apresentadas na Tabela 2 e seus respectivos gráficos são apresentados no apêndice I. A faixa de temperatura utilizada para gerar os gráficos de equilíbrio de fases vai de 750 a 1600°C, porém os estudos foram feitos entre 800 e 1400°C, pois é nessa faixa de temperatura que ocorrem as mudanças de fase que se deseja estudar. Essa faixa de temperatura foi determinada dessa forma por atender aos principais interesses do estudo, onde é possível observar o início de formação das fases de maior interesse ( $M_{23}C_6$  e austenita). Também é possível identificar as temperaturas onde existe apenas austenita.

| Composição | Cr | Ni | Мо  | Mn | Si  | С    | Fe      |
|------------|----|----|-----|----|-----|------|---------|
| 1          | 18 | 14 | 3   | 2  | 1   | 0,08 | Balanço |
| 2          | 16 | 14 | 3   | 2  | 1   | 0,08 | Balanço |
| 3          | 18 | 14 | 3   | -  | 1   | 0,08 | Balanço |
| 4          | 18 | 14 | 2   | 2  | 1   | 0,08 | Balanço |
| 5          | 18 | 10 | 3   | 2  | 1   | 0,08 | Balanço |
| 6          | 18 | 14 | 3   | 2  | -   | 0,08 | Balanço |
| 7          | 18 | 12 | 2,5 | 1  | 0,5 | 0,08 | Balanço |
| 8          | 17 | 12 | 2,5 | 2  | 0,5 | 0,08 | Balanço |
| 9          | 17 | 12 | 3   | 1  | 0,5 | 0,08 | Balanço |
| 10         | 17 | 14 | 2,5 | 1  | 0,5 | 0,08 | Balanço |
| 11         | 17 | 12 | 2,5 | 1  | 1   | 0,08 | Balanço |
| 12         | 16 | 12 | 2,5 | 1  | 0,5 | 0,08 | Balanço |
| 13         | 17 | 12 | 2,5 | -  | 0,5 | 0,08 | Balanço |
| 14         | 17 | 12 | 2   | 1  | 0,5 | 0,08 | Balanço |
| 15         | 17 | 10 | 2,5 | 1  | 0,5 | 0,08 | Balanço |
| 16         | 17 | 12 | 2,5 | 1  | -   | 0,08 | Balanço |
| 17         | 17 | 12 | 2,5 | 1  | 0,5 | 0,08 | Balanço |
| 18         | 18 | 10 | 2   | 2  | -   | 0,08 | Balanço |
| 19         | 18 | 10 | 2   | -  | 1   | 0,08 | Balanço |
| 20         | 18 | 10 | 3   | -  | -   | 0,08 | Balanço |
| 21         | 16 | 10 | 3   | 2  | -   | 0,08 | Balanço |
| 22         | 16 | 10 | 3   | -  | 1   | 0,08 | Balanço |
| 23         | 18 | 14 | 2   | -  | -   | 0,08 | Balanço |
| 24         | 16 | 14 | 2   | 2  | -   | 0,08 | Balanço |
| 25         | 16 | 14 | 3   | -  | -   | 0,08 | Balanço |
| 26         | 16 | 14 | 2   | -  | 1   | 0,08 | Balanço |
| 27         | 16 | 10 | 2   | -  | -   | 0,08 | Balanço |
| 28         | 18 | 10 | 2   | -  | -   | 0,08 | Balanço |
| 29         | 16 | 10 | 2   | 2  | -   | 0,08 | Balanço |
| 30         | 16 | 10 | 3   | -  | -   | 0,08 | Balanço |
| 31         | 16 | 14 | 2   | -  | -   | 0,08 | Balanço |
| 32         | 16 | 10 | 2   | -  | 1   | 0,08 | Balanço |

Tabela 2. Composições químicas (%m) simuladas para obtenção dos diagramas de equilíbrio de fases.

Fonte: (Autor)

#### 3.2 DIAGRAMA TRC (TRANSFORMAÇÃO SOB REFRIAMENTO CONTÍNUO)

As simulações de cinética de transformação de fase foram realizadas no software DICTRA<sup>®</sup>, versão 2019b utilizando as bases TCFE9 e MOBFE4 que contém dados termodinâmicos e cinéticos, respectivamente. O modelo linear foi escolhido por representar melhor a formação de estruturas nos contornos de grãos dos metais. Foi estabelecida a proporção geométrica dos pontos a serem simulados no material com proporção de 1,05, onde o carboneto de cromo nucleia na lateral esquerda da região da austenita, onde há maior densidade de pontos na célula computacional.

Uma vez determinadas as condições para tal, foram iniciadas as simulações para quatro diferentes composições químicas da Tabela 2, sendo essas as de número 1, por conter os valores máximos para cada componente da liga, 17 por conter os valores intermediários para cada componente da liga, 27 por conter os valores mínimos para cada componente da liga e a número 25, por ter apresentado o maior valor de formação da fase  $M_{23}C_6$ , conforme será demonstrado adiante.

Para cada composição foram realizadas as simulações com as seguintes taxas de resfriamento: 1000°C/s, 500°C/s, 100°C/s, 50°C/s, 10°C/s, 5°C/s, 1°C/s, 0,5°C/s, 0,1°C/s, 0,05°C/s, 0,01°C/s, 0,005°C/s e 0,001°C/s.

A primeira composição simulada foi a 17 e para que houvesse maior precisão em sua curva TRC foram realizadas simulações com taxas de resfriamento próximas as taxas que apresentaram problemas durante as simulações. Para as demais curvas o mesmo procedimento não foi adotado, pois a ausência de alguns pontos não causou prejuízo significativo a qualidade das curvas.

Utilizando como referência o maior valor de formação da fase  $M_{23}C_6$  para cada composição simulada, obtido nos diagramas de equilíbrio, foram extraídos o tempo para a formação e a temperatura onde se forma 10%, 15% e 20% do valor máximo.

Após a obtenção dos diagramas TRC foi realizada a sobreposição da curva TRC da composição 17 com um diagrama do tipo TTP de literatura, obtido experimentalmente. O gráfico resultante foi utilizado para validar os dados obtidos nas simulações.

#### 4 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Através dos diagramas de equilíbrio feitos no Thermo-Calc foram obtidos valores para três características variáveis da liga tidas como relevantes para a análise do comportamento do material em relação a formação da fase  $M_{23}C_6$ , sendo essas características a extensão da faixa de temperatura onde se tem 100% de fase austenita (FCC\_A1), a temperatura de início de formação da fase  $M_{23}C_6$  e o valor máximo de fração volumétrica da fase  $M_{23}C_6$ .

A obtenção da faixa de temperatura onde existe apenas austenita tem grande relevância para efeitos práticos, pois quando é necessário solubilizar o aço é muito importante garantir a total solubilização de todas as fases indesejadas. A Figura 4 demonstra a faixa de 100% austenita para a composição 17, além de destacar a região onde existe a fase  $M_{23}C_{6}$ .

A Figura 5 representa a ampliação da região onde existe a fase  $M_{23}C_6$ , destacada na Figura 4 e nela pode-se observar de forma mais precisa a temperatura onde se inicia a formação da fase  $M_{23}C_6$  além do máximo valor de fração volumétrica que pode ser atingido para essa composição.

Figura 4. Diagrama de equilíbrio de fases para a composição 17 com destaque para a a região onde existe autenita 100% e para a região onde existe a fase  $M_{23}C_6$ .



Fonte: (Autor)





Fonte: (Autor)

Foram calculados os valores médios para as características descritas anteriormente utilizando os 32 diagramas de equilíbrio. Os valores médios obtidos são 289°C para a faixa de 100% austenita, 1009°C para início de formação da fase  $M_{23}C_6$  e 0,01635 de fração volumétrica máxima.

Os valores médios foram comparados aos valores obtidos para a composição 17, que contém os valores intermediários para cada elemento químico dentro das faixas normalizadas. Esta composição apresenta 297°C para a faixa de 100% austenita, 1010°C para início de formação da fase  $M_{23}C_6$  e fração volumétrica máxima de 0,01634, informações obtidas nos diagramas das Figuras 4 e 5.

Os demais diagramas de equilíbrio podem ser observados no apêndice 1.

Tendo em vista a proximidade dos valores médios obtidos e dos valores para a composição 17, pôde-se supor que o diagrama TRC gerado com base na composição 17 apresentaria comportamento médio em relação as demais curvas para o aço 316. Por essa razão essa foi a composição química selecionada para dar início as simulações em DICTRA<sup>®</sup>.

Cada simulação realizada em DICTRA<sup>®</sup> resultou em um gráfico, como o apresentado na Figura 6. A partir de cada gráfico foi possível obter até três pontos para o

diagrama TRC, sendo esses pontos referentes a 10%, 15% e 30% de formação, entretanto nenhuma composição simulada formou um mínimo de 10% para taxas de resfriamentos maiores do que 10°C/s.

Figura 6. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob taxa de resfriamento de 0,01°C/s.



Fonte: (Autor)

Os demais diagramas gerados no DICTRA<sup>®</sup> podem ser vistos no apêndice 2.

Além da composição 17, também foram feitas simulações para as composições 1, 25 e 27, pois essas representam respectivamente os valores máximos permitidos para cada elemento da liga, os maiores valores de formação para a fase  $M_{23}C_6$  (fração volumétrica de 0,01653) e os valores mínimos permitidos para cada elemento de liga.

A fração volumétrica máxima obtida para a fase  $M_{23}C_6$  nas quatro ligas simuladas foram 0,01637 para a composição 1, 0,01634 para a composição 17, 0,01653 para a 25 e 0,01629 para a composição 27.

Para cada uma das composições simuladas foram levantadas tabelas de pontos, conforme a apresentada, para a composição 17, na Tabela 3. Utilizando os pontos listados

foram gerados diagramas do tipo TRC para cada uma das composições, estes estão apresentados nas Figuras 7, 8, 9 e 10.

|             | 0,001634  |            | 0,00      | 2451       | 0,003268  |            |
|-------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| Taxa [°C/s] | 10%       |            | 1         | 5%         | 20%       |            |
|             | Tempo [s] | Temp. [°C] | Tempo [s] | Temp. [°C] | Tempo [s] | Temp. [°C] |
| 0,001       | 21,432    | 1023,000   | 23,791    | 1014,000   | 26,763    | 1003,000   |
| 0,004       | 5,358     | 1023,000   | 5,948     | 1014,000   | 6,849     | 1001,000   |
| 0,006       | 3,672     | 1021,000   | 4,149     | 1010,000   | 4,751     | 997,000    |
| 0,008       | 2,849     | 1023,000   | 3,628     | 1002,000   | 4,109     | 989,000    |
| 0,010       | 2,144     | 1023,000   | 2,745     | 1001,000   | 3,107     | 988,000    |
| 0,025       | 0,913     | 1018,000   | 1,203     | 992,000    | 1,348     | 979,000    |
| 0,050       | 0,529     | 1005,000   | 0,674     | 979,000    | 0,747     | 966,000    |
| 0,075       | 0,328     | 1011,000   | 0,425     | 985,000    | 0,522     | 959,000    |
| 0,100       | 0,264     | 1005,000   | 0,374     | 965,000    | 0,446     | 939,000    |
| 0,250       | 0,109     | 1001,000   | 0,168     | 949,000    | 0,240     | 884,000    |
| 0,500       | 0,062     | 988,000    | 0,098     | 923,000    | 0,278     | 600,000    |
| 0,750       | 0,044     | 980,000    | 0,084     | 873,000    |           |            |
| 1,000       | 0,038     | 962,000    | 0,083     | 802,000    |           |            |
| 1,250       | 0,032     | 958,000    | 0,098     | 660,000    |           |            |
| 2,500       | 0,019     | 929,000    |           |            |           |            |
| 5,000       | 0,012     | 882,000    |           |            |           |            |
| 7,500       | 0,010     | 822,000    |           |            |           |            |
| 10,000      | 0,008     | 799,000    |           |            |           |            |

Tabela 3. Tempo e temperatura para formação de 10%, 15% e 20% da fase  $M_{23}C_6$  para diferentes taxas de resfriamento.



Figura 7. Diagrama TRC para formação da fase M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> para composição 1.

Fonte: (Autor)

Figura 8. Diagrama TRC para formação da fase M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> para composição 17.



Fonte: (Autor)



Figura 9. Diagrama TRC para formação da fase M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> para composição 27.

Fonte: (Autor)



Figura 10. Diagrama TRC para formação da fase  $M_{23}C_6$  para composição 25.

Pode-se observar que menos pontos foram utilizados para gerar as curvas de 20% do que as de 15%, que por sua vez possuem menos pontos que as de 10%. A causa disso é a falta de tempo para formar essas quantidades da fase  $M_{23}C_6$  para taxas de resfriamento

Fonte: (Autor)

consideradas. O mesmo ocorreu com as curvas de 10% para as taxas maiores, como 100°C/s e 1000°C/s e, por esse motivo, essas taxas de resfriamento não geraram pontos para os diagramas.

Com o intuito de verificar a previsão referente ao comportamento das curvas com valores médio, os diagramas TRC gerados foram sobrepostos. Foram utilizadas as curvas referentes aos valores de 10% de fração volumétrica, pois apresentam maior número de pontos. A Figura 11 apresenta o resultado obtido com a sobreposição.



Figura 11. Sobreposição dos diagramas TRC para 10% de formação da fase M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

Fonte: (Autor)

Pôde-se observar que, de fato, a curva gerada com a composição 17 apresenta comportamento intermediário em relação as demais, principalmente em relação as curvas com os valores máximo e mínimos permitidos para cada elemento, 1 e 27 respectivamente.

Uma vez validado o comportamento intermediário das curvas geradas a partir composição 17 elas passaram a ser utilizadas como base para validar os dados obtidos nas simulações.

A Figura 12 apresenta um diagrama do tipo TTP para um aço inoxidável austenítico 316NIMS. As curvas que não se referiam exclusivamente a fase  $M_{23}C_6$  foram extraídas do gráfico e as curvas do tipo TRC, para a composição 17, apresentadas na Figura 8 postas sobre as curvas restantes para formar a Figura 13.



Figura 12. Diagrama TTP experimental para o aço inoxidável 316NIMS.

Fonte: (NRIM, 1988)

Não foram encontrados na pesquisa realizada para o desenvolvimento deste trabalho dados de ensaios físicos realizados que fossem equivalentes as simulações desenvolvidas. Por esta razão uma comparação indireta com um diagrama TTP foi escolhida como forma de validação dos dados obtidos por este estudo.

A Figura 2 apresenta sobreposição semelhante ao da Figura 13 e nela podemos observar que as curvas TRC estão à direita das curvas TTP tanto para o início quanto para o final da formação da fase. O mesmo comportamento pode ser identificado na Figura 13. Com apenas 20% de formação a curva TRC já está localizada praticamente toda a direita da curva TTP.

Figura 13. Sobreposição dos diagramas TRC e TTP para a fase M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.



Fonte: (NRIM, 1988). Editado pelo autor

## 5 CONCLUSÕES

Analisando os valores obtidos em simulação, pôde-se supor que dentro nos limites de composição química estabelecidos para o aço em questão as simulações computacionais da cinética de formação das fases não sofrerão grandes mudanças no que diz respeito a fração volumétrica de fase  $M_{23}C_6$  com a variação das composições.

As semelhanças encontradas entre os diagramas que contém as sobreposições das curvas TTP e TRC são suficientes para concluir que os valores apresentados nas simulações de cinética de transformação de fase realizados no DICTRA<sup>®</sup> são coerentes com a realidade, porém a falta de dados obtidos em ensaios físicos em condições semelhantes a simuladas impossibilitam uma validação mais adequada dos dados obtidos através das simulações.

Os Diagramas TRC obtidos nesse estudo podem ser utilizados para fins didáticos sem que exista risco para o aprendizado, porém para que as simulações computacionais em DICTRA<sup>®</sup> para a obtenção de um diagrama do tipo TRC sejam utilizadas para fins práticos sugere-se, como trabalho futuro, que sejam realizados ensaios físicos para o obtenção de um diagrama do tipo TRC e posteriormente sejam feitas novas simulações com a mesma composição química do material ensaiado.

## REFERÊNCIAS

SEDRIKS, A. John., Corrosion of stainless steels. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1996.

PANOSSIAN, Zehbour, **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1. ed. São Paulo: Graphium Publicidade e Editora Ltda, 1993.

PORTER, David A., EASTERLING, Kenneth E. Phase transformation in metals and alloys. England: Van Nostrand Reinhold, 1986.

Thermo-Calc Software 2019. Disponível em: < https://www.thermocalc.com/>. Acesso em: 04 de Mar. 2019.

ASM, "Heat treating" IN: **ASM Specialty Handbook – Stainless Steels**, ASM, Metals Park, USA, 1994,

XIONG Q., Robson J.D., Chang L., Fellowes J. W., Smith M. C. Numerical simulation of grain boundary carbides evolution in 316H stainless steel. Journal of Nuclear Materials, n. 299-309, Fev. 2018.

MOMENI, M. et al. Establishing a new solution based on hydrochloric acid/sodium thiosulfate for detecting and measuring degree of sensitization of stainless steels using double-loop electrochemical potentiodynamic reactivation method. **Corrosion**, v. 68, n. 1, jan. 2012.

PARDO, A. et al. Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels. Acta Materialia, v. 55, 2007, p. 2239-2251.

FERREIRA, Ricardo Artur Sanguinetti. **Transformação de Fase**: Aspectos cinéticos e Morfológicos. Recife: UFPE, 2002.

BYUN, S. et al. Kinetics of Cr/Mo-rich Precipitates Formation for 25Cr-6.9Ni-3.8Mo-0.3N Super Duplex Stainless Steel. **Met. Mater,** v. 55, 2012, p. 201-207.

WEISS, B; STICKLER, T.Phase Instabilities During High Temperature Exposure of 316 Austenitic Stainless Steel. **Metallurgical Transactions,** v.3, 1972, p. 851-866

NRIM Creep Data Sheet, No. 14B, National Research Institute for Metals Science (NIMS), Tokyo, Japan, 1988.

# **APÊNDICE 1**

Os diagramas da fração volumétrica de cada um das 32 composições químicas testadas são apresentados a seguir:

Figura 14. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 1.



Fonte: (Autor)





Fonte: (Autor)



Figura 16. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 3.

Fonte: (Autor)

Figura 17. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 4.



Fonte: (Autor)



Figura 18. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 5.

Figura 19. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 6.



Fonte: (Autor)



Figura 20. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 7.

Fonte: (Autor)

Figura 21. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 8.



Fonte: (Autor)



Figura 22. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 9.

Figura 23. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 10.



Fonte: (Autor)



Figura 24. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 11.

Figura 25. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 12.



Fonte: (Autor)



Figura 26. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 13.

Fonte: (Autor)

Figura 27. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 14.



Fonte: (Autor)



Figura 28. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 15.

Figura 29. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 16.



Fonte: (Autor)



Figura 30. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 17.

Fonte: (Autor)



Figura 31. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 18.

Fonte: (Autor)



Figura 32. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 19.

Fonte: (Autor)

Figura 33. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 20.



Fonte: (Autor)



Figura 34. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 21.

Fonte: (Autor)



Figura 35. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 22.

Fonte: (Autor)



Figura 36. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 23.

Figura 37. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 24.



Fonte: (Autor)



Figura 38. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 25.

Fonte: (Autor)

Figura 39. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 26.



Fonte: (Autor)



Figura 40. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 27.

Fonte: (Autor)

Figura 41. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 28.



Fonte: (Autor)



Figura 42. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 29.

Fonte: (Autor)



Figura 43. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 30.

Fonte: (Autor)



Figura 44. Diagrama de fração volumétrica das fases para composição 31.





Fonte: (Autor)

## **APÊNDICE 2**

Os diagramas de formação da fase  $M_{23}C_6$  para diferentes composições químicas e diferentes taxas de resfriamentos são apresentados a seguir:

Figura 46. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 1 sob a taxa de resfriamento de 0,005°C/s.



Fonte: (Autor)

Figura 47. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 1 sob a taxa de resfriamento de 0,1°C/s.



Fonte: (Autor)



Figura 48. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 1 sob a taxa de resfriamento de 0,5°C/s.

Fonte: (Autor)



Figura 49. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 1 sob a taxa de resfriamento de 1°C/s.

Fonte: (Autor)



Figura 50. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 1 sob a taxa de resfriamento de 5°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 51. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 1 sob a taxa de resfriamento de 10°C/s.



Fonte: (Autor)



Figura 52. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 0,001°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 53. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 0,004°C/s.



Fonte: (Autor)



Figura 54. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 0,006°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 55. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 0,0075°C/s.



Fonte: (Autor)



Figura 56. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 0,01°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 57. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 0,025°C/s.



Fonte: (Autor)



Figura 58. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 0,05°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 59. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 0,075°C/s.



Fonte: (Autor)



Figura 60. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 0,1°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 61. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 0,25°C/s.



Fonte: (Autor)



Figura 62. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 0,5°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 63. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 0,75°C/s.



Fonte: (Autor)



Figura 64. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 1°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 65. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 1,25°C/s.

![](_page_54_Figure_4.jpeg)

Fonte: (Autor)

![](_page_55_Figure_0.jpeg)

Figura 66. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 2,5°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 67. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 5°C/s.

![](_page_55_Figure_4.jpeg)

Fonte: (Autor)

![](_page_56_Figure_0.jpeg)

Figura 68. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 7,5°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 69. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 17 sob a taxa de resfriamento de 10°C/s.

![](_page_56_Figure_4.jpeg)

Fonte: (Autor)

![](_page_57_Figure_0.jpeg)

Figura 70. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 25 sob a taxa de resfriamento de 0,001°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 71. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 25 sob a taxa de resfriamento de 0,005°C/s.

![](_page_57_Figure_4.jpeg)

Fonte: (Autor)

![](_page_58_Figure_0.jpeg)

Figura 72. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 25 sob a taxa de resfriamento de 0,05°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 73. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 25 sob a taxa de resfriamento de 0,1°C/s.

![](_page_58_Figure_4.jpeg)

Fonte: (Autor)

![](_page_59_Figure_0.jpeg)

Figura 74. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 25 sob a taxa de resfriamento de 0,5°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 75. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 25 sob a taxa de resfriamento de 1°C/s.

![](_page_59_Figure_4.jpeg)

Fonte: (Autor)

![](_page_60_Figure_0.jpeg)

Figura 76. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 25 sob a taxa de resfriamento de 5°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 77. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 25 sob a taxa de resfriamento de 10°C/s.

![](_page_60_Figure_4.jpeg)

Fonte: (Autor)

![](_page_61_Figure_0.jpeg)

Figura 78. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 27 sob a taxa de resfriamento de 0,001°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 79. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 27 sob a taxa de resfriamento de 0,005°C/s.

![](_page_61_Figure_4.jpeg)

Fonte: (Autor)

![](_page_62_Figure_0.jpeg)

Figura 80. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 27 sob a taxa de resfriamento de 0,01°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 81. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 27 sob a taxa de resfriamento de 0,05°C/s.

![](_page_62_Figure_4.jpeg)

Fonte: (Autor)

![](_page_63_Figure_0.jpeg)

Figura 82. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 27 sob a taxa de resfriamento de 0,01°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 83. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 27 sob a taxa de resfriamento de 0,5°C/s.

![](_page_63_Figure_4.jpeg)

Fonte: (Autor)

![](_page_64_Figure_0.jpeg)

Figura 84. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 27 sob a taxa de resfriamento de 0,1°C/s.

Fonte: (Autor)

Figura 85. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 27 sob a taxa de resfriamento de 5°C/s.

![](_page_64_Figure_4.jpeg)

Fonte: (Autor)

![](_page_65_Figure_0.jpeg)

Figura 86. Diagrama de formação da fase  $M_{23}C_6$  para a composição 27 sob a taxa de resfriamento de 10°C/s.

Fonte: (Autor)