

RENATA CAROLINE MOTA SANTOS

**PREVISÃO DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE EM AÇOS INOXIDÁVEIS USANDO  
DICTRA®**

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

São Bernardo do Campo

2021

Renata Caroline Mota Santos

**PREVISÃO DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE EM AÇOS INOXIDÁVEIS USANDO  
DICTRA®**

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

Comissão julgadora

---

Rodrigo Magnabosco (orientador)

---

Daniella Caluscio dos Santos

---

Felipe Beluche Lima

São Bernardo do Campo

2021

À minha mãe, Adriana, e meus avós, Maria e Orlando, que me ensinaram sempre buscar a felicidade e batalhar pelos objetivos.

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Deus pela dádiva da vida e por me ajudar sempre em todos os momentos, é graças a Ele que pude alcançar meus objetivos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, pela orientação, paciência, ensinamentos e amizade ao longo dos anos.

À Sandvik Materials Technology pela confiança no trabalho, ensinamentos e incentivo. Agradeço especialmente aos funcionários Felipe Beluche e Angelo Martines pela oportunidade.

À minha mãe, Adriana, que sempre cuidou de mim e me apoiou nas decisões mais difíceis da vida. Te amo sempre.

Aos meus avós, Maria e Orlando, por todo carinho, criação e apoio durante meu caminhar. Obrigada por serem presentes sempre.

Aos demais familiares que estiveram ao meu lado quando mais precisei.

À Prof. Dra. Daniella Caluscio dos Santos por todos os ensinamentos, conselhos e amizade.

À Prof. Dra. Patrícia Schmid Calvão pelos ensinamentos, amizade e por me apresentar o curso de Engenharia de Materiais, onde pude encontrar minha felicidade.

Aos professores e colegas do Centro Universitário FEI que sempre deram suporte durante a graduação.

Aos amigos que sempre estiveram comigo proporcionando momentos alegres durante minha jornada e ao meu lado nos momentos difíceis.

A todos que contribuíram de alguma maneira para meu crescimento pessoal e profissional.

“É preciso que eu suporte duas ou três larvas se  
quiser conhecer as borboletas”

Antonie de Saint-Exupéry

## RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo estudar a precipitação de carbonetos  $M_{23}C_6$  e fase Sigma para cinco ligas utilizadas em um trocador de calor de uma planta siderúrgica, para selecionar qual material apresenta melhor desempenho nas condições de operação. Para isso, simulações computacionais de equilíbrio usando o Thermo-Calc<sup>®</sup> foram realizadas para as ligas AISI 442, AISI 409, AISI 405, AISI 446 e 253 MA, enquanto as simulações de cinética de transformação de fase utilizando o DICTRA<sup>®</sup> preveram a formação de  $M_{23}C_6$  e fase Sigma para os diversos materiais partindo da condição solubilizada e tratada termicamente. Os resultados indicaram que o 253 MA tem cinética de formação de carbonetos e Sigma mais lenta quando comparado com as ligas ferríticas, sendo uma boa escolha para a aplicação considerando-se somente a formação dessas fases. Além disso, o DICTRA<sup>®</sup> se mostrou com alta sensibilidade ao tamanho da célula computacional e geometria escolhida, sendo necessária a calibração de tais parâmetros.

Palavras-chave: Trocador de calor. Aços inoxidáveis. Simulação computacional. Carbonetos  $M_{23}C_6$ . Fase Sigma.

## ABSTRACT

This work aimed to study  $M_{23}C_6$  carbides and Sigma phase precipitation in five alloys used in heat exchanges at steel mills in order to select the best performance material for these operations conditions. For this, computer simulations of equilibrium using Thermo-Calc<sup>®</sup> were done for AISI 442, AISI 409, AISI 405, AISI 446 and 253 MA alloys, and computer simulations about kinetic phase transformation using DICTRA<sup>®</sup> for precipitation of  $M_{23}C_6$  and Sigma phase in these materials, starting from the solubilized or heat-treated conditions, were performed. Results showed that 253 MA has slower carbide and Sigma phase kinetic formation when compared to ferritic alloys, being a good material for this application considering only the precipitation kinetics of these phases. Furthermore, DICTRA<sup>®</sup> shows high sensibility to the size and geometry of the computational cell, requiring calibration of such parameters.

Keywords: Heat exchanger. Stainless Steels. Computer simulation.  $M_{23}C_6$  carbides. Sigma phase.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Desenho esquemático para ilustrar o trocador de calor do tipo recuperador estudado no projeto.....	19
Figura 2 - Desenho técnico da vista frontal do recuperador.....	20
Figura 3 - Desenho técnico da região curvada dos tubos do recuperador.....	21
Figura 4 - Equipamento após 12 anos de operação na indústria siderúrgica.....	22
Figura 5 - Diagrama Fe-Cr.....	25
Figura 6 - Diagrama Fe-Cr-Ni na temperatura de 1100°C e indicação da liga 18/8.....	28
Figura 7 - Mapeamento de raio X da amostra de 253 MA após ensaio de oxidação a 1100°C por 24 horas.....	29
Figura 8 - Ensaio de 10.000h de resistência à fluência em função da temperatura para diferentes materiais.....	30
Figura 9 - Perfil de concentração de cromo para contorno de grão na presença de carboneto do tipo $M_{23}C_6$ .....	32
Figura 10 - Curva tempo-temperatura em função do teor de carbono para a formação de carbonetos na liga AISI 304.....	33
Figura 11 - Micrografia da camada de óxido do aço AISI 409 a 850°C.....	34
Figura 12 - Mecanismo de formação de fase Sigma para aços inoxidáveis ferríticos.....	36
Figura 13 - MEV dos tubos submetidos à tratamento térmico de 930°C por 2h com ataque em glicerégia para (a) 3000x e (b) 1500x.....	37
Figura 14 - Diagrama de precipitação de fases em função da fração transformada e do tempo para diversas temperaturas.....	39
Figura 15 - Diagrama TTP para a formação de 1% em volume de fase Sigma para a liga 253 MA.....	40
Figura 16 - Fração em volume da fase de Laves formada para o aço inoxidável ferrítico 1.4915 a 600°C para diferentes tamanhos de células computacionais.....	44
Figura 17 - Esquema das células iniciais a serem simuladas para os AIF com formação de (a) carbonetos e (b) Sigma e para os AIA com formação de (c) carbonetos e (d) Sigma.....	47
Figura 18 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 442 (550°C – 950°C).....	50
Figura 19 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 442.....	51
Figura 20 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 409.....	53
Figura 21 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 409 (550°C - 950°C).....	54
Figura 22 - Composição química em mol da fase FCC_A1#2 para a liga AISI 409.....	55



Figura 23 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 405 (550°C – 950°C).....	57
Figura 24 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 405.....	58
Figura 25 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 446 (550°C – 950°C).....	60
Figura 26 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 446.....	61
Figura 27 - Diagrama de equilíbrio da liga 253 MA (550°C – 950°C).....	63
Figura 28 - Diagrama de equilíbrio da liga 253 MA.....	64
Figura 29 - Comparação da fração volumétrica de M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> em equilíbrio para as diversas ligas .....	65
Figura 30 - Comparação da fração volumétrica de Sigma em equilíbrio para as diversas ligas .....	66
Figura 31 - Curva sigmoideal de M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> a 700°C para a liga AISI 442.....	69
Figura 32 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> na liga AISI 442 a 700°C.....	70
Figura 33 - Teor dos elementos químicos na célula computacional em função da distância a 700°C para a liga AISI 442 na formação de M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> .....	71
Figura 34 - Modelo de geometria para a formação de M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> a partir (a) do contorno (b) do centro.....	72
Figura 35 - Curva sigmoideal de M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> para diferentes configurações de precipitação da fase M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> a 700°C para a liga AISI 442.....	72
Figura 36 - Curva sigmoideal de M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> a 650°C para a liga AISI 442.....	73
Figura 37 - Curva sigmoideal de M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> em diferentes temperaturas para a liga AISI 442 com tempo máximo de 10 dias.....	74
Figura 38 - Teor de cromo em função da distância em diferentes temperaturas para a formação de M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> na liga AISI 442 após 10 dias de tratamento.....	75
Figura 39 - Diagrama TTP para carbonetos M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> da liga AISI 442.....	76
Figura 40 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de 30% de carbonetos para a liga AISI 442 em diferentes temperaturas.....	76
Figura 41 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de 80% de carbonetos para a liga AISI 442 em diferentes temperaturas.....	77
Figura 42 - Curva sigmoideal de formação de M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> a 700°C para a liga AISI 442 com diferentes tamanhos de célula.....	78
Figura 43 - Curva sigmoideal de formação de M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> a 700°C para a liga AISI 442 para diferentes geometrias.....	78
Figura 44 - Disposição geométrica com relação (a) 1 e (b) 1,05.....	79

Figura 45 - Curva sigmoidal de formação de $M_{23}C_6$ a $700^{\circ}C$ para a liga AISI 442 para diferentes disposições de pontos .....	80
Figura 46 - Curva sigmoidal Sigma a $650^{\circ}C$ para a liga AISI 442 .....	81
Figura 47 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de Sigma na liga AISI 442 a $650^{\circ}C$ .....	82
Figura 48 - Teor dos elementos químicos na célula computacional em função da distância a $650^{\circ}C$ para a liga AISI 442 na formação de Sigma.....	83
Figura 49 - Teor dos elementos químicos em menor quantidade na célula computacional em função da distância a $650^{\circ}C$ para a liga AISI 442 na formação de Sigma.....	84
Figura 50 - Curva sigmoidal de Sigma em diferentes temperaturas para a liga AISI 442 com tempo máximo de 10 dias.....	85
Figura 51 - Curva sigmoidal de Sigma em diferentes temperaturas para a liga AISI 442 com tempo máximo de 50 dias.....	85
Figura 52 - Teor de cromo em função da distância em diferentes temperaturas para a formação de Sigma na liga AISI 442 após 50 dias de tratamento .....	86
Figura 53 - Curva sigmoidal de formação de Sigma a $650^{\circ}C$ para a liga AISI 442 com diferentes tamanhos de célula.....	87
Figura 54 - Curva sigmoidal de formação de Sigma a $650^{\circ}C$ para a liga AISI 442 para diferentes geometrias.....	88
Figura 55 - Diagrama TTP de início de formação de fases para a liga AISI 442.....	89
Figura 56 - Curva sigmoidal de $M_{23}C_6$ a $700^{\circ}C$ para a liga AISI 405 .....	90
Figura 57 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de $M_{23}C_6$ na liga AISI 405 a $700^{\circ}C$ .....	91
Figura 58 - Teor dos elementos químicos na célula computacional em função da distância a $700^{\circ}C$ para a liga AISI 405 na formação de $M_{23}C_6$ .....	92
Figura 59 - Curva sigmoidal de $M_{23}C_6$ em diferentes temperaturas para a liga AISI 405 com tempo máximo de 10 dias.....	93
Figura 60 - Teor de cromo em função da distância em diferentes temperaturas para a formação de $M_{23}C_6$ na liga AISI 405 após 10 dias de tratamento.....	94
Figura 61 - Curva sigmoidal de $M_{23}C_6$ a $800^{\circ}C$ com matrizes distintas para a liga AISI 405 com tempo máximo de 10 dias.....	95
Figura 62 - Teor de cromo em função da distância a $800^{\circ}C$ com matriz distintas para a formação de $M_{23}C_6$ na liga AISI 405 após 10 dias de tratamento .....	96

Figura 63 - Curva sigmoidal de formação de $M_{23}C_6$ a $700^{\circ}C$ para a liga AISI 405 com diferentes tamanhos de célula.....	97
Figura 64 - Curva sigmoidal de Sigma a $700^{\circ}C$ para a liga AISI 446 .....	98
Figura 65 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de Sigma na liga AISI 446 a $700^{\circ}C$ .....	99
Figura 66 - Teor dos elementos químicos na célula computacional em função da distância a $700^{\circ}C$ para a liga AISI 446 na formação de Sigma.....	100
Figura 67 - Teor dos elementos químicos em menor quantidade na célula computacional em função da distância a $700^{\circ}C$ para a liga AISI 446 na formação de Sigma .....	100
Figura 68 - Curva sigmoidal de Sigma em diferentes temperaturas para a liga AISI 446 com tempo máximo de 10 dias .....	101
Figura 69 - Curva sigmoidal de Sigma em diferentes temperaturas para a liga AISI 446 com tempo máximo de 50 dias .....	102
Figura 70 - Teor de cromo em função da distância em diferentes temperaturas para a formação de Sigma na liga AISI 446 após 10 dias de tratamento .....	103
Figura 71 - Curva sigmoidal de formação de Sigma a $700^{\circ}C$ para a liga AISI 442 com diferentes tamanhos de célula.....	104
Figura 72 - Curva sigmoidal de formação de Sigma a $700^{\circ}C$ para a liga AISI 446 para diferentes geometrias.....	104
Figura 73 - Diagrama de equilíbrio para a liga 253 MA (a) com N e (b) sem N .....	106
Figura 74 - Curva sigmoidal de $M_{23}C_6$ a $700^{\circ}C$ para a liga 253 MA.....	108
Figura 75 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de $M_{23}C_6$ na liga 253 MA a $700^{\circ}C$ .....	109
Figura 76 - Teor dos elementos químicos na célula computacional em função da distância a $700^{\circ}C$ por 10 dias para a liga 253 MA na formação de $M_{23}C_6$ .....	110
Figura 77 - Curva sigmoidal de $M_{23}C_6$ em diferentes temperaturas para a liga 253 MA com tempo máximo de 10 dias .....	111
Figura 78 - Curva sigmoidal de $M_{23}C_6$ em diferentes temperaturas para a liga 253 MA com tempo máximo de 10.000 dias.....	111
Figura 79 - Teor de cromo em função da distância em diferentes temperaturas para a formação de $M_{23}C_6$ na liga 253 MA após 10 dias de tratamento .....	112
Figura 80 - Diagrama TTP para carbonetos $M_{23}C_6$ da liga 253 MA.....	113
Figura 81 - Curva sigmoidal de formação de $M_{23}C_6$ a $700^{\circ}C$ para a liga 253 MA para diferentes geometrias.....	114

Figura 82 - Curva sigmoidal de formação de $M_{23}C_6$ a $700^{\circ}C$ para a liga 253 MA para diferentes tamanhos de células .....	114
Figura 83 - Curva sigmoidal de Sigma a $700^{\circ}C$ para a liga 253 MA em diferentes tempos .	116
Figura 84 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de Sigma na liga 253 MA a $700^{\circ}C$ .....	117
Figura 85 - Teor dos elementos químicos na célula computacional em função da distância a $700^{\circ}C$ por 10 dias para a liga 253 MA na formação de Sigma .....	118
Figura 86 - Curva sigmoidal de $M_{23}C_6$ em diferentes temperaturas para a liga 253 MA com tempo máximo de 10.000 dias .....	119
Figura 87 - Teor de cromo em função da distância em diferentes temperaturas para a formação de $M_{23}C_6$ na liga 253 MA após 10.000 dias de tratamento .....	120
Figura 88 - Curva sigmoidal de formação de Sigma a $700^{\circ}C$ para a liga 253 MA para diferentes geometrias.....	121
Figura 89 - Curva sigmoidal de formação de $M_{23}C_6$ a $700^{\circ}C$ para a liga 253 MA para diferentes tamanhos de células .....	121
Figura 90 - Diagrama TTP de início de formação de fases para a liga 253 MA.....	122
Figura 91 - Fração em volume de carbonetos para diversas ligas a $700^{\circ}C$ com tempo máximo de 10 dias.....	124
Figura 92 - Diagrama TTP de início de formação de carbonetos para as ligas AISI 405, AISI 442 e 253 MA.....	125
Figura 93 - Diagrama TTP formação de carbonetos para as ligas AISI 442 e 253 MA.....	126
Figura 94 - Fração em volume de Sigma para diversas ligas a $650^{\circ}C$ com tempo máximo de 50 dias.....	127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das ligas .....	23
Tabela 2 - Temperatura máxima de operação para as ligas estudadas .....	31
Tabela 3 - Composição química utilizada nas simulações .....	46
Tabela 4 - Composição química da ferrita a 850°C para a liga AISI 442 .....	52
Tabela 5 - Composição química da ferrita e austenita a 850°C para a liga AISI 409 .....	56
Tabela 6 - Composição química da ferrita a 850°C para a liga AISI 446 .....	62
Tabela 7 - Faixa de temperatura possível de simulação a partir das simulações de equilíbrio	66
Tabela 8 - Simulações cinéticas possíveis .....	67

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	18
2.1	TROCADORES DE CALOR .....	18
2.2	AÇOS INOXIDÁVEIS .....	23
2.2.1	Aços inoxidáveis ferríticos (AIF).....	24
2.2.2	Aços inoxidáveis austeníticos (AIA).....	27
2.2.3	Carbonetos $M_{23}C_6$ .....	31
2.2.4	Fase SIGMA .....	35
2.3	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	40
2.2.1	Thermo-Calc® .....	41
2.2.2	DICTRA® .....	41
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	45
3.1	SIMULAÇÕES DE EQUILÍBRIO .....	46
3.2	SIMULAÇÕES DIFUSIVAS.....	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS OBTIDOS</b> .....	49
4.1	DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO.....	49
4.1.1	AISI 442.....	49
4.1.2	AISI 409.....	52
4.1.3	AISI 405.....	57
4.1.4	AISI 446.....	59
4.1.5	253 MA .....	62
4.1.6	Comparações entre as ligas.....	64
4.2	SIMULAÇÕES DIFUSIVAS.....	67
4.2.1	AISI 442.....	68
4.2.1.1	Carbonetos $M_{23}C_6$ .....	68
4.2.1.2	Fase Sigma.....	80
4.2.2	AISI 405.....	89
4.2.2.1	Carbonetos $M_{23}C_6$ .....	90
4.2.3	AISI 446.....	97
4.2.3.1	Fase Sigma.....	97
4.2.4	253 MA .....	105

4.2.4.1	<i>Carbonetos <math>M_{23}C_6</math></i> .....	105
4.2.4.2	<i>Fase Sigma</i> .....	115
4.2.5	<b>Comparações entre as ligas</b> .....	123
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	128
6	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	129
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	130

## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os aços inoxidáveis são materiais que apresentam aproximadamente 11% de cromo em sua composição química (DAVIS, 1994; SEDRIKS, 1996). Este elemento promove a formação de uma película passiva autorregenerativa na superfície do material que é capaz de torná-lo resistente à corrosão em diversos meios. Além do cromo, elementos como nitrogênio e molibdênio também auxiliam no aumento da resistência à corrosão destes materiais (SEDRIKS, 1996).

Os aços inoxidáveis são utilizados em diversos setores da indústria por suas propriedades de resistência à corrosão que prolongam a vida útil de equipamentos. Entretanto, quando a temperatura de tais aplicações supera 500°C, como é o caso de petroquímicas, indústrias de produção de energia e siderúrgicas, as condições são ainda mais severas, pois os materiais devem apresentar estabilidade estrutural e à fluência, e resistência à oxidação, além da resistência à corrosão já esperada (SPAGHETTI; DAY, 2018; ANDERSSON; ODELSTAM, 1988).

No caso das plantas siderúrgicas a utilização de aços inoxidáveis remete aos recuperadores de calor, que são utilizados para diminuir custos energéticos e o consumo de combustível (SANDVIK, 2006). Esses equipamentos são destinados a área de laminação, em que é necessário o reaquecimento dos blocos e chapas antes da realização do processo, conhecido como laminação de tiras a quente (LTQ). Assim, os recuperadores de calor aquecem o ar, inicialmente frio, que será enviado para os queimadores dos fornos de reaquecimento (SEONG; HWANG; KIM, 2000).

A troca térmica se dá através de diversas tubulações em que o ar destinado aos queimadores escoar no interior dos tubos e o ar quente de combustão, que pode ser proveniente da coqueria (COG), do alto-forno (BFG) ou gás natural, os aquece externamente. Por conta desta condição crítica de alta temperatura e gases corrosivos, os tubos de recuperadores de calor de uma importante planta siderúrgica têm se apresentado muito oxidados antes da vida útil prevista em projeto, e com alta incidência de perda de eficiência, com a formação de espessa camada de óxido que reduz sua troca térmica e, conseqüentemente, eficiência energética (SEONG; HWANG; KIM, 2000).

Uma maneira de mitigar estes problemas é por intermédio da seleção adequada de materiais. Assim, a Sandvik Materials Technology do Brasil, empresa que fornece tubulações em aços inoxidáveis, busca auxiliar a siderúrgica na escolha das ligas avaliando o comportamento de cada aço inoxidável utilizado. Para isso a Sandvik, em comunicação verbal,



solicitou o estudo para a previsão das fases formadas nos materiais da tubulação do recuperador nas temperaturas e tempos de uso com o intuito de mapear o comportamento dos materiais em operação e ser capaz de sugerir ligas que trariam melhor desempenho para o processo.

O equipamento foi inicialmente fabricado com tubos nas ligas UNS S44200 (AISI 442), UNS S40500 (AISI 405) e UNS S40900 (AISI 409), mas após diversas falhas e necessidade de manutenção, houve substituição da liga AISI 442 para a UNS S44600 (AISI 446). Atualmente a siderúrgica e a Sandvik Materials Technology desejam avaliar se as ligas AISI 446 e UNS S30815 (253 MA) possuem melhor desempenho frente as demais.

Os aços inoxidáveis já utilizados no equipamento são denominados ferríticos, série 400 conforme a classificação UNS. Esses materiais são ferromagnético e apresentam estrutura CCC (cúbica de corpo centrado) com elevada resistência à corrosão em meios oxidantes e baixo custo de obtenção (GUIMARÃES, 2002). Entretanto, após longos períodos em altas temperaturas estão sujeitos à formação de fases deletérias (como a fase Sigma, por exemplo) e carbonetos, diminuindo sua vida útil.

Diante isso, estudar o comportamento da liga ferrítica UNS S44600 frente as outras três utilizadas inicialmente no equipamento se torna relevante. A escolha se deu devido ao material ser capaz de operar em temperaturas até 1100°C e apresentar boa resistência à oxidação em meios contendo enxofre (SANDVIK, 2019). Além disso, por possuir maior teor de cromo em relação as demais, o material é capaz de apresentar maior resistência à oxidação.

Ademais, a liga austenítica UNS S30815 também foi selecionada como substituta para os demais materiais encontrados no processo, já que este aço inoxidável é tradicionalmente utilizado em fornos devido à presença de silício e metais terras raras que promovem a formação de uma segunda camada de óxido, melhorando a resistência a oxidação sem necessidade do aumento do teor de cromo (DARNFORS; LUMB, 1978; ANDERSSON; ODELSTAN, 1988). Os maiores teores de cromo e silício também aumentam a resistência à carbonetação e sulfetação deste material, enquanto o nitrogênio é capaz de aumentar a resistência a fluência e diminuir a formação de fase Sigma (ANDERSSON; ODELSTAN, 1988).

No presente trabalho será estudada a previsão de formação da fase Sigma e de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  para as ligas AISI 405, AISI 409, AISI 442, AISI 446 e 253MA, em temperaturas usuais de utilização nos trocadores de calor, por intermédio do DICTRA<sup>®</sup>, *software* que possui os dados de mobilidade, proporcionando os resultados da simulação da cinética da formação das fases controlada por difusão.

Serão realizadas simulações de equilíbrio utilizando o Thermo-Calc<sup>®</sup> para avaliação das fases passíveis de formação em tais materiais e quais elementos químicos devem ser

considerados para cada liga. Posteriormente o DICTRA<sup>®</sup> será utilizado para a realização das simulações difusivas.

Para a escolha da temperatura de simulação, estudou-se as condições enviadas pelo usuário do equipamento. O recuperador de calor apresenta nove condições possíveis de operação que dependem dos gases utilizados no aquecimento. No presente trabalho, a condição em que há a maior faixa de temperaturas foi considerada, o ar destinado aos queimadores entra na tubulação à 20°C e sai na temperatura de 540°C, já o ar de combustão possui temperatura de entrada de 866°C e saída à 524°C. Estas temperaturas de trabalho fazem com que a temperatura da tubulação possa variar entre 270°C e 700°C.

Dessa maneira algumas suposições foram feitas. Sabe-se que a temperatura máxima que o metal atinge é 700°C, entretanto se houver alguma condição mais crítica o tubo pode ser tamponado e a temperatura ser igual ao ar de combustão. Considerando também variações na temperatura do gás de combustão, devido a variações de controle durante a operação, fez-se a suposição de temperatura máxima em 950°C.

O estudo será fundamentado na previsão de formação isotérmica da fase Sigma e de carbonetos para as cinco ligas estudadas na faixa de 550°C até 950°C e, assim, avaliar se a substituição das ligas trará melhor desempenho do equipamento, evitando a formação de fases deletérias que poderiam causar comportamentos mecânicos inesperados nas tubulações como redução da resistência à oxidação e fragilização.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

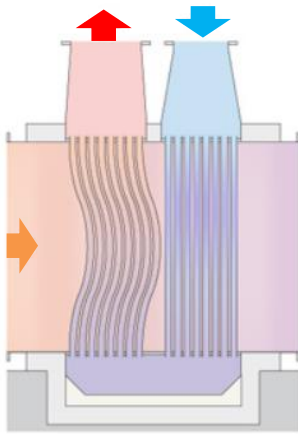
Neste capítulo serão abordados o problema a ser estudado e os conceitos sobre os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos que abrangem sua definição, aplicações e formações de fases deletérias. Também será abordada a formação de carbonetos e cinética e formação de fase Sigma. A simulação computacional será apresentada com foco nos *softwares* utilizados no projeto (Thermo-Calc® e DICTRA®), a fim de compreender seu funcionamento e como serão essenciais para a execução deste trabalho.

### 2.1 TROCADORES DE CALOR

Os trocadores de calor são equipamentos utilizados para aumentar a troca de calor entre fluidos, líquidos ou gases sem contato entre si e com temperaturas distintas, sendo que a troca térmica pode ser feita com a utilização de tubos ou placas. Dadas tais vantagens, os equipamentos são utilizados em diversas aplicações (ÇENGEL; GHAJAR, 2012).

Além disso, para que se adequem as condições e requisitos da operação, podem ser classificados de diferentes formas, como o tipo de escoamento, sendo: fluxo paralelo, fluxo contrário e fluxo cruzado. No primeiro caso os dois fluidos escoam no mesmo sentido, no segundo o fluxo é dado no sentido contrário, já no escoamento cruzado os fluidos estão escoando perpendicularmente entre si (PERUSSI, 2010). Um bom exemplo dos trocadores de calor do tipo cruzado com utilização de tubos são os equipamentos usados em plantas siderúrgicas nos fornos de laminação, que também são denominados recuperadores. A Figura 1 mostra um desenho esquemático do funcionamento deste equipamento.

Figura 1 - Desenho esquemático para ilustrar o trocador de calor do tipo recuperador estudado no projeto



Fonte: Autora “adaptado de” Gastec, 2012

Nesta situação os recuperadores de calor são utilizados para diminuir custos energéticos e o consumo de combustível (SANDVIK, 2006). Os equipamentos são destinados a área de laminação, em que é necessário o reaquecimento dos blocos e chapas antes da realização do processo de conformação. Assim, os recuperadores de calor aquecem o ar, inicialmente frio, que será enviado para os queimadores dos fornos de reaquecimento (SEONG; HWANG; KIM, 2000).

Uma companhia siderúrgica conhecida mundialmente e instalada no Brasil utiliza tal equipamento para esta aplicação. A Figura 1 mostra como a troca térmica é realizada, em que o ar destinado aos queimadores entra no equipamento na região representada pela seta azul com tubos retos na temperatura de aproximadamente 20°C e escoam até serem aquecidos e saem do equipamento nos tubos curvados de coloração vermelha na Figura 1 em 540°C para serem direcionados aos queimadores dos fornos de laminação.

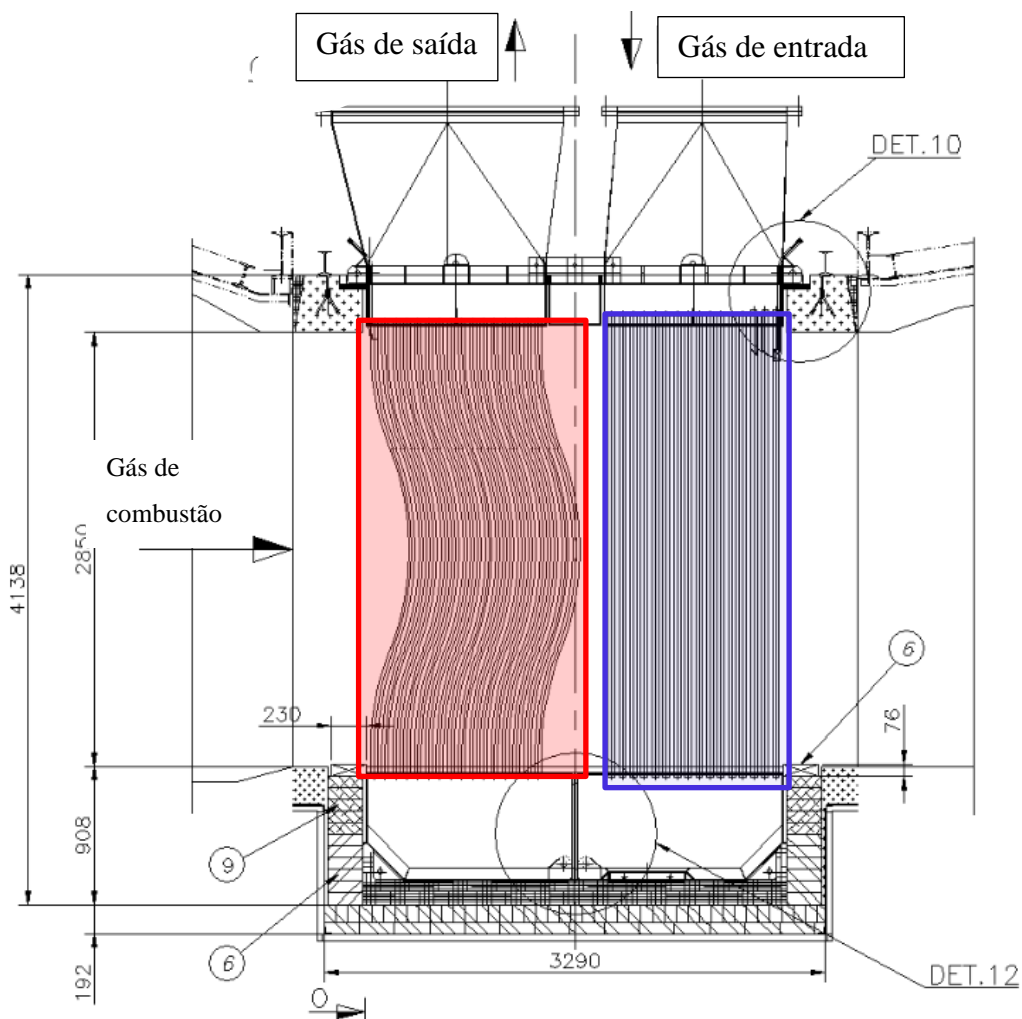
Já o ar quente de combustão, também conhecido como “*waste gas*”, pode ser proveniente da coqueria (COG), do alto-forno (BFG) ou gás natural, em que a combinação de um ou dois gases podem participar do processo em diferentes temperaturas para a empresa citada anteriormente, assim o equipamento pode operar com nove condições distintas. A condição com maior faixa de temperatura no ar dos queimadores possui gás natural e BFG, e será aqui estudada.

O ar quente de combustão aquece o ar dos queimadores externamente entrando no equipamento na região da seta laranja conforme a Figura 1 na temperatura de 866°C para a

condição mais extrema e sai do recuperador em 524°C. Por isso, estima-se que a temperatura da tubulação possa variar entre 270°C e 700°C.

A Figura 2 mostra o desenho técnico da vista frontal do recuperador da companhia siderúrgica cedido em comunicação formal pela Sandvik Materials Technology do Brasil, empresa que solicitou o estudo, em que é possível observar o primeiro e o segundo conjunto de tubos. O primeiro conjunto, região vermelha da Figura 2, diz respeito a região que terá maior contato com o gás de combustão em temperaturas mais elevadas. Assim a tubulação é curva para aumentar a área de troca térmica e proporcionar maior rendimento ao equipamento e, por causa da severidade, os tubos são fabricados em aço inoxidável. Já o segundo conjunto de tubos, região azul da Figura 2, é reto pois a troca térmica está reduzida devido à perda de calor do gás de combustão para o primeiro conjunto. Nesta situação, na maioria das vezes, os tubos são fabricados em aço carbono pois as condições de operação são mais amenas.

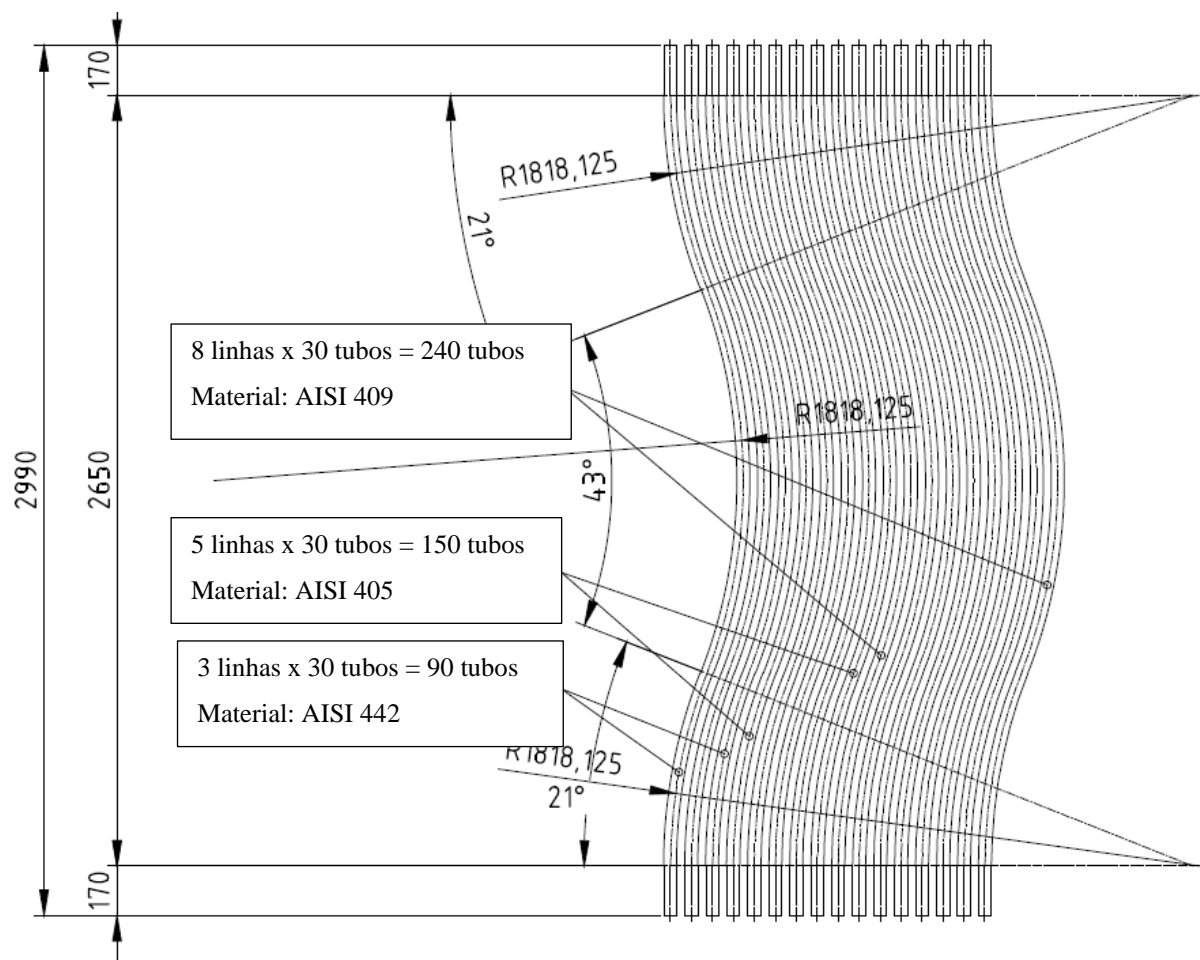
Figura 2 - Desenho técnico da vista frontal do recuperador



Fonte: Autora “adaptado de” imagem cedida pela Sandvik Materials Technology

O equipamento foi inicialmente fabricado no ano de 2006 para funcionamento contínuo com tubos nas ligas UNS S44200 (AISI 442), UNS S40500 (AISI 405) e UNS S40900 (AISI 409) para a região curvada, como observado na Figura 3. Na localização mais crítica do equipamento, ou seja, que apresenta maior temperatura por ser a primeira região em contato com o gás de combustão, o projeto previu a utilização de três fileiras da liga AISI 442; para a região intermediária foi proposto cinco fileiras em AISI 405 e para a localização mais fria em relação as demais, a fabricação se deu em oito linhas na liga AISI 409.

Figura 3 - Desenho técnico da região curvada dos tubos do recuperador



Fonte: Autora “adaptado de” imagem cedida pela Sandvik Materials Technology

Após alguns anos de utilização é necessário realizar manutenções preventivas e corretivas no equipamento. Após diversas falhas e necessidade de manutenção corretiva, houve substituição em três fileiras da liga AISI 442 para a UNS S446 (AISI 446) no ano de 2011, ou seja, a liga AISI 442 operou por aproximadamente seis anos.

Entretanto, por causa da solicitação extrema, não somente as ligas AISI 442 e AISI 446 têm apresentado falhas, mas todo primeiro conjunto de tubos do recuperador de calor (Figura 3) desta planta siderúrgica têm se mostrado com alto desgaste provocado pela severidade do processo de oxidação antes da vida útil prevista, além da formação de espessa camada de óxido que reduz sua troca térmica e, conseqüentemente, perda de eficiência energética (SEONG; HWANG; KIM, 2000).

A Figura 4 mostra o equipamento em 2020, revelando a falha dos tubos principalmente na região mais quente. As primeiras fileiras podem ter a tubulação afetada pela fluência do material e ruptura dos tubos na região superior (círculo em vermelho) devido maior temperatura de processo.

Figura 4 - Equipamento após 12 anos de operação na indústria siderúrgica



Fonte: Imagem cedida pela Sandvik Materials Technology

Uma maneira de mitigar a corrosão reportada é por intermédio da seleção adequada de materiais. Assim, a Sandvik Materials Technology do Brasil, empresa que fornece tubulações em aços inoxidáveis, busca auxiliar a siderúrgica na escolha dos materiais avaliando o comportamento de cada aço inoxidável utilizado. Para isso a Sandvik, em comunicação verbal, solicitou o estudo para a previsão das fases formadas nos materiais da tubulação do recuperador.

Atualmente a Sandvik Materials Technology do Brasil deseja avaliar se a liga AISI 446 possui melhor desempenho frente as demais e se a liga 253MA é adequada para utilização no recuperador de calor e se seu comportamento é superior em relação as demais.

A composição química das ligas pode ser observada na Tabela 1. Para as ligas AISI 405 e AISI 409 a norma referente a composição química é a ASTM A268. No caso da liga AISI 442 a ASTM A176 foi seguida. Para as ligas AISI 446 e 253MA as composições nominais da Sandvik conforme a ASTM A268 e ASTM A213, respectivamente, foram utilizadas.

Tabela 1 - Composição química das ligas

Material	C	Mn	P	Si	S	Ni	Cr	Al	N	Ti	Ce
AISI 405	0,08 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>	0,04 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>	0,03 <sup>1</sup>	0,5 <sup>1</sup>	13 <sup>2</sup>	0,2 <sup>1</sup>			
AISI 409	0,08 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>	0,045 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>	0,03 <sup>1</sup>	0,5 <sup>1</sup>	11,1 <sup>2</sup>			0,48 <sup>1</sup>	
AISI 442	0,2 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>	0,04 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>	0,04 <sup>1</sup>	0,6 <sup>1</sup>	20,5 <sup>2</sup>				
AISI 446	0,2	0,8	0,03	0,5	0,015		26,5		0,2		
253 MA	0,08	0,8	0,04	1,6	0,03	11	21		0,17		0,05

<sup>1</sup> Valores máximos das normas

<sup>2</sup> Valores médios das normas

Fonte: Autora “adaptado de” ASTM, 2016; ASTM, 1999; SANDVIK, 2019; SANDVIK, 2017.

Dessa forma, o estudo buscará como se dá a formação de fase Sigma e carbonetos para as cinco ligas na faixa de 550°C até 950°C pelos motivos que já foram mencionados na introdução deste texto e que serão detalhados na metodologia deste trabalho. Assim, se avaliará se a substituição das ligas trará benefícios no desempenho do equipamento, evitando a formação de fases deletérias que poderiam causar comportamentos mecânicos inesperados nas tubulações como redução da resistência à oxidação e fragilização.

## 2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são materiais que apresentam aproximadamente 11% de cromo mínimo em sua composição química (DAVIS, 1994; SEDRIKS, 1996). Este elemento promove a formação de uma película passiva autorregenerativa na superfície do material que é capaz de



torná-lo resistente à corrosão em diversos meios. Além do cromo, elementos como nitrogênio e molibdênio também auxiliam no aumento da resistência à corrosão destes materiais (SEDRIKS, 1996). Entretanto, em aplicações com temperaturas elevadas a presença de cromo, molibdênio, níquel e silício se torna ainda mais importante para a resistência à oxidação.

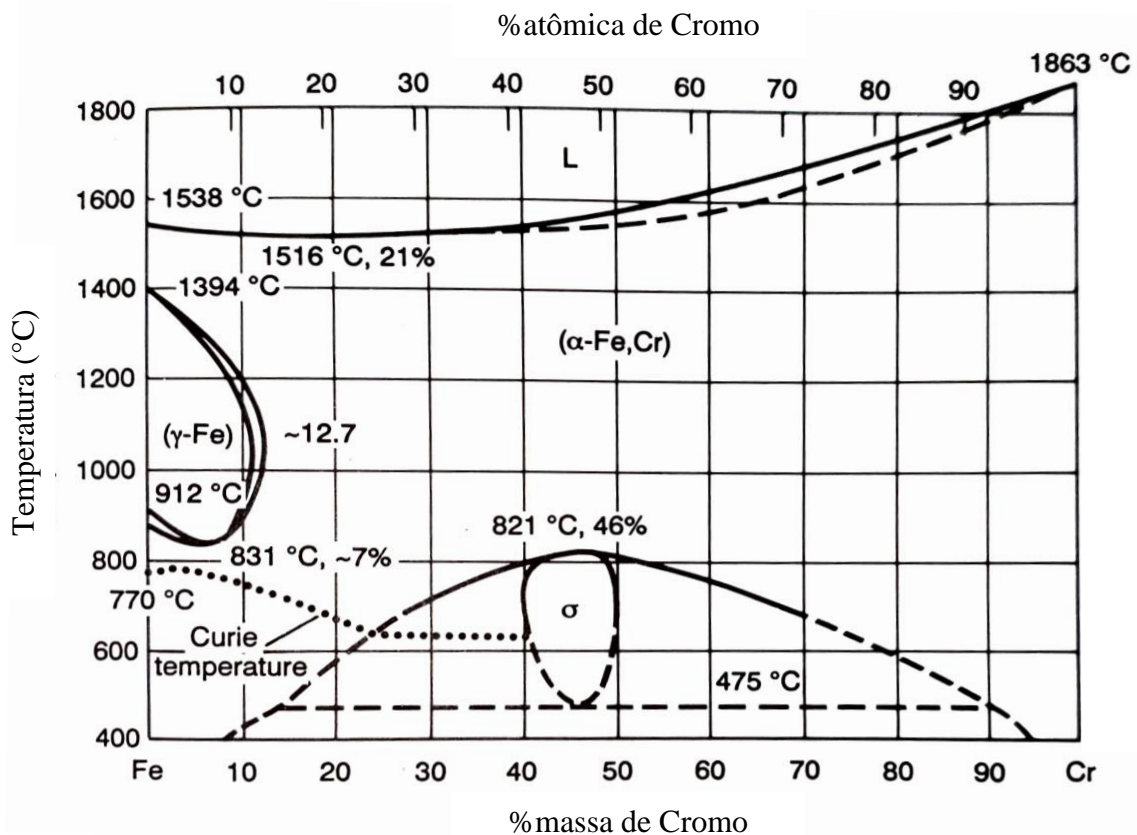
Os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco categorias, sendo que quatro delas dizem respeito a microestrutura do material sendo denominados: ferríticos, austeníticos, martensíticos ou dúplex - união das fases ferrita e austenita. A quinta categoria é relacionada ao tratamento térmico, os endurecíveis por precipitação (DAVIS, 1994). No presente projeto, serão estudados os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos.

### **2.2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS (AIF)**

Os aços inoxidáveis ferríticos são classificados como série 400 da AISI (*American Iron and Steel Institute*) possuindo estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) com teor de cromo variando entre 11 a 30% (DAVIS, 1994; SEDRIKS, 1994; GUIMARÃES, 2002) e carbono em até 0,2% (STEUDEL, 2018). Esses materiais possuem alta resistência à corrosão sob tensão e oxidação, baixo custo, mas menor ductilidade em relação aos aços inoxidáveis austeníticos e tendência à fragilização (GUIMARÃES, 2002).

Na Figura 5 tem-se o diagrama Fe-Cr, constituindo os principais elementos para formação dos AIF, mostrando a presença de fases deletérias ( $\alpha'$  e  $\sigma$ ) que reduzem as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos materiais, e o *loop* de austenita. Sabendo-se o teor de cromo das ligas é possível prever quais fases serão formadas, mas vale ressaltar que a presença de carbono e nitrogênio também provocam influências no diagrama de fase por intermédio da extensão para a direita da região de estabilidade da austenita (GUIMARÃES, 2002).

Figura 5 - Diagrama Fe-Cr



Fonte: Autora "adaptado de" Davis, 1994, p. 15

Guimarães (2002), Steudel (2018) e Davis (1994) dividem os AIF em três gerações conforme desenvolvimento tecnológico. A primeira geração engloba os materiais como o AISI 442, com elevado teor de carbono e cromo em relação as demais gerações pois a tecnologia disponível não permitia a redução do teor de carbono, então o cromo deveria ser maior para que a formação de carbonetos não impactasse mais severamente o comportamento de resistência à corrosão desses materiais.

O AISI 442 pode ser aplicado em situações em que a temperatura do processo é elevada (até 1000°C) e os gases do processo são ligeiramente sulfidizantes, assim pode substituir a aplicação de alguns aços inoxidáveis austeníticos. A liga também possui boa resistência a oxidação em ar e sais. O material pode ser utilizado em recuperadores de calor na indústria siderúrgica, bocais de injeção e tubos protetores de termopar (SANDVIK, 2019).

A segunda geração inclui as ligas AISI 405 e AISI 409, que apresentam menor quantidade de carbono e nitrogênio, e por isso permitem diminuição do excesso de cromo na liga. Isso foi possível devido a inserção do processo AOD na produção do aço (DAVISON et

al, 1986) e a estabilização dos intersticiais residuais por nióbio ou titânio (VAN NIEKERK; DU TOIT, 2011; DAVIS, 1994; GUIMARÃES, 2002).

O AISI 405 é utilizado nas indústrias petroquímicas e de produção de energia por apresentar boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão e à oxidação até 650°C. A liga apresenta o teor de cromo variando de 11,5% a 14,5% conforme a norma ASTM A268 (2016) e, devido a isso, como pode ser observado na Figura 5, há possibilidade de formação de austenita em altas temperaturas. Dessa maneira, para mitigar tal formação é adicionado alumínio (0,2%) na composição química do material por ser um elemento ferritizante (COVARRUBIAS; PARAMO, 2010).

Já o AISI 409 foi desenvolvido na década de 1970 para ser utilizado em equipamentos de controle de emissão automotiva (SEDRIKS, 1996; DA SILVA, 2009), conversores catalíticos e na tubulação de escapamento de automóveis (VAN NIEKERK; DU TOIT, 2011). A liga representa o AIF mais amplamente utilizado (DAVIS, 1994), apresentando boa resistência à corrosão e preço moderado (VAN NIEKERK; DU TOIT, 2011). O material possui titânio em sua composição, que combinado com o carbono forma carbonetos estáveis para diminuir a sensibilização do material por carboneto de cromo (VAN NIEKERK; DU TOIT, 2011; DAVIS, 1994; GUIMARÃES, 2002).

Já a terceira geração dos AIF está relacionada aos superferríticos, materiais que possuem níveis ainda menores de carbono e nitrogênio e alto teor de cromo na composição química, apresentando alta resistência à corrosão com a possibilidade de serem utilizados em determinadas aplicações que necessitam de ligas de titânio e superligas de níquel. Nessas condições, a liga AISI 446 poderia ser considerada desta geração (STEUDEL, 2018).

O AISI 446, apesar de ser classificado na primeira geração, pode ser encaixado na terceira devido a elevada quantidade de Cr em sua composição química, sendo a liga da série 400 com maior teor deste elemento químico e maior resistência à corrosão e à oxidação (SEDRIKS, 1996). O material também possui boa resistência à corrosão em ar, ambientes contendo enxofre e considerável resistência à carbonetação. Sua aplicação é possível até 1100°C e, na forma de tubulação, pode ser utilizado em recuperadores de calor em siderúrgicas, como estudado no presente trabalho, indústria de vidros e tubos protetores de termopares (SANDVIK, 2019), por isso o material foi uma das ligas sugeridas como de melhor desempenho no equipamento.

Entretanto, quando os aços inoxidáveis ferríticos são utilizados em aplicações de recuperadores de calor, em que a temperatura exposta é alta, há formação de fases deletérias e formação de carbonetos (SEDRIKS, 1996) diminuindo a vida útil do material.

A “fragilização à 475°C” é um dos fenômenos em alta temperatura que podem fragilizar o material acima de 340°C com efeito máximo em 475°C pois permite a formação da fase deletéria  $\alpha'$  para materiais com teor de cromo acima de 12%, como observado na Figura 5. Esta fase é rica em cromo, permitindo que geralmente ligas com maiores níveis deste elemento tenham maior facilidade de formação de  $\alpha'$  (SEDRIKS, 1996), mas a “fragilização à 475°C” não se torna um problema quando as aplicações são em temperaturas superiores à 575°C, já que há dissolução da fase (DAVIS, 1994), como ocorre nos recuperadores de calor, e por isso não será objeto de estudo neste trabalho.

Além disso, a formação das fases intermetálicas Chi, Laves e Sigma e precipitação de carbonetos também são possíveis para esses materiais - considerando-se os demais elementos químicos que os compõe - reduzindo o desempenho em altas temperaturas. Assim, o presente trabalho estudará somente a formação de Sigma ( $\sigma$ ) e de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  para as ligas utilizadas no recuperador de calor, posto que formação das fases Chi e Laves estão associadas a presença de molibdênio e magnésio, respectivamente (DOS SANTOS, 2013; DE ANDRADE, 2006).

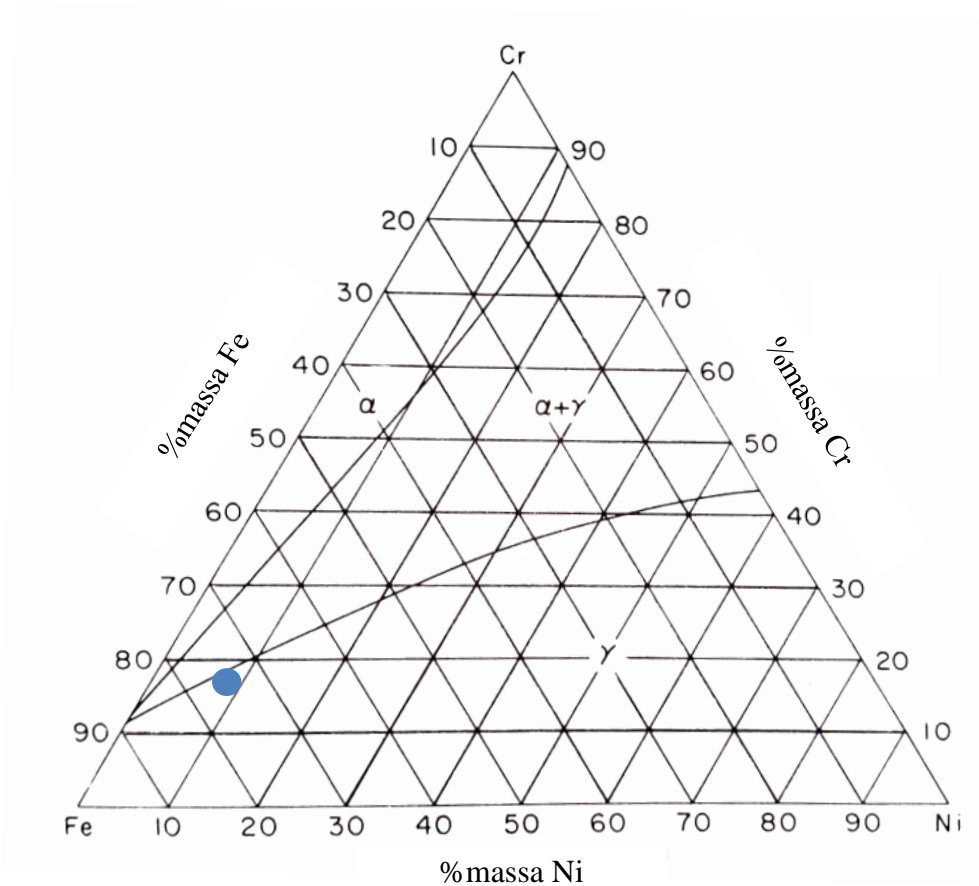
Dessa maneira, nos próximos capítulos serão abordados os mecanismos de formação de Sigma e de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  para melhor entendimento do comportamento dos materiais estudados.

### **2.2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS (AIA)**

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem estrutura cúbica de face centrada (CFC) e, em sua maioria, estão classificados na série 300 conforme a nomenclatura UNS. Os aços inoxidáveis da família 300 são basicamente modificações da liga 18%Cr/8%Ni, em que mudanças na composição química trazem diferentes comportamentos aos materiais (SEDRIKS, 1996).

Ao generalizar essa classe de materiais, é possível classificá-la por um sistema constituído basicamente de ferro, cromo e níquel. Assim, a Figura 6 mostra o diagrama de equilíbrio para o sistema Fe-Cr-Ni na temperatura máxima de estabilização da austenita para os aços inoxidáveis 18/8, em 1100°C (DAVIS, 1994).

Figura 6 - Diagrama Fe-Cr-Ni na temperatura de 1100°C e indicação da liga 18/8



Fonte: Autora “adaptado de” Davis, 1944, p. 25

Contudo, os AIA são constituídos pela adição de outros elementos de liga na composição química do material para que a microestrutura seja ajustada e as propriedades de resistência à corrosão sejam atingidas. Esses materiais podem apresentar, além do Fe, Cr e Ni, adição de molibdênio, nitrogênio, carbono, manganês e silício.

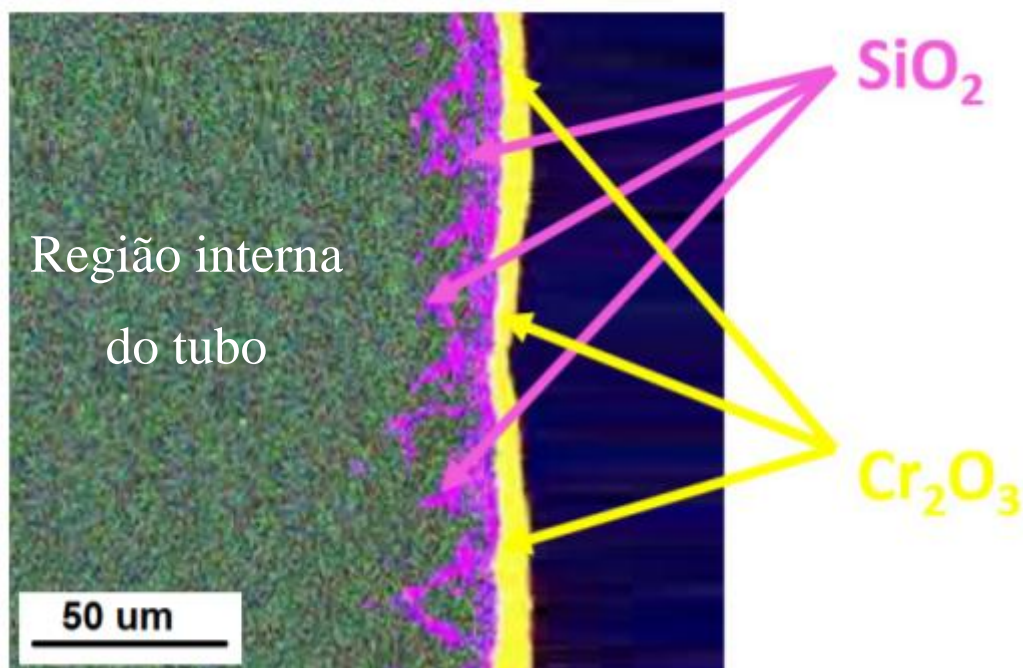
A adição de nitrogênio permite estabilização da austenita. A redução do teor de carbono e adição de titânio, nióbio e tântalo permitem diminuição da sensitização do material e, conseqüentemente, aumento da resistência à corrosão intergranular. Já se os teores de níquel e cromo forem maiores, há aumento da resistência mecânica e à oxidação em temperaturas mais altas. Além disso, o aumento do níquel permite melhoria na resistência à corrosão sob tensão, fatores importantes para o presente trabalho (SEDRIKS, 1996).

Porém, muitas ligas austeníticas da família 300 não são utilizadas em aplicações de elevadas temperaturas já que não possuem bom desempenho de resistência à corrosão nessas

condições. No entanto, a liga 253 MA é uma das ligas austeníticas que podem ser utilizadas em tais situações (ANDERSSON; ODELSTAM, 1988).

O 253 MA (*microalloyed*) tem alta resistência à oxidação como o AISI 446, porém sem elevado nível de cromo na composição química (Tabela 1), sendo bastante benéfico para redução da formação de fases deletérias ricas neste elemento. Além disso, o material possui significativo teor de silício (1,6%) que promove a formação de uma película de óxido de silício abaixo da camada de óxido de cromo como proteção adicional ao meio corrosivo. Vicente (2017) comprovou tal afirmação por intermédio do mapeamento de raios X (Figura 7), micrografia e EDS de amostras de tubos na liga após ensaio de oxidação a 1100°C no período de 24 horas, em que o óxido de silício (coloração rosa da Figura 7) está na parte inferior da formação do óxido de cromo (coloração amarela da Figura 7).

Figura 7 - Mapeamento de raio X da amostra de 253 MA após ensaio de oxidação a 1100°C por 24 horas



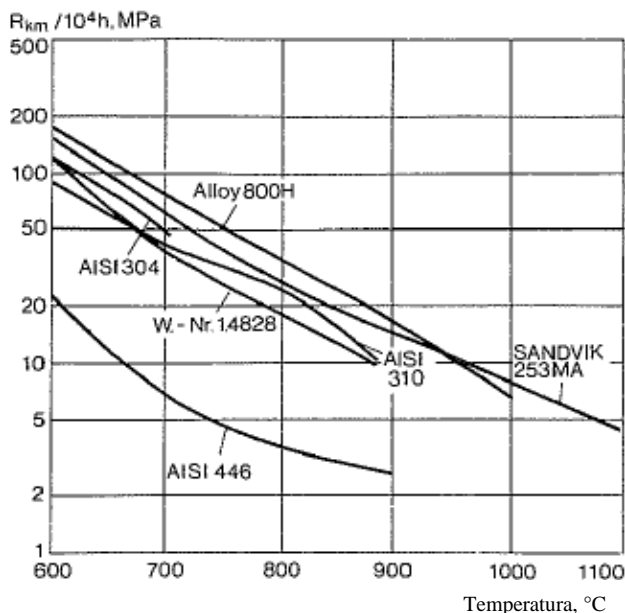
Fonte: Autora “adaptado de” Vicente, 2007, p. 127

A película adicional tem sua formação facilitada pela presença de elementos terras raras como microligante, como é o caso do Cério, que atua como pontos de nucleação do óxido de silício, além de melhorar a adesão e elasticidade do filme (ANDERSSON; ODELSTAM, 1988). No caso de oxidação, a camada de óxido de silício diminui a difusão de íons ferro através da camada de óxido, melhorando a resistência à oxidação (VICENTE, 2017).

O material também possui estabilidade estrutural e resistência à fluência, o que é de suma importância para aplicações em altas temperaturas, como as do recuperador de calor estudado no presente trabalho. Tais características benéficas para a utilização do material em altas temperaturas são consequência da adição de nitrogênio na composição química (ANDERSSON; ODELSTAM, 1988).

Ao comparar o comportamento de resistência à fluência para diversos materiais, Andersson e Odelstam (1988) observaram que o 253MA tem melhor desempenho a esta propriedade em relação ao AISI 446 para ensaio de 10.000h em função da temperatura (Figura 8).

Figura 8 - Ensaio de 10.000h de resistência à fluência em função da temperatura para diferentes materiais



Fonte: Autora “adaptado de” Andersson e Odelstam, 1988, p. 5

Ademais, a liga pode operar em temperaturas até 1150°C, o que é superior aos demais aços inoxidáveis ferríticos estudados (Tabela 2), com boa resistência à carbonetação. Isso permite uma vasta gama de aplicações para atuação, como: recuperadores, craqueamento de EDC, indústria vidreira e de cimento, produção de negro de fumo, entre outros (SANDVIK, 2017).

Tabela 2 - Temperatura máxima de operação para as ligas estudadas

Material	Temperatura máxima de operação
AISI 405	650°C
AISI 409	675 °C
AISI 442	1000 °C
AISI 446	1100 °C
253 MA	1150 °C

Fonte: Autora “adaptado de” SANDVIK, 2017; SANDVIK, 2019; AZOM, 2012; COVARRUBIAS; PARAMO, 2010

Andersson e Odelstam (1988) reportaram em seu artigo sobre o 253MA diversos estudos de caso para diferentes aplicações da liga, bem como recuperadores de calor muito similares ao encontrado na siderúrgica que forneceu o objeto de estudo do presente trabalho. Na Dinamarca e no Brasil tais equipamentos tiveram sua tubulação em AISI 446 substituída pelo 253 MA pois a liga anteriormente utilizada falhou por fragilização.

Entretanto, a utilização dos AIA por longos períodos em temperatura elevadas é crítica pois permite a formação de fases deletérias como a  $\sigma$  e formação de carbonetos mesmo para a liga 253MA, reduzindo o desempenho do material nessas condições. Assim, nos tópicos seguintes desta revisão da literatura serão abordadas a formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e da fase Sigma para esta liga.

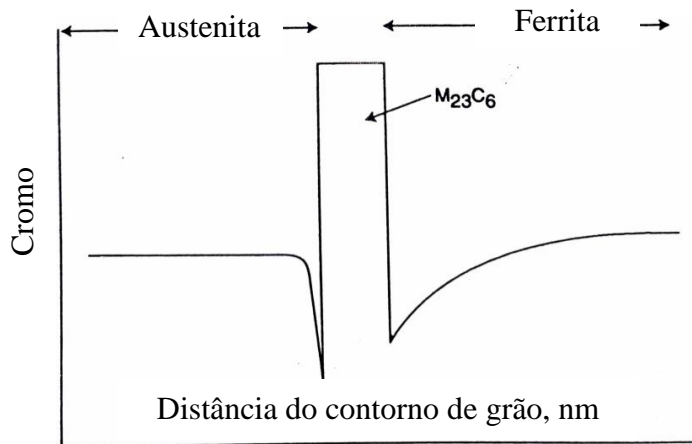
### 2.2.3 Carbonetos $M_{23}C_6$

A formação de carbonetos leva à sensitização da liga favorecendo a corrosão intergranular em alguns meios e ocorre no limite de grão da austenita ou ferrita, contornos incoerentes e coerentes de macla e em discordâncias no interior dos grãos após determinado tempo e temperatura de aplicação (SEDRIKS, 1996; PADILHA; GUEDES, 1994).

Os carbonetos, muitas vezes ricos em cromo, são formados no contorno de grão da austenita para os AIA e da ferrita para os AIF reduzindo o nível deste elemento químico ao redor do precipitado, permitindo a sensitização da liga (SEDRIKS, 1996). Dessa maneira, o aço inoxidável fica mais suscetível a falhas durante operação por causa da quantidade de cromo inferior, implicando em menor formação da camada de óxido de cromo que protege o material contra oxidação. A Figura 9 mostra um esquema relacionando o teor de cromo no contorno de grão da austenita e da ferrita com formação de carboneto para um aço inoxidável duplex para exemplificar a formação de  $M_{23}C_6$ . Na região ao redor do precipitado o nível de cromo se reduz significativamente, aumentando a possibilidade de falha nos materiais.



Figura 9 - Perfil de concentração de cromo para contorno de grão na presença de carboneto do tipo  $M_{23}C_6$



Fonte: Autora “adaptado de” Sedriks, 1996, p.51

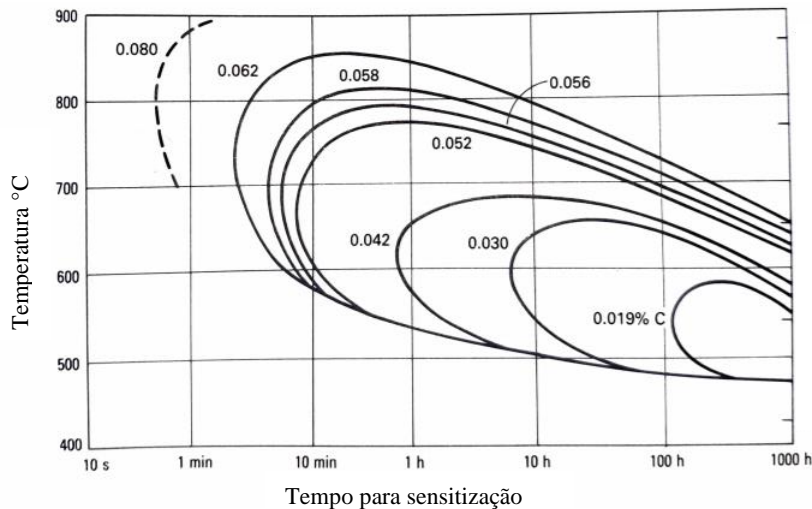
O carboneto do tipo  $M_{23}C_6$  foi descoberto por Westgren em 1933 como  $Cr_{23}C_6$ , mas até esta data os pesquisadores acreditavam se tratar do  $Cr_4C$ . Esses carbonetos têm estrutura CFC (cúbico de face centrada) com 116 átomos por célula unitária, sendo 92 átomos relativos ao metal, que pode ser composto por cromo, ferro, molibdênio ou níquel, e 24 de carbono (PADILHA; GUEDES, 1994) e pode ser encontrado nos aços inoxidáveis ao serem expostos em altas temperaturas por tempos elevados.

Nos aços inoxidáveis austeníticos a precipitação dos carbonetos acontece preferencialmente no contorno de grão da austenita quando a liga é exposta em elevadas temperaturas por longos tempos, em que sua existência provoca sensitização da liga. No 253 MA, por exemplo, Andersson e Odelstam (1988) envelheceram o material à  $800^{\circ}C$  por 1000h e reportaram a presença de carbonetos  $M_{23}C_6$  e nitretos ( $Cr_2N$ ) no contorno de grão.

No desenvolvimento destas ligas na década de 1930, encontrou-se duas maneiras para reduzir a probabilidade de formação de carbonetos: a diminuição no teor de carbono e adição de elementos estabilizadores (Ti e Nb) que possuem maior facilidade em se ligarem ao carbono em relação ao cromo. Entretanto, vale ressaltar que tais carbonetos (TiC e NbC) podem ser difíceis de solubilizar ( $1050-1250^{\circ}C$ ) e, caso sejam adicionados em excesso, podem favorecer a formação de outras fases deletérias como é o caso da fase Sigma (PADILHA; GUEDES, 1994).

A Figura 10 mostra a influência do teor de carbono na precipitação de carbonetos para a liga austenítica AISI 304 (18/8), em que quanto maior o teor deste elemento químico, mais rápida se dá a formação de carbonetos (DAVIS, 1994), por isso a diminuição do teor deste elemento químico é uma maneira de mitigar a formação de carbonetos.

Figura 10 - Curva tempo-temperatura em função do teor de carbono para a formação de carbonetos na liga AISI 304



Fonte: Autor “adaptado de” Davis, 1994 p. 25

Quando os estabilizadores não são adicionados ou quando seu teor é insuficiente e o teor de carbono é razoável, os carbonetos  $M_{23}C_6$  podem ser formados geralmente na faixa de temperatura de 425 até 870°C para os aços inoxidáveis austeníticos (DAVIS, 1994).

Nos aços inoxidáveis ferríticos a precipitação de carbonetos pode ocorrer de 400 a 700°C e é muito similar aos austeníticos, em que o baixo teor de carbono e presença de estabilizadores reduzem a formação do precipitado, e a precipitação ocorre preferencialmente no contorno de grão devido à maior energia de interface (SEDRIKS, 1996).

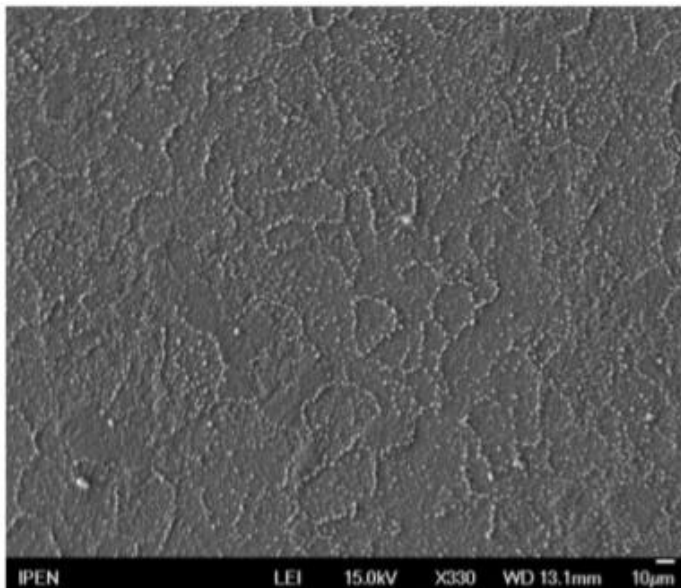
A liga AISI 409, por exemplo, possui baixo teor de carbono e presença de titânio para estabilização. Assim, o material tende a formação de carbonetos de titânio ao invés dos carbonetos de cromo pois a energia livre associada ao TiC é inferior ao ser comparada ao outro carboneto, evitando que o contorno de grão fique deficiente de cromo e afete na resistência à corrosão do material (VAN NIEKERK; DU TOIT, 2011).

Vale ressaltar que a presença do titânio nesta liga não exclui a região deficiente em cromo, apenas evita sua formação. Kim et al (2009), por exemplo, também realizaram estudos de envelhecimento de 400°C a 700°C para diferentes tempos com a liga AISI 409 e observaram que ao redor dos carbonetos de titânio havia segregação de cromo, o que permitia a região ausente do elemento, provocando corrosão intergranular. Já Van Niekerk e Du Toit (2011) ao estudar sobre a sensitização do AISI 409 durante o processo de soldagem TIG, reportaram a

presença do  $M_{23}C_6$  no contorno de grão da zona afetada termicamente, mostrando que mesmo com adição dos elementos estabilizadores pode haver formação de carbonetos ricos em cromo.

Ao analisar o comportamento desse material em alta temperatura, Serra et al (2018) relatam em seu artigo sobre oxidação do aço inoxidável AISI 409 em altas temperaturas com atmosfera de argônio, que a sensibilização provoca diminuição da resistência à corrosão. No estudo, amostras do material foram expostas à tratamento isotérmico de oxidação com atmosfera de argônio com traços de oxigênio de 850°C a 950°C por 43,4 horas, e foi realizada análise micrográfica da camada de óxido do material à 850°C. A Figura 11 mostra o resultado obtido pelos autores, e nota-se que nas regiões de contorno de grão maior oxidação em relação as demais áreas, diminuindo a resistência à corrosão do material em altas temperaturas. Isso ocorre pois a diminuição do teor de cromo ao redor do carboneto formado no contorno de grão dificulta a formação de óxido de cromo nesta região, diminuindo a proteção do material e permitindo que o ferro possa oxidar, aumentando a corrosão.

Figura 11 - Micrografia da camada de óxido do aço AISI 409 a 850°C



Fonte: Serra et al, p.5, 2018

Para os materiais estudados no projeto, não foram encontrados muitos estudos na literatura que mostrem o comportamento de todas as ligas conforme a precipitação de carbonetos. No entanto, os artigos encontrados nortearão a acuracidade das simulações ao compará-las com os resultados da literatura.

#### 2.2.4 Fase Sigma

A fase Sigma ( $\sigma$ ) é uma fase deletéria de estrutura tetragonal com trinta átomos por célula unitária que se forma nos aços inoxidáveis que são expostos em altas temperaturas em tempos elevados. Foi descoberta em 1927 por Bain e Griffiths após observarem uma fase muito frágil e com alta dureza em temperatura ambiente ao estudarem sobre ligas do sistema Fe-Cr-Ni (HALL; ALGIE, 1966; DOS SANTOS, 2013; PADILHA; GUEDES, 1994).

A fase Sigma ( $\sigma$ ) é considerada deletéria para os aços inoxidáveis pois, devido sua fragilidade, reduz a tenacidade dos materiais. Além disso, provoca diminuição da resistência à corrosão já que é uma fase rica em elementos ferritizantes como o cromo e o molibdênio (DOS SANTOS, 2013; GUILHERME; DE OLIVEIRA, 2012), provocando redução da formação de óxidos de cromo em altas temperaturas, o que diminui a proteção do material, ou seja, a resistência à oxidação.

Além do cromo, demais elementos ferritizantes promovem a formação da fase como é o caso do silício, alumínio, molibdênio e titânio, enquanto os elementos austenitizantes reduzem a possibilidade de formação, como níquel, carbono e nitrogênio (HALL; AGIE, 1966).

O carbono, por exemplo, reduz a precipitação de Sigma por intermédio da formação de carbonetos que diminuem o teor de cromo do material, assim a fase é formada após a precipitação dos carbonetos (HALL; AGIE, 1966; PADILHA; GUEDES, 1994). Por outro lado, tais carbonetos podem ser sítios de nucleação de  $\sigma$  que reduziria o tempo de sua formação (HALL; AGIE, 1966). Além disso, há hipóteses que caso o carbono seja adicionado juntamente com elementos estabilizadores – nióbio e titânio- o efeito de retardar a formação da fase Sigma não é significativo.

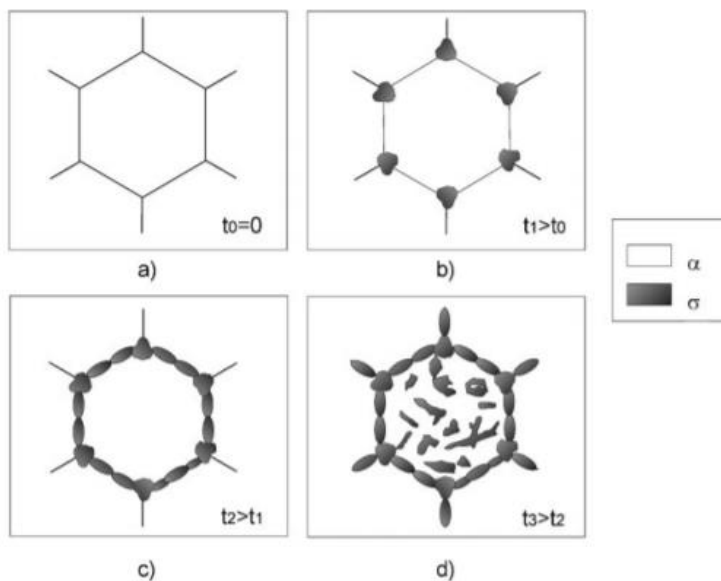
Já em relação ao manganês, elemento químico austenitizante, há controvérsias na literatura sobre sua influência na formação da fase Sigma. Enquanto Guilherme e De Oliveira (2012) e Gilman (1951) acreditam que ele favorece a formação da fase Sigma, Ferreira (2009) relata que o manganês não é estabilizador da fase Sigma.

A fase Sigma é formada preferencialmente a partir da ferrita, e tal fenômeno é comprovado em diversos estudos sobre as ligas do sistema Fe-Cr reportadas no trabalho de Hall & Algie (1966), já que a fase Sigma é rica em elementos ferritizantes, e assim sua nucleação nesta fase é facilitada (GILMAN, 1951). Além disso, a Figura 5 mostra o diagrama de fase dessas ligas, em que a formação de Sigma é bastante pronunciada com precipitação máxima à 841°C para a composição Fe-46%Cr. Assim, a formação de fase Sigma nos AIF apresenta maior facilidade ao ser comparada com os AIA (GUILHERME; OLIVEIRA, 2012).

Nos aços inoxidáveis ferríticos, a fase Sigma surge entre 600 a 900°C. Nas ligas AISI 446 e AISI 442, por exemplo, a fragilização causada pela formação da fase Sigma se dá após aplicações em longos tempos no intervalo de temperatura de 550 a 750°C, sendo mais amena para o AISI 446. No caso da liga AISI 442 a fase pode ser dissolvida após tratamento térmico acima de 900°C (SANDVIK, 2019).

Na Figura 12 tem-se o mecanismo de formação desta fase para os aços inoxidáveis ferríticos, em que a Sigma nucleia nos contornos de grão desses materiais, preferencialmente nos pontos triplos. Quando há saturação de sítios de nucleação nessas regiões, a precipitação se inicia no centro do grão como facetadas (GUILHERME; DE OLIVEIRA, 2012). Assim, a ferrita após a transformação fica empobrecida em cromo ao compará-la com a ferrita inicial, e a reação de formação pode ser representada da seguinte maneira:  $\alpha \rightarrow \alpha^* + \sigma$ , sendo  $\alpha^*$  a ferrita empobrecida em cromo (PIMENTA JR; REICK; PADILHA, 2000).

Figura 12 - Mecanismo de formação de fase Sigma para aços inoxidáveis ferríticos



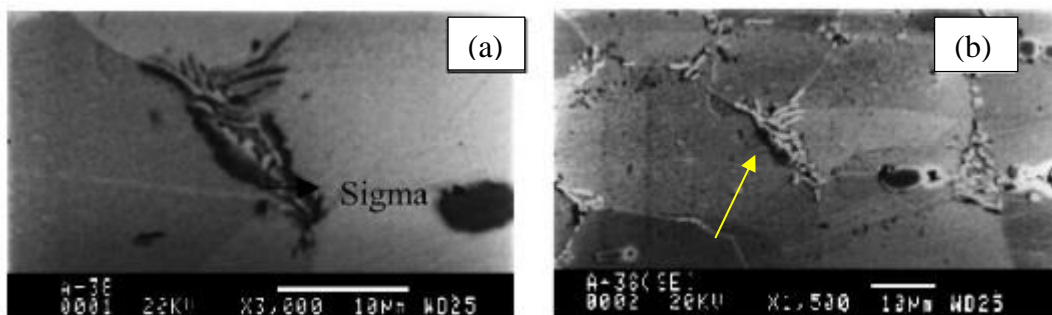
Fonte: Villaneuva et al, 2006, p. 1103

Villanueva et al (2006) estudaram a precipitação de  $\sigma$  para o aço inoxidável superferrítico DIN W. Nr. 1.4575 (Nb-28Cr04Ni-2Mo) envelhecendo-o em diferentes tempos e temperaturas (600°C até 900°C) e observaram o mecanismo após análise por microscopia óptica do material, mostrando que o processo acontece nas ligas ferríticas.

Guimarães & Mei (2004) estudaram a precipitação de carbonetos e fase Sigma na liga AISI 446 em tubos para aplicação de fornos de aquecimento de uma planta petroquímica realizando diversos tratamentos térmicos para estudar se a regeneração do material era possível.

Para isso, aqueceram as amostras em temperaturas variando de 850°C a 1300°C com tempos de 1h até 60h com resfriamento rápido em ar ou água. Ao realizar a microscopia eletrônica de varredura para as amostras tratadas termicamente em 930°C por 2h e atacadas com glicerégia foi possível observar a presença da fase Sigma nos contornos de grão, principalmente na região de pontos triplos, como mostrado na Figura 13 pela seta amarela, o que é compatível com o mecanismo apresentado.

Figura 13 - MEV dos tubos submetidos à tratamento térmico de 930°C por 2h com ataque em glicerégia para (a) 3000x e (b) 1500x



Fonte: Autora “adaptado de” Guimarães e Mei, 2004, p. 1686

Além disso, os autores concluíram que para a liga estudada a dissolução de fase Sigma é completa para tratamentos térmicos em 900°C por 4h ou em 950°C após 2h.

Entretanto, o estudo na formação da fase Sigma para os aços inoxidáveis ferríticos se dá com menor intensidade em relação aos AIA (PIMENTA JR; REICK; PADILHA, 2000), então não foram encontradas muitas referências para as ligas estudadas no presente trabalho.

Nos aços inoxidáveis austeníticos a precipitação de  $\sigma$  ocorre entre 550°C e 900°C (DAVIS, 1996; PADILHA; RIOS, 2002) em ligas com cromo superior à 16% e níquel inferior à 32% em massa, e é mais lenta ao ser comparada com o AIF (SEDRIKS, 1996) com centenas ou milhares de horas necessárias para precipitar baixas frações volumétricas da fase (PIMENTA JR; REICK; PADILHA, 2000; GUILHERME; DE OLIVEIRA, 2012).

Guilherme & De Oliveira (2012), Villanueva et al (2006) e Padilha & Rios (2002) apontam três razões para a cinética lenta de precipitação:

- a) como o carbono e nitrogênio são insolúveis na fase Sigma, sua formação se dá após a precipitação de carbonetos e/ou nitretos;
- b) a fase Sigma é formada por elementos químicos substitucionais, que possuem difusão lenta na austenita;

- c) a fase Sigma se forma mais lentamente devido a sua estrutura complexa e incoerente com a austenita.

Nos AIA o mecanismo de formação de Sigma ocorre de maneira muito similar aos AIF, em que seu início se dá nos contornos de grão com preferência para os pontos triplos (GUILHERME, DE OLIVEIRA, 2012; PIMENTA JR; REICK; PADILHA, 2000). A reação de formação da fase pode ser representada da seguinte forma:  $\gamma \rightarrow \gamma^* + \sigma$ , onde  $\gamma^*$  representa a austenita empobrecida em cromo, como ocorreu com a ferrita no caso dos AIF (GUILHERME; DE OLIVEIRA, 2012).

Já ao analisar a cinética de formação das fases, Dos Santos (2013) e Morais (2017) em excelente revisão sobre a cinética de formação da fase Sigma, reportam que a precipitação segue o modelo de J-M-A-K (Johnson-Mehl-Kolgomorov-Avrami), ou seja, possuem comportamento sigmoidal de precipitação da fase conforme o tempo. Assim, tal fenômeno é mensurado pela eq. 1.

$$f = 1 - e^{(-k.t^n)} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

f – Fração de fase transformada

k – Constante relacionada à energia de ativação

t – Tempo

n – Expoente de J-M-A-K

O valor de “n” na equação 1 pode variar até quatro unidades, em que seu valor se dá conforme as condições de nucleação e crescimento (DOS SANTOS, 2013). Já a constante “k” pode ser determinada por intermédio da eq. 2.

$$k = k_0 \cdot e^{(-\frac{Q_\sigma}{R.T})} \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

$k_0$  – Constante pré-exponencial

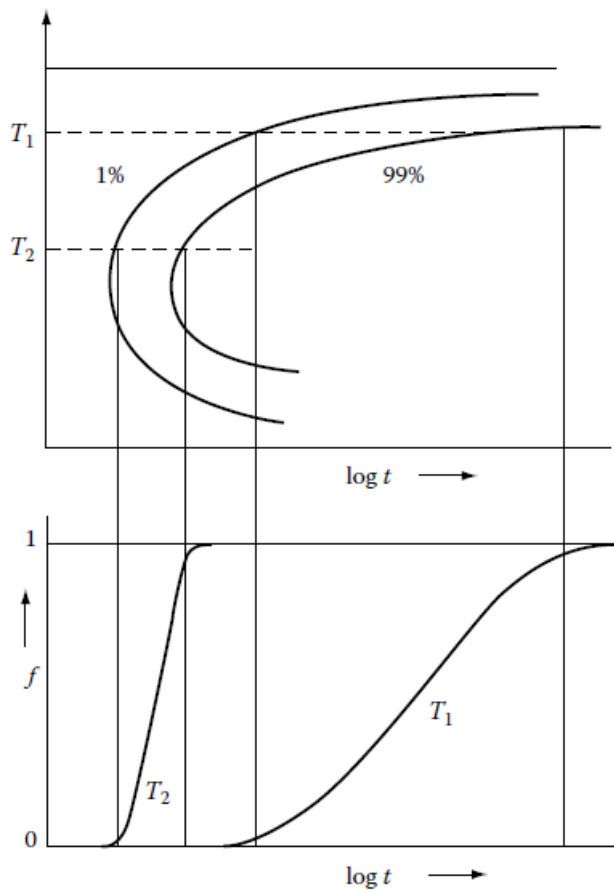
$Q_\sigma$  – Energia de ativação para a precipitação de Sigma

R – Constante universal dos gases

T – Temperatura

Dessa forma, a partir das curvas sigmoidais para diferentes temperaturas estudadas é possível obter os diagramas TTP (tempo-temperatura-precipitação) que mostram a previsão da formação das fases. A Figura 14 revela como o processo acontece, onde uma curva sigmoideal em determinada temperatura é capaz de prever o início e fim da precipitação e demais curvas sigmoidais em diferentes temperaturas irão compor o diagrama a ser estudado. Tais diagramas são importantes pois permitem prever a formação de fases e estudar o comportamento da liga em determinada operação.

Figura 14 - Diagrama de precipitação de fases em função da fração transformada e do tempo para diversas temperaturas



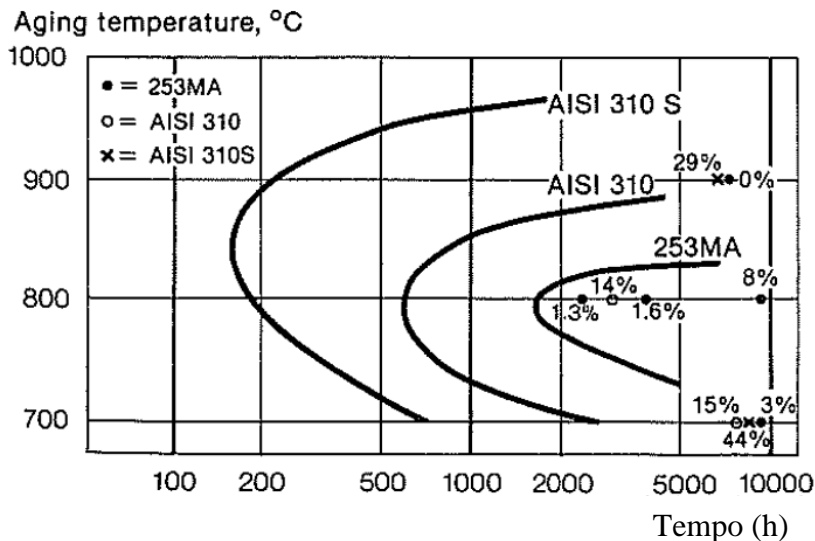
Fonte: Autora “adaptado de” Porter, Easterling & Sherif, 2009. p. 285

Ao estudar a liga 253 MA, Andersson & Odelstam (1981) reportaram o diagrama TTP da liga e o compararam com as ligas AISI 310 e AISI 310S, materiais também utilizados para aplicações em altas temperaturas. A precipitação de Sigma para o 253 MA se deu entre 700°C e 850°C considerando o tempo máximo de ensaio de 10.000 horas e, ao comparar as três ligas



mostradas na Figura 15, tem-se que o 253 MA possui a cinética mais lenta para a formação de Sigma, sendo associada a melhor desempenho se comparada às demais.

Figura 15 - Diagrama TTP para a formação de 1% em volume de fase Sigma para a liga 253  
Temperatura (°C)



Fonte: Andersson e Odelstam, 1988, p. 3

Entretanto, o estudo sobre a cinética de formação de Sigma não é muito comum para os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, já os dúplex possuem numerosos estudos sobre o fenômeno. Dessa maneira, os artigos encontrados para os materiais estudados no projeto nortearão a acuracidade das simulações ao compará-las com os resultados da literatura.

Assim, para melhor compreensão sobre as simulações computacionais, bem como sua importância na simulação de formação de fases nas diversas ligas, o capítulo seguinte abordará tais questões.

### 2.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

A simulação computacional é cada vez mais presente no cotidiano da engenharia metalúrgica e de materiais. A facilidade para prever condições de tratamentos térmicos e transformação de fase, por exemplo, permite redução de custos, desenvolvimento de novos materiais e melhor compreensão sobre fenômenos de formação de fases.

Ela surgiu com o grupo CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*), criado na década de 1970 diante da necessidade de solucionar expressões matemáticas complexas. Assim, com o desenvolvimento da tecnologia dos computadores foi

possível a resolução do problema e diversos modelamentos termodinâmicos foram passíveis de serem realizados baseando-se no cálculo de energia livre de Gibbs para sistemas multicomponentes com variações de pressão, temperatura e composição química (GARZÓN & TSCHIPTSCHIN, 2006).

O Thermo-Calc<sup>®</sup> é um *software* de simulação computacional bastante conhecido por sua capacidade de realizar complexos cálculos termodinâmicos a partir de vasta quantidade de dados, permitindo que seu usuário obtenha dados de diagramas de equilíbrio. Entretanto, o programa ainda tinha algumas limitações em determinadas aplicações, assim módulos foram desenvolvidos para que as informações obtidas sejam ainda mais robustas. O DICTRA<sup>®</sup> é um dos módulos desenvolvidos para que simulações de transformações de fases controladas por difusão em sistemas multicomponentes sejam feitas (THERMO-CALC, 2019).

### 2.2.1 Thermo-Calc<sup>®</sup>

O Thermo-Calc<sup>®</sup> teve sua primeira versão em 1981 criada por três alunos do departamento de metalurgia física do Instituto Real de Tecnologia em Estocolmo, na Suécia. A ideia veio da necessidade que os alunos tinham de obter alguns dados termodinâmicos para que seus projetos fossem exequíveis. O *software* teve diversas modificações e inserção de dados, e é atualizado continuamente. Ele pode ser usado na versão console ou gráfica, sendo a última a maneira mais simples de acessar os dados (THERMO-CALC, 2019).

O *software* é capaz de mostrar o equilíbrio de fases, diagramas de equilíbrio e transformações de fases para diferentes ligas. O usuário tem autonomia para definir elementos químicos e condições termodinâmicas para que seu estudo seja realizado (ANDERSSON, 2002).

O Thermo-Calc<sup>®</sup> será utilizado no presente projeto para determinação de situações de equilíbrio que nortearão o desenvolvimento das demais simulações que serão feitas no DICTRA<sup>®</sup>.

### 2.2.2 DICTRA<sup>®</sup>

O DICTRA<sup>®</sup> é um módulo do Thermo-Calc<sup>®</sup> cujo início se deu em 1994 e, com o passar dos anos, teve a capacidade de prever a cinética de formação das fases e apresentar informações sobre difusão dos mais diferentes elementos. O Thermo-Calc<sup>®</sup> fornece todos os dados termodinâmicos necessários para a realização da simulação, calculando equilíbrios locais em

interfaces de regiões distintas do modelo, enquanto o DICTRA<sup>®</sup> possui os dados de mobilidade, proporcionando os resultados da simulação da cinética da formação das fases (ANDERSSON, 2002).

O *software* pode calcular diferentes modelos, como difusão em sistemas dispersos, células, crescimento cooperativo, crescimento de grãos e migração de interface, que são extremamente complexos em seus cálculos termodinâmicos e difusivos. Ainda não é possível realizar simulações com geometrias mais elaboradas, portanto há restrição na célula computacional simulada, sendo possível avaliar a difusão em apenas uma dimensão, em geometria de interface plana, cilíndrica ou esférica (ANDERSSON, 2002; BORGSTAM, 2000).

O sistema realiza seus cálculos baseado nas Leis de Fick sobre difusão. A difusão é um fenômeno que acontece no estado sólido com a transferência de átomos para que se reduza o potencial químico dos elementos no sistema (PORTER, 2009), respeitando dessa maneira a primeira lei de Fick (eq. 3), que foi elaborada para a difusão em estado estacionário, considerando que o potencial químico possa ser descrito pelos gradientes de concentração.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que:

J - Fluxo de difusão [kg/m<sup>2</sup>s]

D - Coeficiente de difusão [m<sup>2</sup>/s]

dC/dx - Gradiente de concentração em função da distância [kg/m<sup>4</sup>]

Já a segunda Lei de Fick (eq. 4) diz respeito a difusão num regime de estado não estacionário, onde o tempo, incógnita representada por “t” na equação, influencia de maneira significativa na difusão do material, ou seja, o gradiente de concentração é dependente da distância e do tempo. (PORTER, 2009).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{Eq. 4})$$

A equação é bastante complexa pois depende de diversos fatores, entretanto o *software* faz o cálculo do equilíbrio em cada ponto do sistema para cada incremento de tempo utilizando a base de dados termodinâmicos do Thermo-Calc<sup>®</sup>, fornecendo os gradientes de potenciais

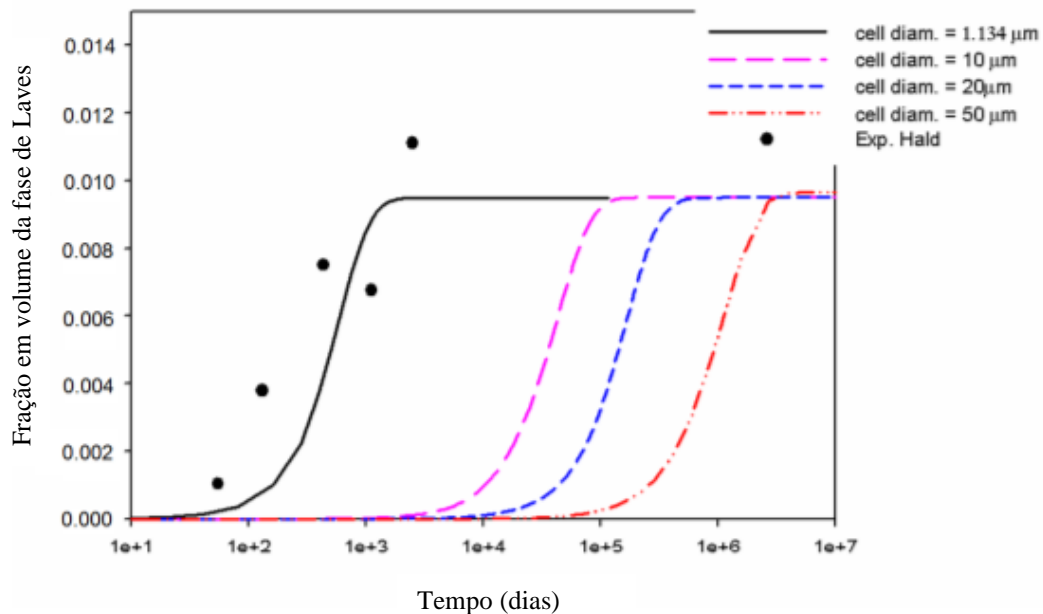
químicos e de perfis de composição que, usados junto com os dados de mobilidade, tornam possível a solução das leis de Fick e a obtenção de resultados compatíveis com a realidade (BORGENTAM et al., 2000).

Em 2017, Morais e Magnabosco estudaram a formação de fase Sigma no aço inoxidável dúplex envelhecido à 940°C. O estudo se deu comparando resultados experimentais com os resultados apresentados nas simulações computacionais. Dois modelos foram propostos no DICTRA<sup>®</sup> utilizando as bases de dados TCFE8 e MOB2 e, ao relacionar com os dados experimentais, se mostraram fiéis a realidade. A simulação computacional foi aderente aos resultados empíricos, comprovando que sua utilização é viável se o modelo for coerente com a teoria.

Kolli et al (2020) também reportaram a adequação das simulações computacionais com os resultados experimentais ao estudar a sensibilização de cinco aços inoxidáveis austeníticos (1.4310HiC, 1.4301HiCr, 1.4303HiCr, 1.4307LC e 1.4318LC) por intermédio do DICTRA<sup>®</sup> e Prisma<sup>®</sup>, módulo de precipitação do Thermo-Calc<sup>®</sup>. O diagrama TTP dos materiais foi realizado utilizando o Prisma<sup>®</sup> e o DICTRA<sup>®</sup> previu o teor de cromo conforme a distância da célula. Os resultados mostraram boa aderência aos resultados experimentais e as divergências são associadas ao modelo planar utilizado no DICTRA<sup>®</sup>.

Schneider (2016), utilizando o DICTRA<sup>®</sup>, publicou um estudo sobre a aderência do método Calphad, por intermédio do *software* citado, para a formação da fase de Laves no aço ferrítico 1.4915 para caldeiras, sendo esse material utilizado no formato tubular em aplicações em altas temperaturas, como os em estudo neste trabalho. Ao realizar as simulações de equilíbrio no Thermo-Calc<sup>®</sup>, o autor cita que comparou com os resultados obtidos em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura e houve similaridade entre simulação e observação experimental. Já nas simulações difusivas, foi reportada a influência do tamanho da célula para os resultados encontrados, como pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 - Fração em volume da fase de Laves formada para o aço inoxidável ferrítico 1.4915 a 600°C para diferentes tamanhos de células computacionais



Fonte: Autora “adaptado de” Schneider, 2016, p. 72

Wessman (2019) ao estudar sobre precipitação e crescimento de carbonetos e fase Sigma em aços inoxidáveis, também percebeu que ao variar o tamanho da célula de seu sistema, os resultados das simulações sofriam alterações significativas até determinado resfriamento crítico. Assim, neste trabalho algumas simulações serão realizadas com o intuito de verificar se o efeito do tamanho de célula computacional observado por Wessman (2019) e Schneider (2016) ocorre em tais ligas.

A utilização de simulações computacionais é cada vez maior para previsão do comportamento dos materiais. Entretanto, por ser recente, muitos materiais não foram estudados para verificação de sua aderência aos *softwares*. Assim, a partir da utilização do Thermo-Calc<sup>®</sup> e DICTRA<sup>®</sup> busca-se estudar a formação de  $M_{23}C_6$  e da fase Sigma para os cinco materiais encontrados no recuperador de calor da companhia siderúrgica, para comparação em trabalhos futuros das simulações aqui propostas com microestruturas formadas.

### 3 METODOLOGIA

O presente projeto busca comparar a formação de fases (Sigma e carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ ) de cinco ligas de aços inoxidáveis (AISI 442, AISI 409, AISI, 405, AISI 446 e 253 MA) por intermédio dos *softwares* Thermo-Calc<sup>®</sup> e DICTRA<sup>®</sup>. As simulações iniciais foram feitas no primeiro *software* para determinação das condições de equilíbrio do sistema e as simulações difusivas foram realizadas no segundo.

As ligas foram selecionadas devido ao estudo de caso apresentado na introdução e revisão da literatura do trabalho, em que os materiais são destinados a operação de um recuperador de calor em uma planta siderúrgica. As condições enviadas pela Sandvik Materials Technology foram estudadas para a escolha da temperatura de simulação. O recuperador de calor apresenta nove condições possíveis de operação que dependem dos gases utilizados no aquecimento. No presente trabalho, a condição em que há a maior faixa de temperaturas foi considerada, o ar destinado aos queimadores entra na tubulação a 20°C e sai na temperatura de 540°C, já o ar de combustão possui temperatura de entrada de 866°C e saída a 524°C. Estas temperaturas de trabalho fazem com que a temperatura da tubulação provavelmente possa variar entre 270°C e 700°C.

Dessa maneira diversas suposições foram feitas. Sabe-se que a temperatura máxima que o metal atinge é 700°C, entretanto se houver alguma condição mais crítica o tubo pode ser tamponado e a temperatura ser igual ao ar de combustão. Considerando também variações na temperatura do gás de combustão, já que o controle do mesmo não é alto, fez-se a suposição de temperatura máxima em 950°C.

Já para temperaturas inferiores, a experiência do grupo de pesquisa sugere que no DICTRA<sup>®</sup> as simulações sejam realizadas acima de 500°C devido imprecisões no cálculo que podem ser provenientes da base de dados. Ademais, apenas a “fragilização à 475°C” dos aços inoxidáveis ferríticos foi reportada na literatura com temperatura abaixo de 500°C com a formação de fase deletéria  $\alpha'$  (SEDRIKS, 1996), que não será objeto de estudo deste trabalho sendo possível desconsiderá-la. Além disso, abaixo de 500°C a cinética de formação das fases é bastante lenta. Dessa maneira, serão realizadas simulações a partir de 550°C para avaliação da formação de fase Sigma e carbonetos.

O estudo será fundamentado por meio da determinação da fração de fase Sigma e carbonetos formados ao longo do tempo para as cinco ligas estudadas na faixa de 550°C até 950°C e, assim, avaliar se a substituição das ligas trará melhor desempenho ao equipamento,

evitando a formação de fases deletérias que poderiam causar comportamentos mecânicos inesperados nas tubulações como redução da resistência à oxidação e fragilização.

### 3.1 SIMULAÇÕES DE EQUILÍBRIO

As simulações computacionais são bastante complexas pois dependem das fases formadas em cada liga. Assim, a previsão do diagrama de equilíbrio por intermédio do Thermo-Calc<sup>®</sup> foi utilizada para melhor direcionamento dos resultados. A determinação das fases presentes no intervalo de temperatura estudado foi essencial para que houvesse melhor condução para futuras simulações difusivas.

Entretanto, para que isso seja possível, é necessário inserir a composição química da liga e, devido à complexidade dos *softwares* de simulação, apenas alguns elementos químicos mais relevantes para a formação de carbonetos e Sigma foram considerados e podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química utilizada nas simulações

Material	C	Mn	Si	Ni	Cr	N	Ti
AISI 405	0,08 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>	0,5 <sup>1</sup>	13 <sup>2</sup>		
AISI 409	0,08 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>	0,5 <sup>1</sup>	11,1 <sup>2</sup>		0,48 <sup>1</sup>
AISI 442	0,2 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>	0,6 <sup>1</sup>	20,5 <sup>2</sup>		
AISI 446	0,2	0,8	0,5		26,5	0,2	
253 MA	0,08	0,8	1,6	11	21	0,17	

<sup>1</sup> Valores máximos das normas

<sup>2</sup> Valores médios das normas

Fonte: Autora “adaptado de” ASTM, 2016; ASTM, 1999; SANDVIK, 2019; SANDVIK, 2017.

As simulações termodinâmicas foram realizadas usando a base de dados TCFE9 do Thermo-Calc<sup>®</sup> para os diagramas de equilíbrio e seus resultados podem ser observados na seção seguinte do trabalho.

### 3.2 SIMULAÇÕES DIFUSIVAS

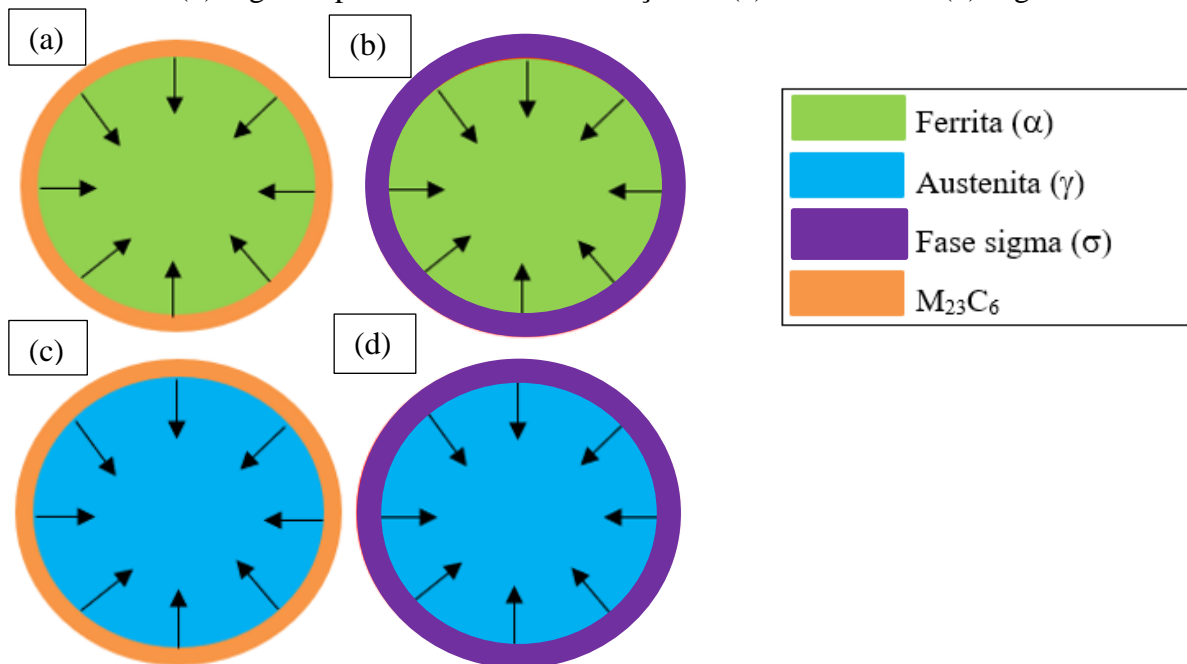
As simulações difusivas foram realizadas no DICTRA<sup>®</sup> para ligas estudadas a fim de obter a formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e fase Sigma no intervalo de temperatura de 550°C a 950°C utilizando a base de dados termodinâmicos TCFE9 e a base cinética MOBFE4.

Para controlar a acuracidade da simulação a partir da geometria escolhida, cinquenta pontos serão dispostos linear e uniformemente na célula para que os cálculos sejam feitos conforme a região apresente transformação de fase.

Dessa forma, as porcentagens de fase formada serão inicialmente simuladas no DICTRA<sup>®</sup> e, após tratamento dos dados no MS Excel, o gráfico será plotado. Para tal, as temperaturas foram simuladas em 550°C com incrementos de 50°C até atingir 950°C, temperatura máxima de simulação, mas vale ressaltar que devido à complexidade das simulações e cinética de simulação lenta, o tempo máximo utilizado nas simulações foi de dez dias para a formação de carbonetos e de cinquenta dias para a formação de Sigma.

No projeto, a geometria da célula computacional é esférica com raio de 100 µm e formação de fases na extremidade externa, sendo a célula formada por ferrita no caso do AIF e austenita para os AIA com precipitação na região da direita de carbonetos ou Sigma. O *software* permitirá a precipitação das fases a partir da matriz ferrítica para os AIF e austenítica para os AIA considerando o potencial termodinâmico para surgimento das fases de  $10^{-5} \cdot R.T$  [J/mol], posto que este é um valor que o DICTRA<sup>®</sup> sugere de forma automática em seus cálculos (THERMO-CALC, 2020). A Figura 17 mostra a geometria escolhida, bem como o processo de solidificação do material.

Figura 17 - Esquema das células iniciais a serem simuladas para os AIF com formação de (a) carbonetos e (b) Sigma e para os AIA com formação de (c) carbonetos e (d) Sigma



Fonte: Autora



Além disso, os primeiros diagramas das ligas a serem plotados são referentes à formação de carbonetos pois, como visto na revisão da literatura, tem-se a hipótese que somente após serem totalmente precipitados se dá a formação da fase Sigma (GUILHERME; DE OLIVEIRA, 2012; VILLANUEVA et al, 2006; PADILHA; RIOS, 2002).

Contudo, para decisão da composição química da fase matriz para realização da simulação, os gráficos das fases formadas serão simulados a partir de dois critérios: material solubilizado e material tratado termicamente. No primeiro critério, se possível conforme o diagrama de equilíbrio, a fase matriz possui a mesma composição química da liga para a formação de carbonetos posto que na temperatura de solubilização existirá apenas ferrita para os AIF e apenas austenita para os AIA. Já no segundo critério considera-se a temperatura de tratamento térmico do material, permitindo que a matriz seja simulada com a composição química referente a esta faixa de temperatura, levando em consideração as fases já formadas. Vale ressaltar que para cada liga analisada será discutida qual a composição química foi utilizada nas simulações.

Ademais, algumas simulações serão realizadas com o intuito de verificar se o comportamento observado por Wessman (2019) e Schneider (2016) em relação à variação do tamanho da célula computacional ocorre em tais ligas.

Dessa maneira, será estudada a viabilização da utilização do no DICTRA<sup>®</sup> para prever a precipitação de Sigma e carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  além da seleção do material mais adequado para a aplicação nos fornos de reaquecimento da companhia siderúrgica.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas simulações computacionais, bem como discussões pertinentes aos mesmos.

As cinco ligas utilizadas no primeiro conjunto do trocador de calor foram simuladas no Thermo-Calc<sup>®</sup> a fim de saber quais fases são presentes no intervalo de temperatura estudado. Posteriormente, as simulações difusivas foram realizadas no DICTRA<sup>®</sup> com o objetivo de obter os gráficos de formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e de fase Sigma. Neste capítulo tais resultados são apresentados e discutidos conforme as ligas para melhor compreensão das análises.

### 4.1 DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

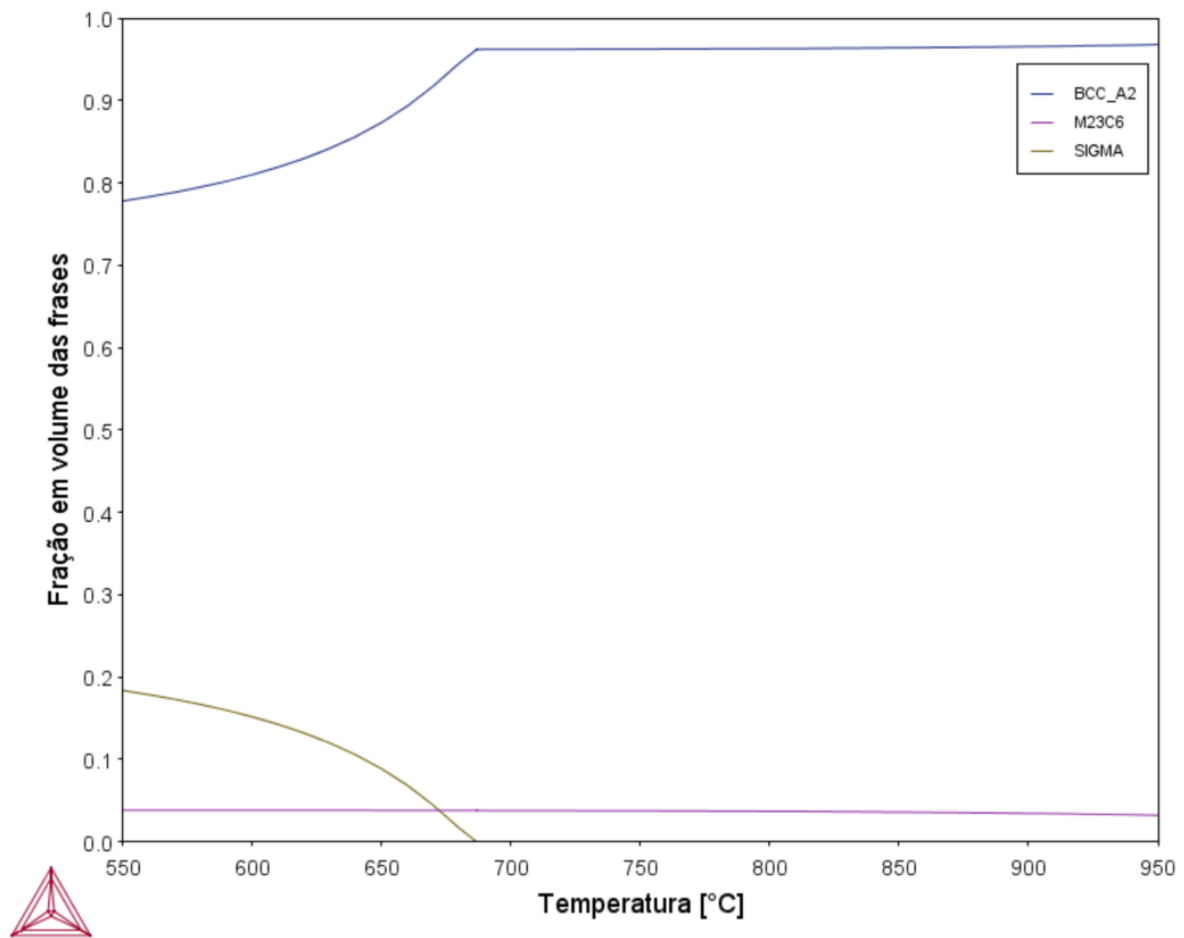
Neste tópico serão mostradas as condições de equilíbrio para as cinco ligas estudadas, bem como um breve comparativo sobre seu comportamento. Além disso, serão ressaltadas faixas de temperaturas relevantes para o trabalho e análises sobre o comportamento dos materiais.

#### 4.1.1 AISI 442

O diagrama de equilíbrio da liga AISI 442 para o intervalo de temperatura de 550°C a 950°C foi plotado no Thermo-Calc<sup>®</sup> e pode ser observado na Figura 18, em que estão presentes as fases BCC\_A2,  $M_{23}C_6$  e SIGMA, sendo a primeira fase relacionada a presença da ferrita.

A fase BCC\_A2 encontrada no diagrama de equilíbrio é compatível com o material pois se trata de um aço inoxidável ferrítico, ou seja, a matriz é composta por ferrita. Entretanto, ao analisar a BCC\_A2 de 550°C até aproximadamente 680°C tem-se aumento de sua fração em volume até atingir um patamar, onde se mantém sem muitas variações. Isso acontece pois nesta faixa de temperatura a fase SIGMA é dissolvida. Além da presença de ferrita e Sigma, também é notada a presença dos carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  durante toda faixa de temperatura estudada com fração em volume em torno de 0,035.

Figura 18 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 442 (550°C – 950°C)

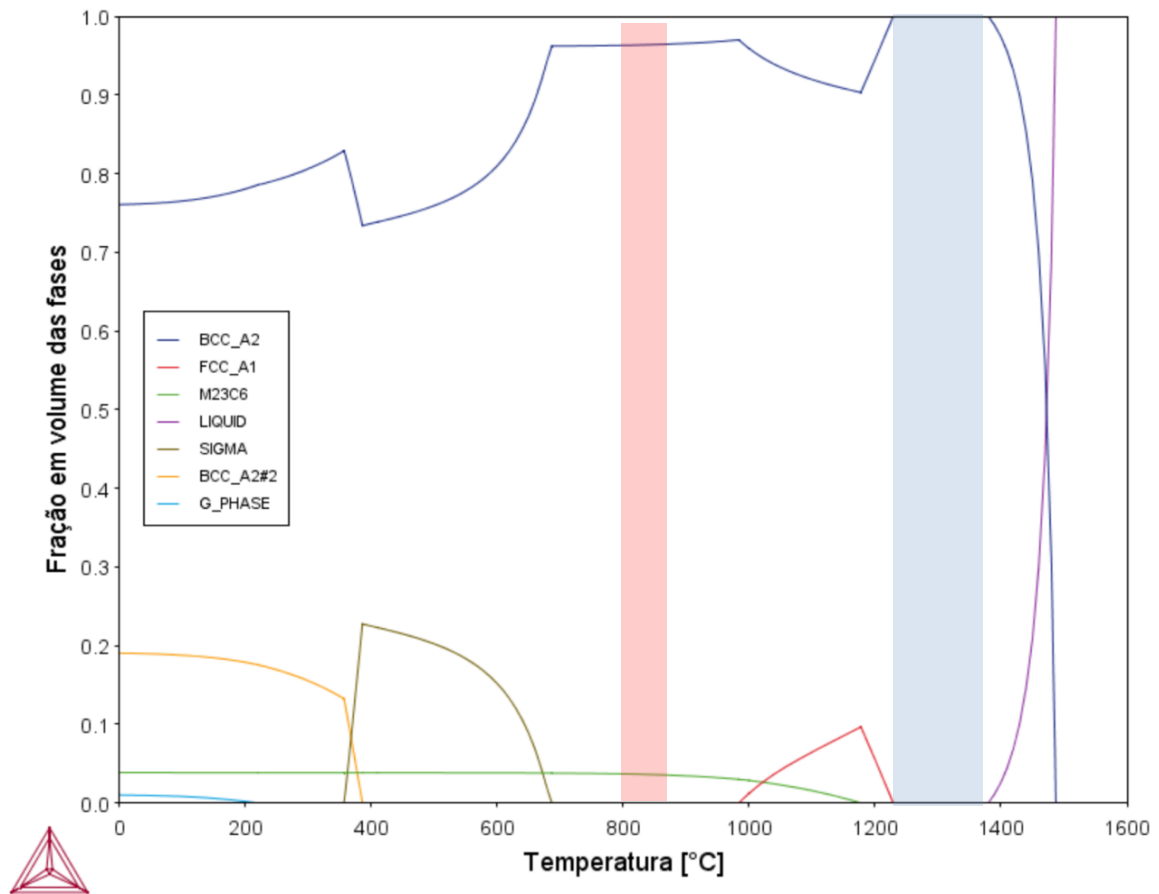


Fonte: Autora

Entretanto, para melhor direcionamento das simulações de cinética, plotou-se o diagrama de equilíbrio em maior intervalo de temperatura com o intuito de saber as condições do material em tratamento térmico e solubilizado (Figura 19). Nele é possível observar a formação de  $\alpha'$  (BCC\_A2#2) para temperaturas inferiores a 400°C, coerente com a Figura 5 da revisão da literatura e com a discussão feita. Além disso, em razão da formação de austenita (FCC\_A1) acima de 1000°C também é compreensível o motivo do fabricante recomendar a utilização da liga abaixo dessa temperatura (SANDVIK, 2019).

Em relação as condições a serem estudadas, a região azul da Figura 19 indica a faixa de temperatura de solubilização do material, posto que apresenta somente BCC\_A2. Já a região vermelha (800°C – 860°C) revela o intervalo de temperatura do tratamento térmico segundo recomendações do *datasheet* do material, ou seja, é com este tratamento térmico que o material é entregue para uso.

Figura 19 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 442



Fonte: Autora

Assim, para representar a condição de solubilização, a formação de carbonetos  $M_{23}C_6$  - a partir da matriz de ferrita com composição química igual da liga - e a formação de Sigma podem ser previstas. Já se o material foi tratado termicamente, já possui os carbonetos em sua microestrutura, portanto sua previsão de formação nesta condição não será analisada, considerando apenas a formação de Sigma.

Em relação a fase Sigma, as duas situações foram analisadas da mesma maneira, ou seja, o mesmo critério foi utilizado para o material solubilizado e tratado termicamente. Assim as simulações difusivas foram feitas com a composição química da ferrita em 850°C (Tabela 4), valor dentro do intervalo do recozimento, e que foi utilizado para todas as temperaturas de simulação.

É razoável a utilização da mesma composição química para todas as simulações, pois a fração volumétrica de carbonetos permanece praticamente constante para temperaturas inferiores a 850°C, indicando que o teor de carbono que poderia ser consumido para a formação

dos carbonetos já foi utilizado e a composição química restante destinada a ferrita sofrerá variações exclusivamente para a formação de Sigma nas demais temperaturas.

Vale ressaltar que a simulação de formação de Sigma utilizando a composição química referente a temperatura que se deseja simular não é uma hipótese plausível, pois a fase já foi formada na temperatura escolhida. Ou seja, para verificar a precipitação de Sigma a 600°C não é razoável utilizar a composição química da ferrita a 600°C, já que a esta temperatura a fase Sigma já foi precipitada e os elementos químicos da ferrita já consumidos.

Tabela 4 - Composição química da ferrita a 850°C para a liga AISI 442

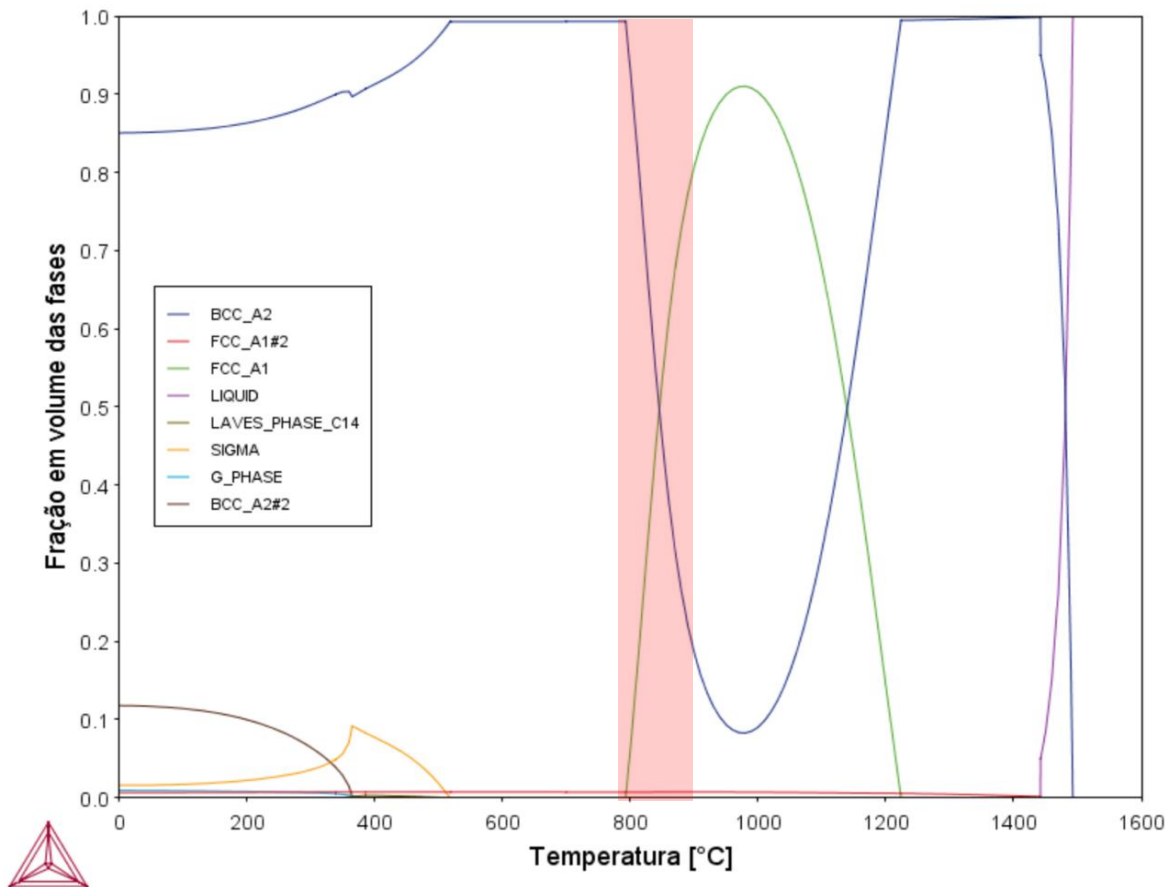
Elemento Químico	%massa
Fe	78,31
Cr	18,726
Si	1,035
Mn	0,98
Ni	0,618
C	0,01

Fonte: Autora

#### 4.1.2 AISI 409

A Figura 20 mostra o diagrama de equilíbrio da liga AISI 409 obtido no Thermo-Calc<sup>®</sup> para ampla faixa de temperatura e com a marcação da região de tratamento térmico segundo o *datasheet* do material (790°C – 900°C).

Figura 20 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 409



Fonte: Autora

A Figura 21 revela também o diagrama de equilíbrio, porém a faixa de temperatura correspondente ao que será estudado no trabalho. Nela há ferrita (BCC\_A2), austenita (FCC\_A1) e carbonetos (FCC\_A1#2) para a faixa de temperaturas de 550°C a 950°C.

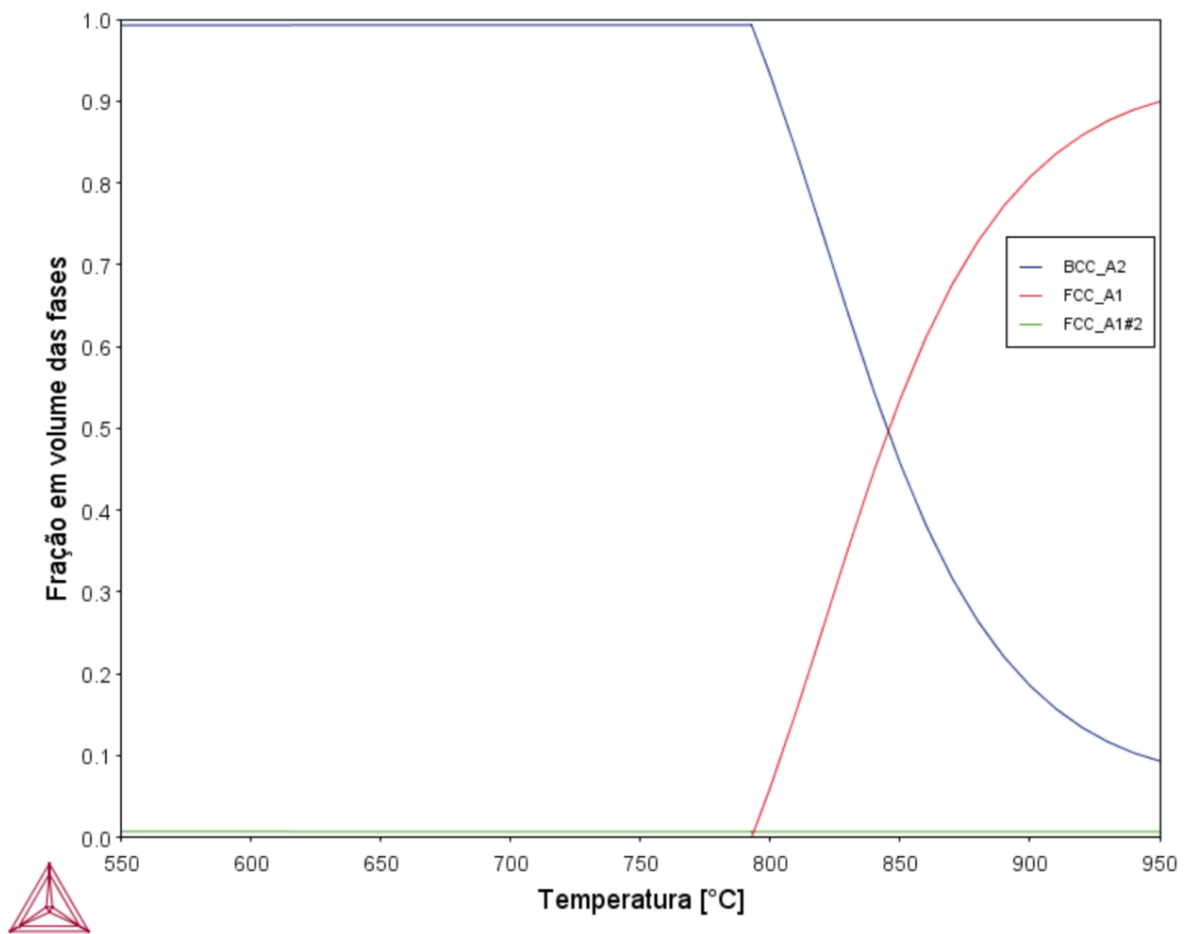
Em 550°C o material apresenta estrutura com matriz ferrítica e 0,7% em volume de carbonetos, mas a partir de 792°C a fração em volume de ferrita diminui e a austenita começa ser formada até atingir aproximadamente 90% em volume à 950°C.

Uma hipótese para tal formação pode ser dada por intermédio do diagrama de equilíbrio Fe-Cr apresentado na Figura 5, que é muito utilizado para previsão do comportamento do AIF. A liga AISI 409 possui 11% de cromo em sua composição química (Tabela 1) além de 0,08% de carbono, fatores que culminam para que o material atinja o *loop* de austenita do diagrama Fe-Cr. Entretanto, vale ressaltar que este diagrama apresentado na revisão da literatura para a liga Fe-11%Cr adentra no campo austenítico em temperaturas superiores à 900°C, diferente do apresentado na simulação, mas o fato pode ser explicado devido as interações entre os outros elementos químicos que compõe o material e facilitam a formação de austenita como o silício

e titânio, aumentando a estabilidade da região. A conjectura é reforçada com a Figura 20, em que a matriz de ferrita é praticamente toda trocada por austenita em curto intervalo de temperatura (850°C a 1050°C aproximadamente) e logo retorna para a matriz relativa à liga.

Da mesma forma que a liga AISI 442, a liga AISI 409 também apresenta formação de  $\alpha'$  (BCC\_A2#2) para temperaturas inferiores a 400°C, além de demais fases precipitadas em temperaturas mais baixas em que o *software* apresenta dificuldades para simular.

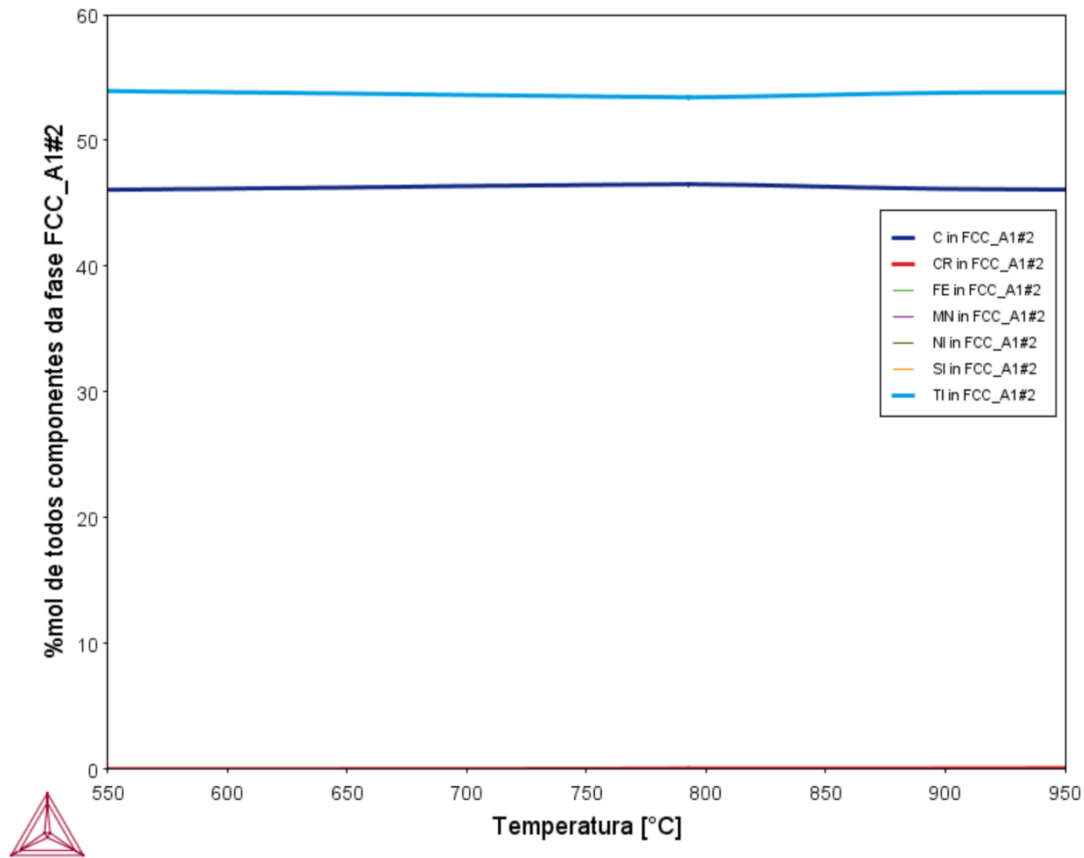
Figura 21- Diagrama de equilíbrio da liga AISI 409 (550°C - 950°C)



Fonte: Autora

Já considerando somente a faixa de estudo do trabalho, além da ferrita e austenita, o material possui carbonetos em sua microestrutura durante toda faixa de temperatura estudada e são representados pela fase FCC\_A1#2 no Thermo-Calc<sup>®</sup>. Dessa maneira, para verificação se a fase encontrada apresenta carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , foi simulada a porcentagem molar de todos os elementos químicos presentes na fase e o resultado é revelado na Figura 22.

Figura 22 - Composição química em mol da fase FCC\_A1#2 para a liga AISI 409



Fonte: Autora

Ao analisar os resultados encontrados para o teor dos elementos químicos da fase, observa-se que o carbono e o titânio são os mais relevantes para a formação deste carboneto, enquanto o cromo se mantém praticamente nulo para as temperaturas estudadas, indicando que houve formação majoritária de TiC já que o material tende a formação de carbonetos de titânio ao invés dos carbonetos de cromo pois a energia livre associada ao primeiro é inferior ao ser comparada ao  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , evitando que o contorno de grão fique deficiente em cromo e afete na resistência à corrosão do material (VAN NIEKERK; DU TOIT, 2011).

Neste caso não houve formação de carbonetos do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  segundo o Thermo-Calc<sup>®</sup> para a liga estudada pois o titânio presente foi suficiente para a estabilização junto ao carbono, ou seja, de acordo com as simulações, a ausência do carboneto rico em cromo não afeta na resistência à oxidação do material.

Presume-se também que o fato de não haver precipitação de carbonetos de cromo na simulação se deu com a composição química inserida no Thermo-Calc<sup>®</sup>, posto que a relação de carbono e titânio consideradas são estequiométricas. No caso do trabalho de Van Niekerk e Du



Toit (2011), por exemplo, a composição química da amostra pode não ter sido estequiométrica, mas ter respeitado a faixa dos teores dos elementos químicos conforme a norma de produção do aço, permitindo que carbono fosse adicionado em maior quantidade com a possibilidade de ser ligado ao cromo e formar o  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Nesta situação, para simulações da liga AISI 409 é importante saber exatamente a composição química do material para prever a precipitação das fases. Todavia, ressalta-se que não se trata de um erro do THERMO-CALC<sup>®</sup>, mas da alta sensibilidade do *software* na previsão das fases e das possíveis variações que possam ter no processo de produção do material.

Em relação as simulações de cinética, para melhor direcionamento estudou-se as mesmas condições da liga AISI 442, ou seja, o material na condição de solubilizado e tratado termicamente. Assim, o diagrama de equilíbrio da Figura 20 foi considerado pois é possível observar o comportamento da liga em maior faixa de temperatura.

A partir do diagrama de equilíbrio foi observado que não há faixa de temperatura de solubilização pois em torno de  $1450^\circ\text{C}$  a fase líquida é solidificada em carbonetos de titânio e ferrita. Dessa forma, tal condição não foi considerada.

Já ao estudar a situação do material tratado termicamente é notório que os carbonetos estão formados, então os elementos químicos já foram consumidos da ferrita e somente a fase Sigma traria possíveis mudanças na composição química da matriz após simulação, por isso somente essa fase seria simulada. Para tal, a composição química da matriz a ser considerada é relativa à temperatura de tratamento térmico ( $850^\circ\text{C}$ ) (Tabela 5).

Tabela 5 - Composição química da ferrita e austenita a  $850^\circ\text{C}$  para a liga AISI 409

Elemento Químico	Ferrita (%massa)	Austenita (%massa)
Fe	85,85	86,54
Cr	11,75	10,65
Si	1,07	0,95
Mn	0,78	1,19
Ni	0,36	0,62
Ti	0,19	0,04
C	5,4E-05	4,6E-04

Fonte: Autora

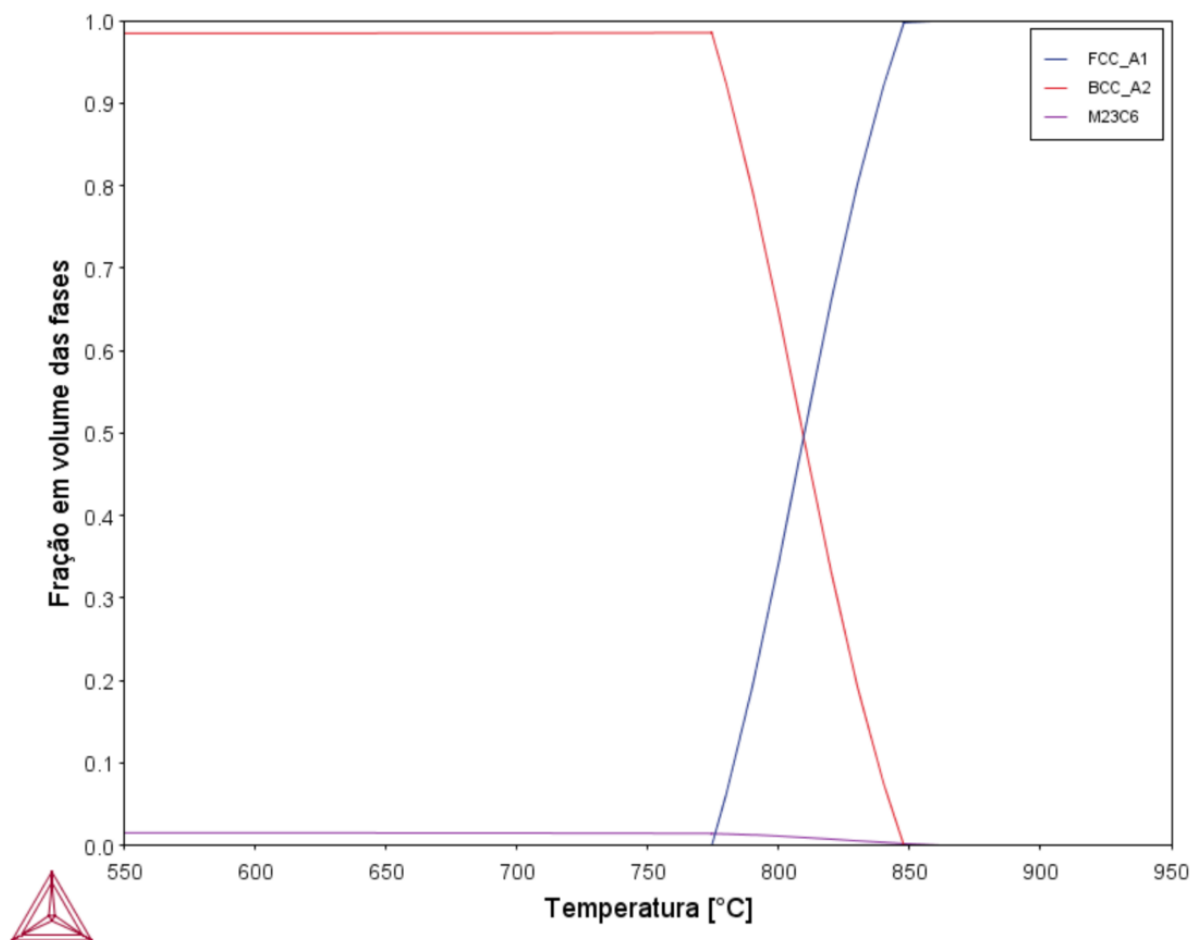
Entretanto, com a temperatura de simulação em  $500^\circ\text{C}$  o DICTRA<sup>®</sup> apresentou erros ao simular com a temperatura baixa. Dessa forma, a liga não pôde ser simulada para prever a formação de carbonetos e fase Sigma. Assume-se então que o AISI 409 apresenta apenas

carbonetos de Ti, oriundos da solidificação, e não deve apresentar a formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ .

#### 4.1.3 AISI 405

A Figura 23 mostra o diagrama de equilíbrio da liga AISI 405 para o intervalo de temperatura estudado. Observa-se que as fases presentes são similares às encontradas para o AISI 409, assim tem-se: FCC\_A1 (austenita), BCC\_A2 (ferrita) e  $M_{23}C_6$ .

Figura 23 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 405 (550°C – 950°C)



Fonte: Autora

A austenita dá início a sua transformação em 774°C e atinge 100% em aproximadamente 865°C, coincidindo com a temperatura de dissolução do carboneto  $M_{23}C_6$ , que permaneceu com 1,5% em volume em 550°C e permaneceu na liga até 850°C. Sua presença também pode ser

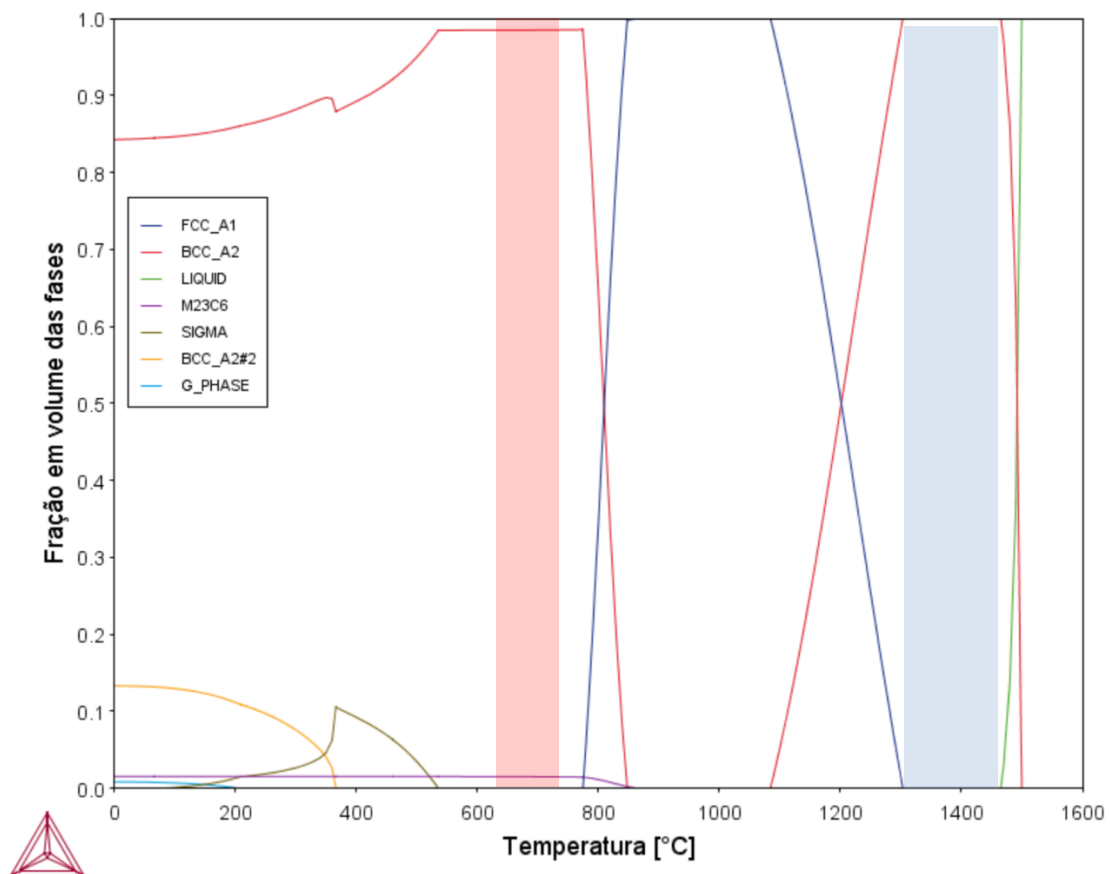
explicada devido ao *loop* de austenita reportado na revisão da literatura já que a liga possui 13% de cromo em sua composição química.

Para obter maiores informações sobre a liga, o diagrama de equilíbrio foi plotado em maior faixa de temperatura na Figura 24 para que as condições de solubilização (região azul) e tratamento térmico (região vermelha) sejam analisadas.

Na Figura 24 também pode-se analisar o *loop* de austenita que também foi citado para a liga AISI 409. Contudo, ao comparar os dois materiais, o AISI 405 apresenta maior teor de cromo e titânio na composição química ao comparar com o AISI 409 e os demais elementos apresentam a mesma quantidade, mas verifica-se que ao contrário do esperado, o *loop* é maior para o AISI 405 ao comparar com o AISI 409 (Figura 20). O fato pode ser explicado por possíveis interações entre os elementos que permitem tal diferença entre os materiais.

O AISI 405, de forma semelhante as demais ligas estudadas anteriormente, também possui  $\alpha'$  (BCC\_A2#2) para temperatura inferiores a 400°C e demais fases deletérias que não serão objeto de estudo deste trabalho.

Figura 24 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 405



Fonte: Autora

Considerando a Figura 24 para análise das possíveis condições de simulação, a solubilização do material ocorre entre 1300°C e 1450°C, faixa de temperatura em que há somente ferrita, e é possível prever a formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  de 550°C até 800°C para posteriormente considerar a formação da fase Sigma, que é mensurada da mesma maneira que o material na condição de tratado termicamente.

Estudando a liga tratada termicamente (649°C – 760°C), observa-se que o material é fornecido com os carbonetos já formados, permitindo apenas a simulação da fase Sigma. Porém, assim como na liga AISI 409, a temperatura de início da formação da fase já é baixa ocasionando erros no DICTRA<sup>®</sup>. Dessa maneira, será simulada somente a cinética de precipitação dos carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  considerando a situação de solubilização do material.

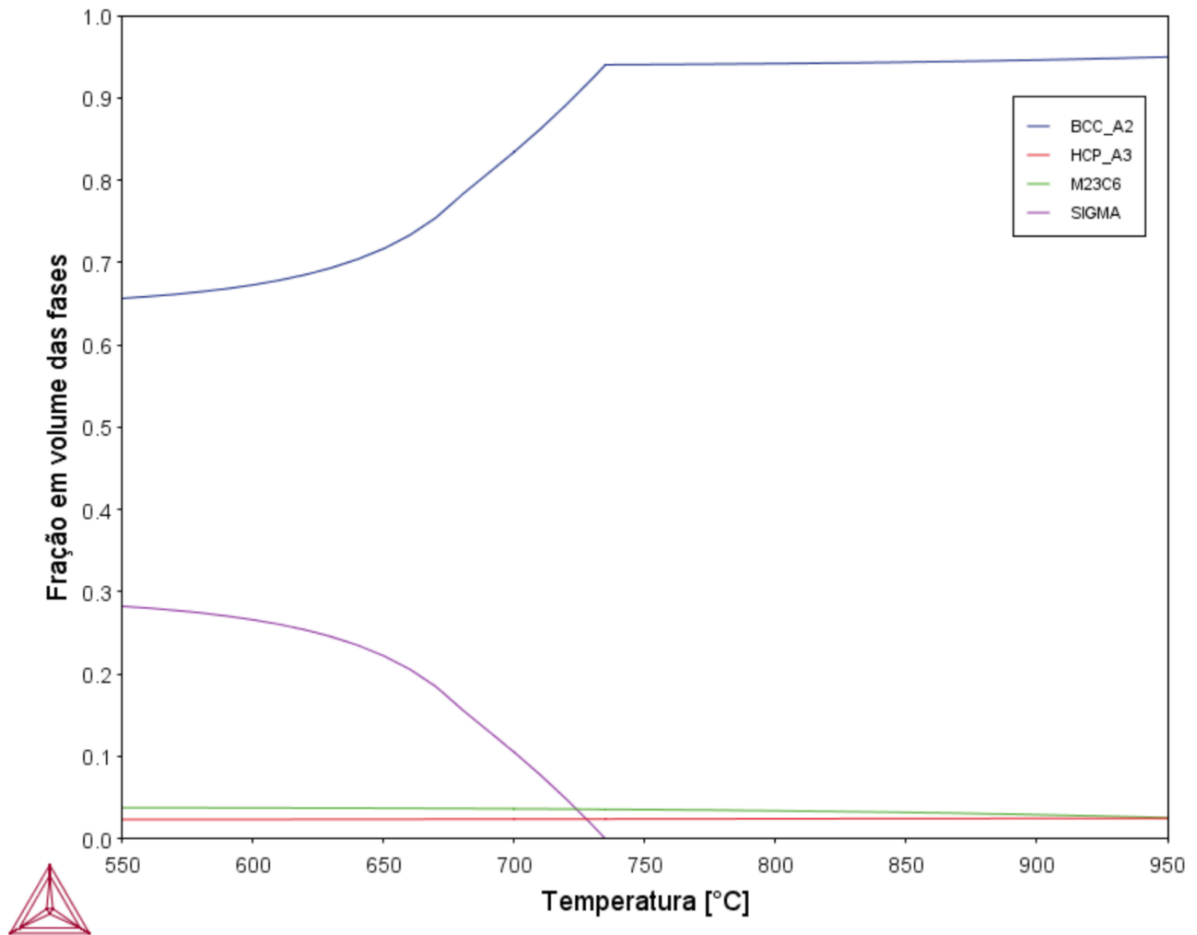
#### **4.1.4 AISI 446**

O diagrama de fases da liga AISI 446 também foi simulado no Thermo-Calc<sup>®</sup> para as temperaturas estudadas (550°C a 950°C) (Figura 25). O material apresentou microestrutura formada por BCC\_A2 (ferrita), HCP\_A3#2 (nitretos),  $M_{23}C_6$  e SIGMA.

Ao analisar o teor de ferrita na faixa de temperatura analisada neste trabalho, tem-se que seu aumento se dá de 550°C até 730°C e depois se estabiliza até o final do gráfico (950°C). A razão para o efeito é a mesma reportada para a liga AISI 442, onde há dissolução da fase Sigma.

Comparando o resultado das simulações de equilíbrio com o que foi obtido por Guimarães e Mei (2004), acima de 850°C não há presença de fase Sigma no material em um tratamento isotérmico, causando divergências entre os dois estudos.

Figura 25 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 446 (550°C – 950°C)



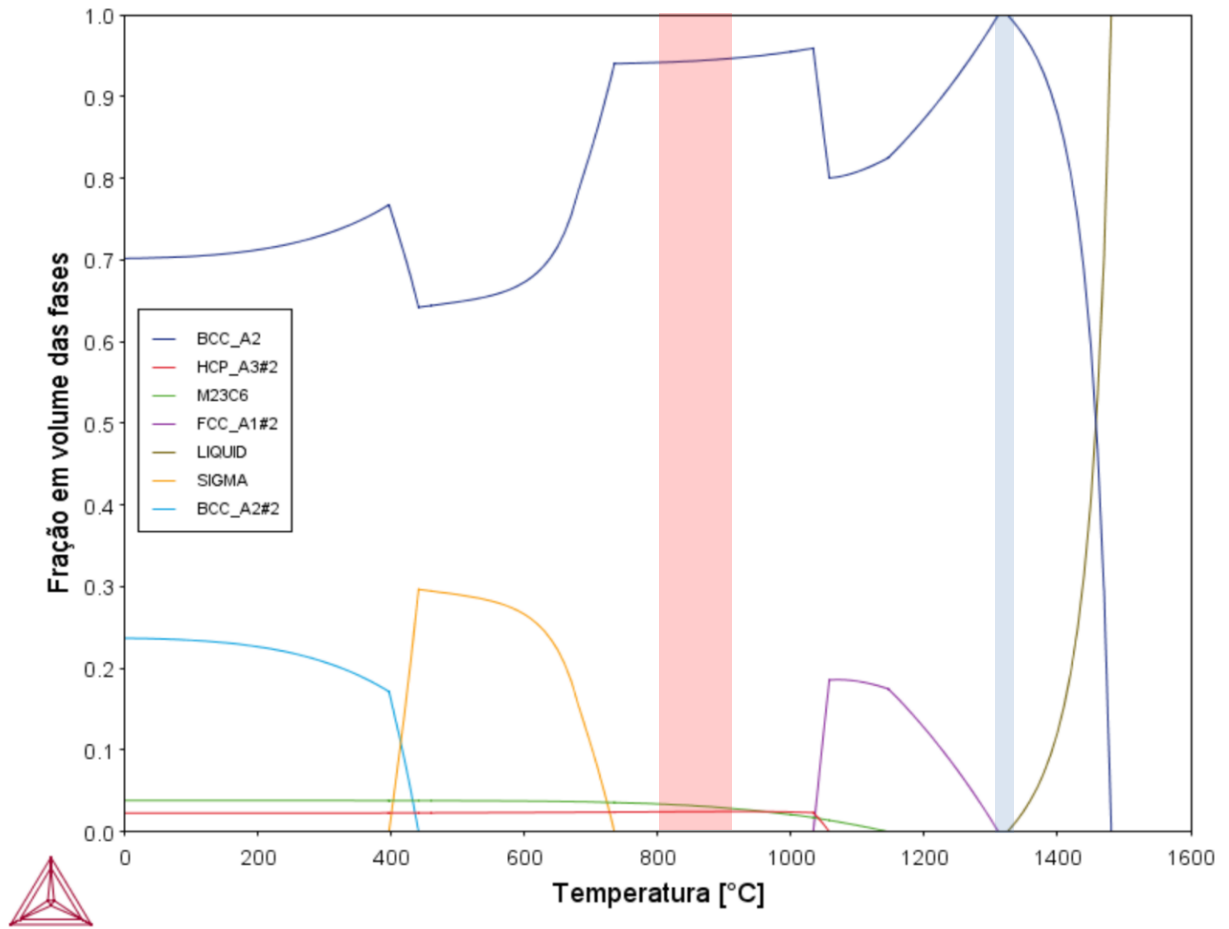
Fonte: Autora

Além disso, a microestrutura do material também apresenta carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e nitretos (HCP\_A3) - sendo este devido a composição química da liga com 0,2%N- com teor inferior a 5% em volume para a faixa de temperatura considerada.

Para obter maiores informações sobre a liga, o diagrama de equilíbrio foi plotado em maior faixa de temperatura (Figura 26) para que as condições de solubilização (região azul) e tratamento térmico (região vermelha) fossem analisadas.

De acordo com esse diagrama de equilíbrio é possível confirmar a teoria sobre a fase  $\alpha'$  (BCC\_A2#2) surgindo até temperatura de 475°C nos aços inoxidáveis ferríticos, e aplicada na liga AISI 446. Ademais, entende-se também a recomendação do fabricante sobre a utilização da liga até 1100°C, pois próximo dessa temperatura há presença de austenita (FCC\_A1#2).

Figura 26 - Diagrama de equilíbrio da liga AISI 446



Fonte: Autora

Ao estudar as duas condições possíveis da liga: solubilização e tratamento térmico, decidiu-se não avaliar o comportamento da liga solubilizada. Isso acontece pois o presente trabalho tem por objetivo aplicação das simulações na indústria e, considerando a faixa de temperatura disponível para solubilização, o processo não se torna viável posto que os fornos não atingem tamanha precisão para se manterem durante todo tratamento térmico na mesma faixa de temperatura considerada.

Já ao analisar a região vermelha, que corresponde ao tratamento térmico de recozimento entre 800°C e 900°C, como já está considerada a formação dos carbonetos e nitretos, será simulada somente a formação da fase Sigma. Para isso foi considerada a composição química da ferrita a 850°C (Tabela 6) para todas as temperaturas simuladas já que os teores de carbono e nitrogênio já foram consumidos para a precipitação das outras fases.

Tabela 6 -: Composição química da ferrita a 850°C para a liga AISI 446

Elemento Químico	%massa
Fe	74,855
Cr	23,801
Si	0,526
Mn	0,798
N	0,007
C	0,013

Fonte: Autora

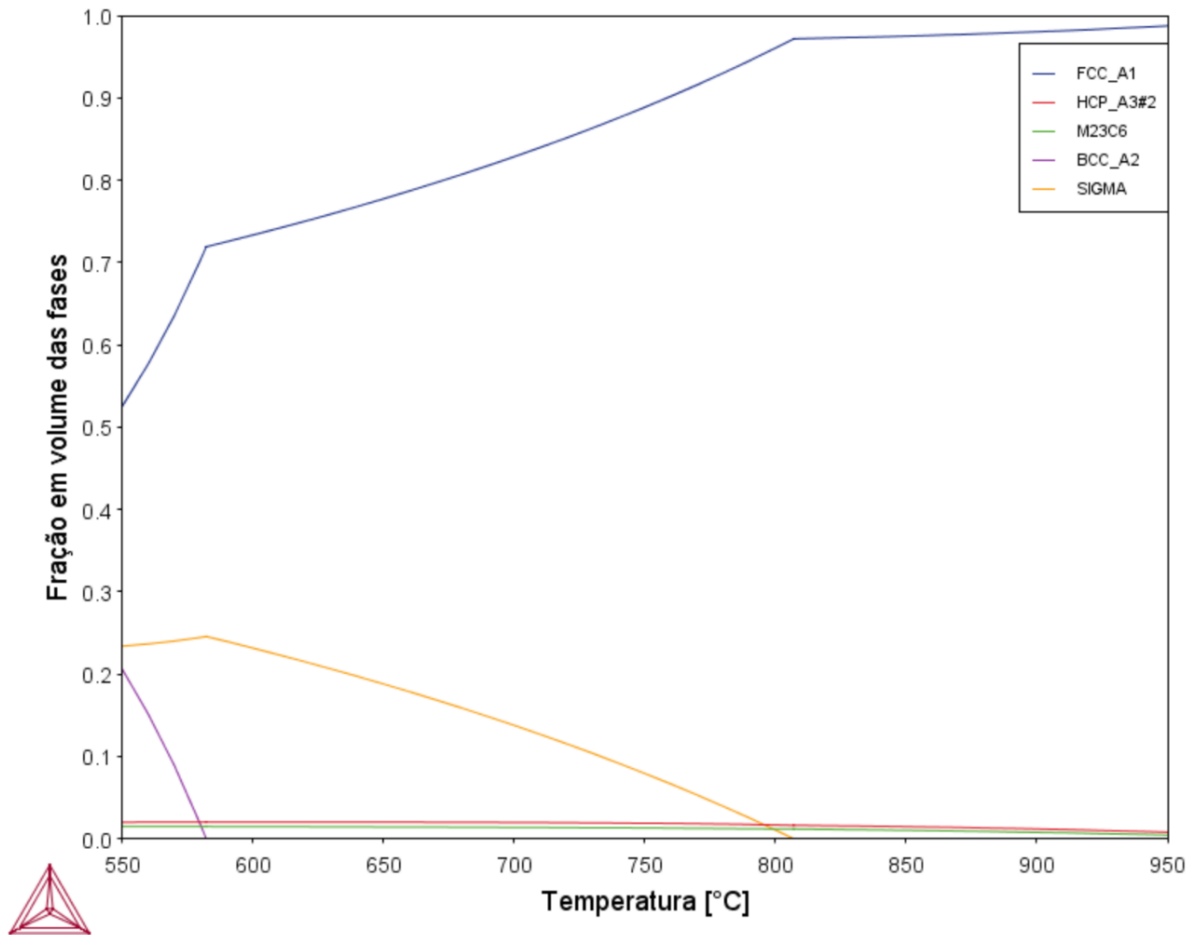
#### 4.1.5 253 MA

A Figura 27 mostra o diagrama de equilíbrio para a liga 253 MA simulado pelo ThermoCalc<sup>®</sup> entre 550°C e 950°C. As fases encontradas para o material são FCC\_A1 (austenita), HCP\_A3#2 (Cr<sub>2</sub>N), M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, BCC\_A2 (ferrita) e SIGMA.

A liga é a única com matriz austenítica dentre as demais estudadas, explicando o alto teor de FCC\_A1. Entretanto, em temperaturas mais baixas houve a formação de BCC\_A2 em 0,2 de fração volumétrica, podendo ser explicado por intermédio dos diagramas Fe-Cr-Ni (como apresentado na Figura 6 para 1000°C) onde dependendo da composição química havia a formação de ferrita.

Além disso, o material possui carbonetos do tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e nitretos do tipo Cr<sub>2</sub>N ao longo das temperaturas estudadas. A fase Sigma neste material também está presente e com faixa de temperatura superior as demais ligas, porém ainda não é possível realizar comparações sobre o desempenho pois o comportamento é dependente da cinética de precipitação.

Figura 27 - Diagrama de equilíbrio da liga 253 MA (550°C – 950°C)



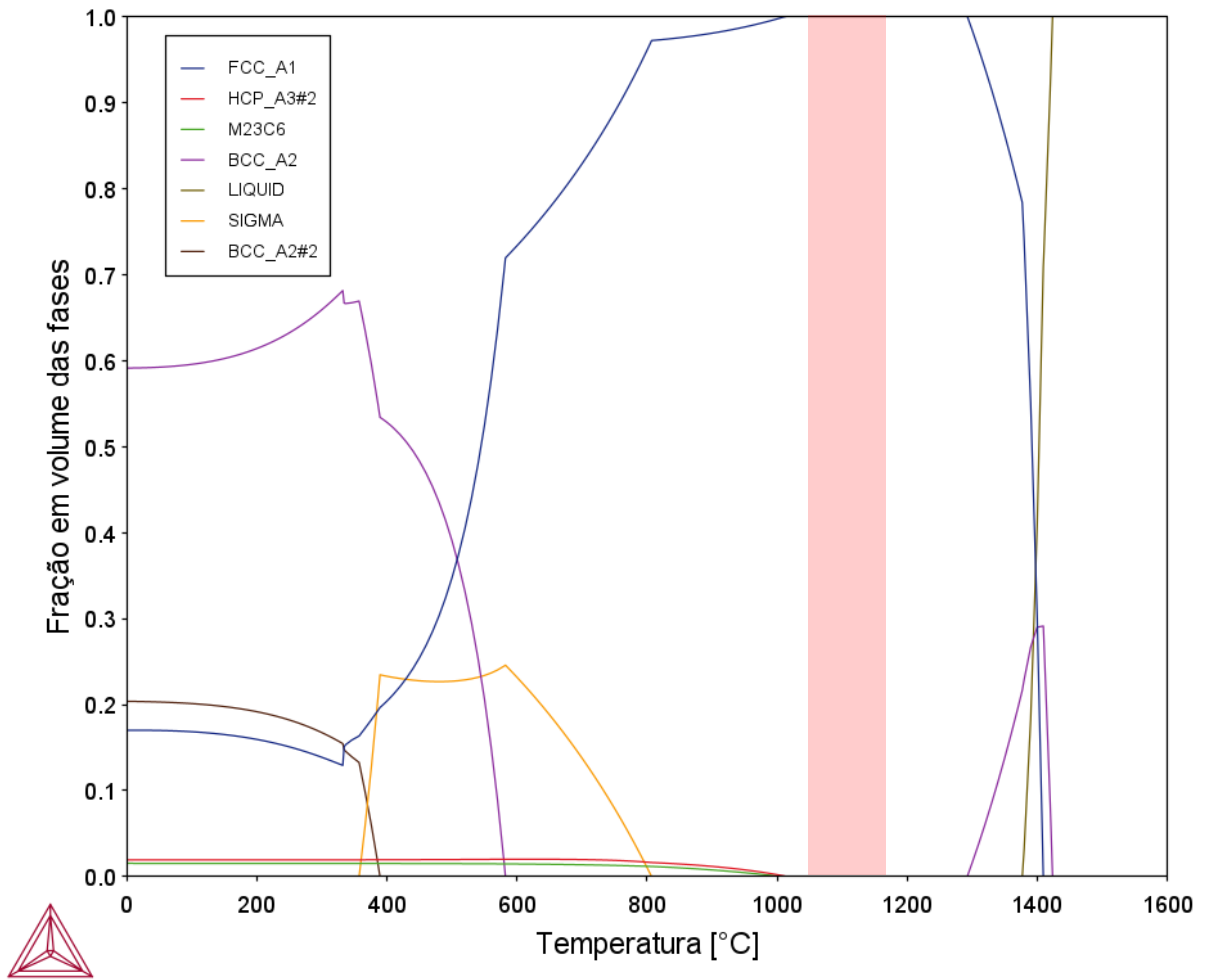
Fonte: Autora

O diagrama de equilíbrio da liga também foi plotado para maior intervalo de temperatura com o objetivo de estudar melhor as condições do material solubilizado e tratado termicamente. No caso desta liga, as condições são as mesmas. O tratamento térmico de recozimento com resfriamento rápido é realizado entre 1050°C e 1150°C (região azul na Figura 28) e coincide com a região de solubilização da liga.

Além disso, nota-se diversas fases em temperaturas inferiores a 400°C que podem ser prejudiciais ao desempenho do material, mas não serão aqui mensuradas. Também é possível observar a presença de ferrita (BCC\_A2) próxima a 600°C e superior a 1300°C.



Figura 28 - Diagrama de equilíbrio da liga 253 MA



Fonte: Autora

Neste caso foi simulada a precipitação de carbonetos com a composição química da liga variando de 550°C e 950°C. Depois foi feita a simulação da formação da fase Sigma com a composição da austenita na temperatura de 806°C, que corresponde a temperatura de início de formação de Sigma na liga. Vale ressaltar que a simulação de nitretos não foi realizada por apresentar erros no *software* e será melhor explorada no tópico de simulações difusivas.

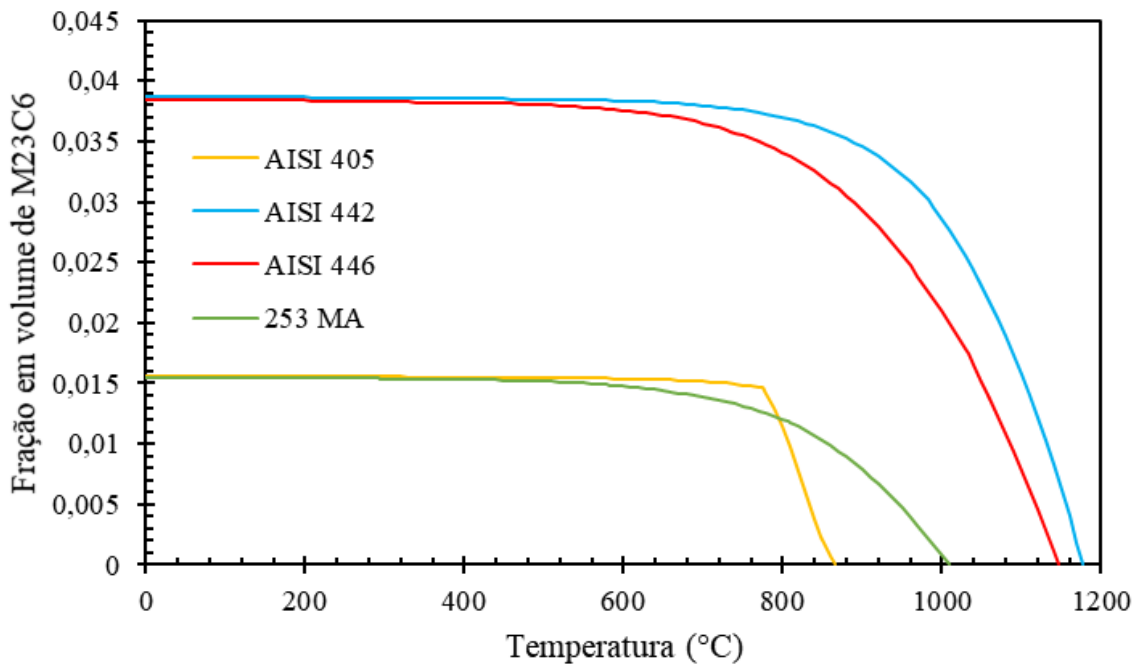
#### 4.1.6 Comparações entre as ligas

A partir das considerações feitas sobre os diagramas de equilíbrio das ligas estudadas, tem-se que somente serão simuladas as formações de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e fase Sigma e, por isso, foram feitas comparações baseadas somente nessas duas fases.

A Figura 29 compara a fração volumétrica de carbonetos de cromo em diversas temperaturas para quatro das cinco ligas estudadas. O material AISI 409 não foi mensurado pois foi encontrado apenas carboneto de titânio.

Conforme esperado, as ligas AISI 442 e AISI 446 possuem maior fração de carbonetos no equilíbrio, já que são as ligas com maior teor de carbono na composição química (0,2%) dentre os materiais selecionados para estudo. Já o austenítico (253 MA) e a AISI 405 possuem valores inferiores devido à redução na quantidade de carbono na composição química (0,08%). Entretanto, não é possível afirmar que os materiais com maior fração da fase apresentarão desempenho cinético inferior, para isso são necessárias as simulações difusivas no DICTRA<sup>®</sup>.

Figura 29 - Comparação da fração volumétrica de  $M_{23}C_6$  em equilíbrio para as diversas ligas



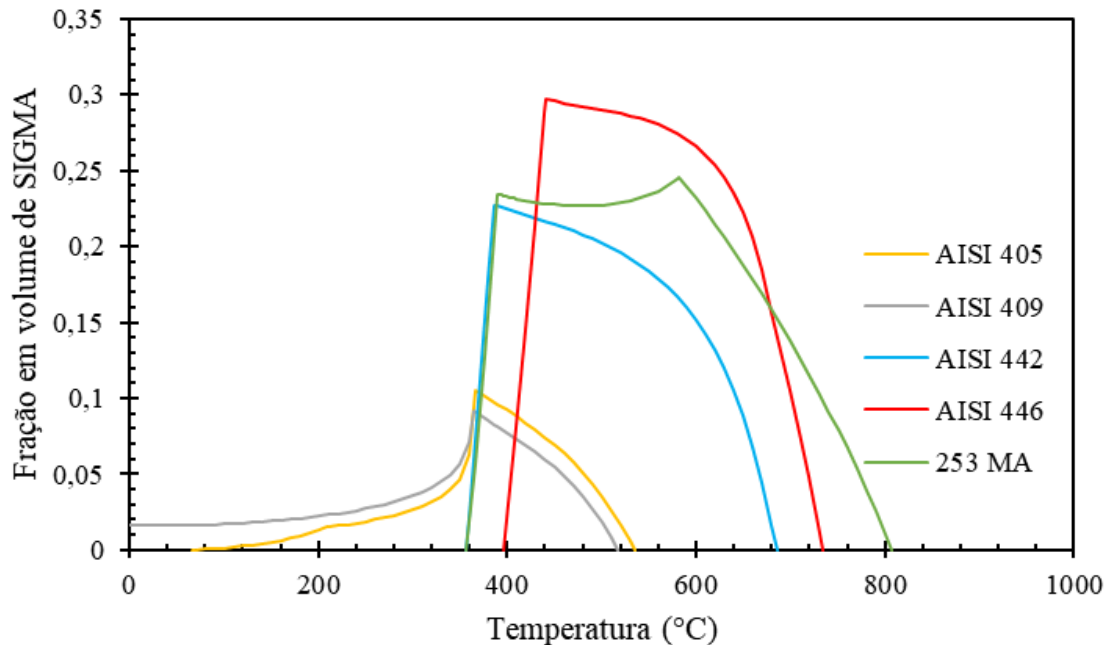
Fonte: Autora

A Figura 30 mostra o comparativo das frações volumétricas de Sigma formadas em diferentes temperaturas para todas as ligas do presente estudo.

De acordo com diversos autores, sabe-se que a fase Sigma é rica em cromo e em demais elementos ferritizantes (DOS SANTOS, 2013; GUILHERME; DE OLIVEIRA, 2012), o que pode explicar o diagrama de equilíbrio. Ao analisar a composição química dos materiais (Tabela 1), considerando teor de cromo, as ligas com maior quantidade deste elemento químico

apresentam maiores frações em volume da fase, enquanto materiais com menos teor de Cr possuem menor fração em volume de Sigma, sendo compatível com a literatura.

Figura 30 - Comparação da fração volumétrica de Sigma em equilíbrio para as diversas ligas



Fonte: Autora

Entretanto, assim como citado no caso dos carbonetos, a fração em volume de fase Sigma não pode ser associada a desempenho inferior do material pois a formação das fases depende muito de sua cinética de precipitação.

Com o intuito de organizar melhor as faixas de temperaturas possíveis de simulação a partir dos diagramas de equilíbrio, a Tabela 7 mostra tais dados.

Tabela 7 - Faixa de temperatura possível de simulação a partir das simulações de equilíbrio

	Faixa de temperatura possível de simulação (°C)		
	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	SIGMA	HCP-A3#2
AISI 442	550 - 950	550 - 650	N/A
AISI 409	-	550	N/A
AISI 405	550 - 850	550	N/A
AISI 446	550 - 950	550 - 700	550-950
253 MA	550 - 950	550 - 800	550-950

N/A – Fase não aparece no diagrama de equilíbrio da liga

Fonte: Autora

Para melhor avaliação e comparação entre os materiais, o tópico a seguir abordará sobre as simulações difusivas realizadas para os aços inoxidáveis estudados.

## 4.2 SIMULAÇÕES DIFUSIVAS

Neste capítulo serão abordadas as simulações de cinética de transformação de fase para as diferentes ligas estudadas e suas comparações, revelando a seleção dos materiais conforme a formação das fases.

Para que isso seja possível, as simulações foram realizadas a partir de duas condições: solubilizada e tratada termicamente, já exploradas no tópico 4.1 deste trabalho, e só após sua definição foi possível determinar as temperaturas de simulação.

Na condição de solubilização o material apresenta apenas a fase matriz para determinada faixa de temperatura, então considera-se a formação de Sigma, carbonetos e nitretos (se houver). Já no caso da condição do material tratado termicamente, pode ser que o material como recebido já esteja com carbonetos ou nitretos formados, não sendo possível prever sua cinética uma vez que já está presente na microestrutura da liga.

Assim, a Tabela 8 mostra as simulações realizadas para as diferentes ligas conforme as condições estipuladas.

Tabela 8 - Simulações cinéticas possíveis

	Solubilização			Tratamento Térmico		
	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	SIGMA	HCP-A3#2	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	SIGMA	HCP-A3#2
AISI 442	x	x	N/A	Rosa	x	N/A
AISI 409			N/A			N/A
AISI 405	x		N/A			N/A
AISI 446					x	Rosa
253 MA	x	x		x	x	

x – Simulações realizadas

N/A – Fase não aparece no diagrama de equilíbrio da liga

Vermelho – Condição não é possível ser simulada

Rosa – Fase já formada na condição

Azul – Erro no *software*

Fonte: Autora

Vale informar que as simulações para a condição solubilizada e tratada termicamente (TT) podem ser coincidentes e, assim, válidas para os dois caminhos estudados. A liga AISI

442, por exemplo, teve a simulação de Sigma realizada da mesma maneira que para a condição solubilizada, então os mesmos gráficos foram considerados.

#### **4.2.1 AISI 442**

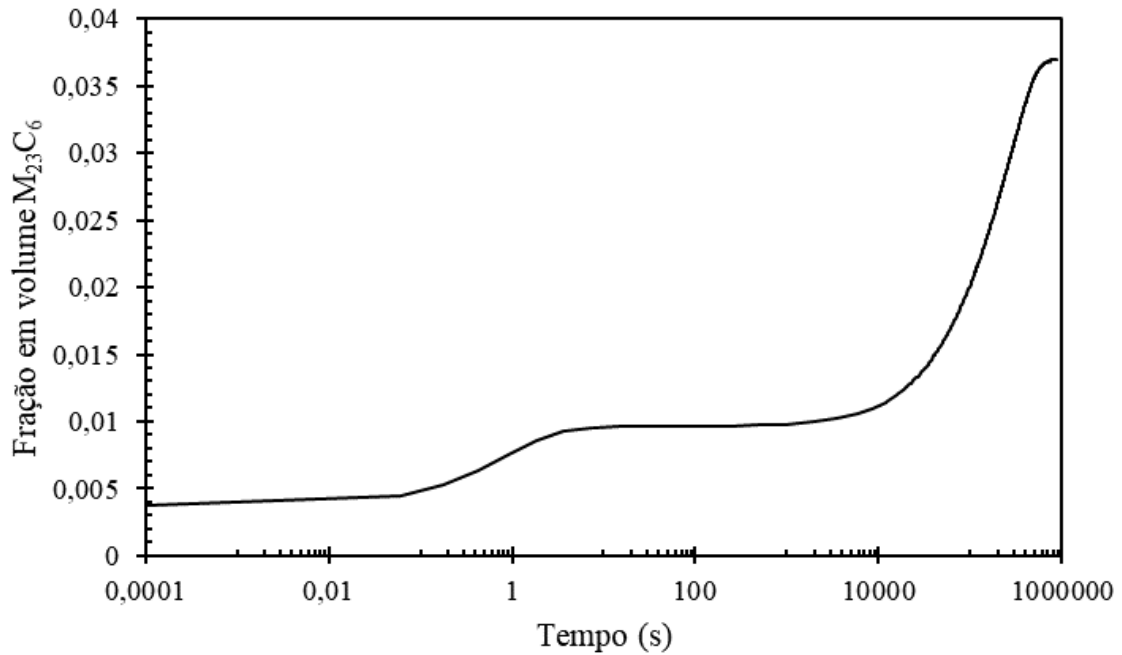
A liga AISI 442 foi estudada conforme sua cinética de precipitação considerando o material solubilizado e TT, sendo a primeira abordando a formação de carbonetos e Sigma e a segunda somente a formação de Sigma, como explicado no tópico de diagramas de equilíbrio.

##### **4.2.1.1 Carbonetos $M_{23}C_6$**

As simulações difusivas para a liga AISI 442 foram realizadas no DICTRA<sup>®</sup> para prever a cinética de formação de  $M_{23}C_6$  em tratamento isotérmico simulando a temperatura de utilização dos tubos no trocador de calor a partir da condição solubilizada. Dessa maneira, utilizou-se a célula termodinâmica esférica de 100 $\mu$ m com pontos lineares para a execução da simulação. Para ajuste do tratamento isotérmico, inicialmente foi simulada a temperatura de 700°C com incrementos no tempo até que se atingisse, no máximo, dez dias.

A Figura 31 mostra a curva sigmoideal obtida para a liga AISI 442 a 700°C com tempo de dez dias (864.000 segundos) após finalizar a precipitação em 3,5% em volume de carbonetos. Observa-se também que após o tempo de 10.000 segundos a cinética de precipitação acontece mais rapidamente, como visto na inclinação da curva.

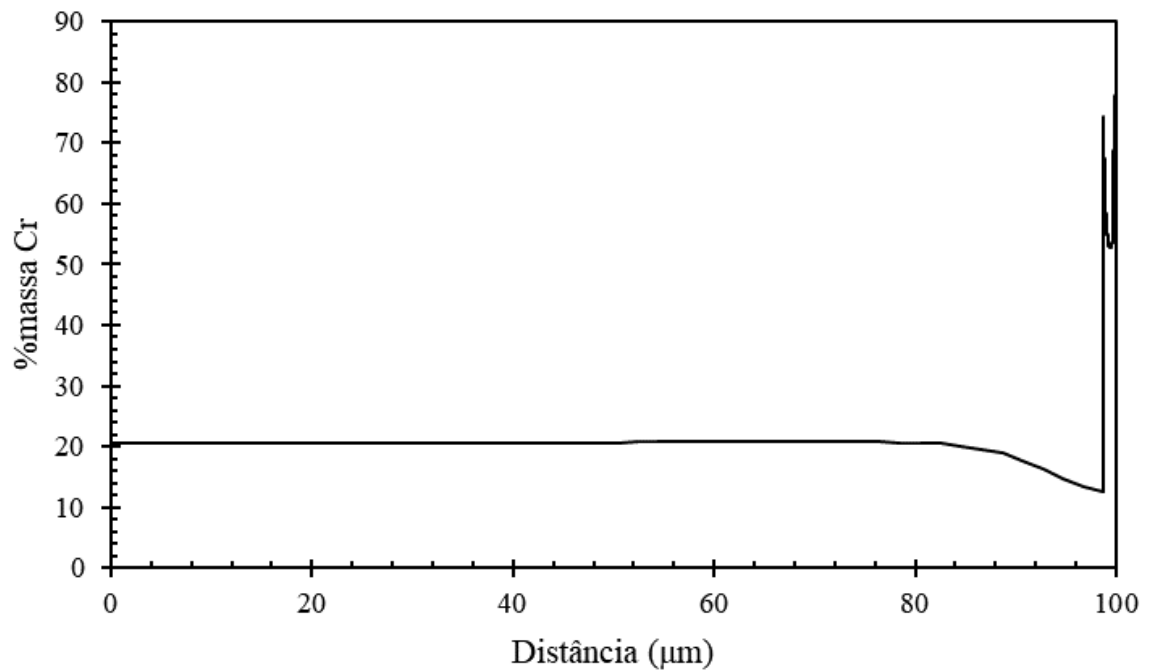
Figura 31 - Curva sigmoidal de  $M_{23}C_6$  a  $700^\circ\text{C}$  para a liga AISI 442



Fonte: Autora

Após a obtenção da curva sigmoidal foi extraído do *software*, na mesma temperatura, a porcentagem em massa de cromo em função da distância para análise do tipo de carboneto formado (Figura 32). Em tais condições tem-se que o cromo permanece constante durante toda extensão da célula termodinâmica, mas sofre redução ao se aproximar da precipitação dos carbonetos e, quando há presença de tal fase, o aumento do teor de cromo é expressivo indicando que os carbonetos formados são ricos em cromo. Isso permite que a interface entre a matriz e o intermetálico possua teor baixo desse elemento químico com conseqüente diminuição da resistência à corrosão do material como visto na literatura.

Figura 32 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de  $M_{23}C_6$  na liga AISI 442 a  $700^{\circ}C$

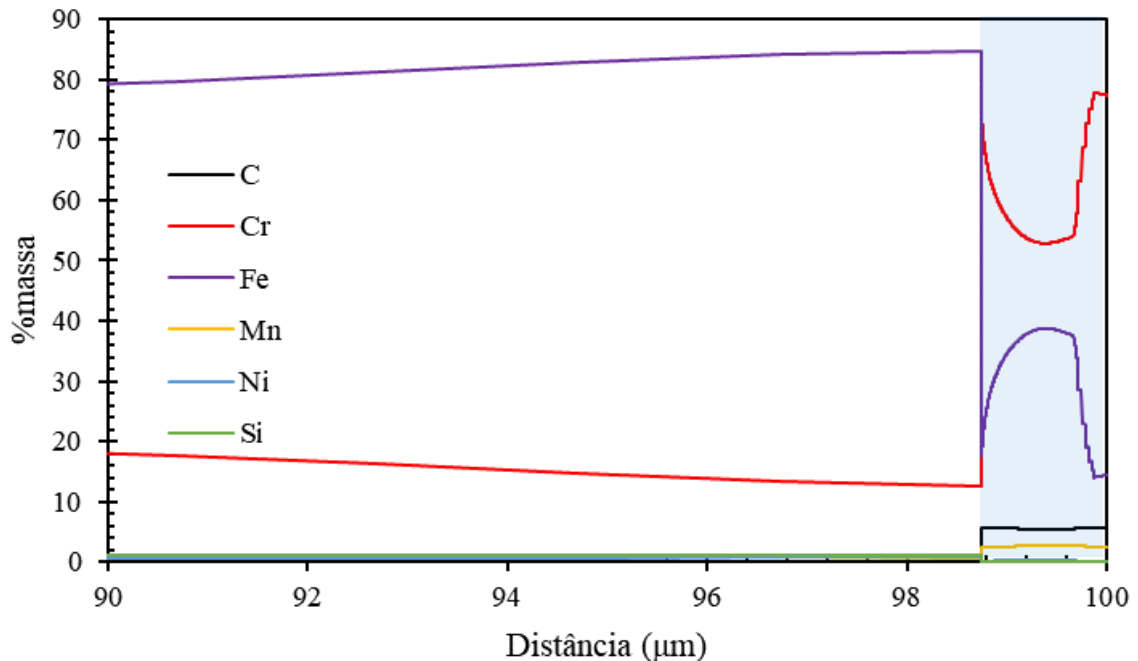


Fonte: Autora

Entretanto, ao observar a região de formação do carboneto na Figura 32, tem-se que o cromo não permanece em um platô na formação do  $M_{23}C_6$ . Assim, plotou-se todos os elementos químicos em função da distância para a liga AISI 442 com o intuito de verificar o comportamento desta região de precipitação (Figura 33).

Na Figura 33, ao analisar a porcentagem em massa dos elementos da fase  $M_{23}C_6$  com foco na região de precipitação (coloração azul), nota-se que há diminuição da concentração de cromo e aumento do teor de ferro.

Figura 33 - Teor dos elementos químicos na célula computacional em função da distância a 700°C para a liga AISI 442 na formação de  $M_{23}C_6$



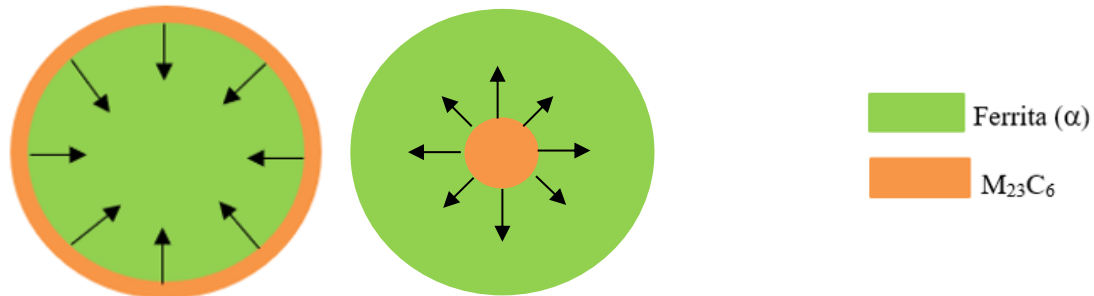
Fonte: Autora

Assim, uma possibilidade de fase encontrada pelo *software* é a formação de carbonetos do tipo  $Cr_xFe_yC_6$  em que a somatória dos índices  $x$  e  $y$  é igual a 23, sendo a quantidade de cromo superior em comparação com o ferro.

Além disso, como exposto na revisão da literatura, os carbonetos  $M_{23}C_6$  são formados no contorno de grão dos materiais (SEDIKS, 1996). Assim, com intuito de verificar a adesão do DICTRA<sup>®</sup> com esta informação foi simulado um modelo, também esférico, de formação da fase, mas com início de precipitação no centro da célula computacional de 100μm, como mostrado na Figura 34. A primeira geometria da figura indica o modelo já utilizado e a segunda mostra o novo modelo proposto.



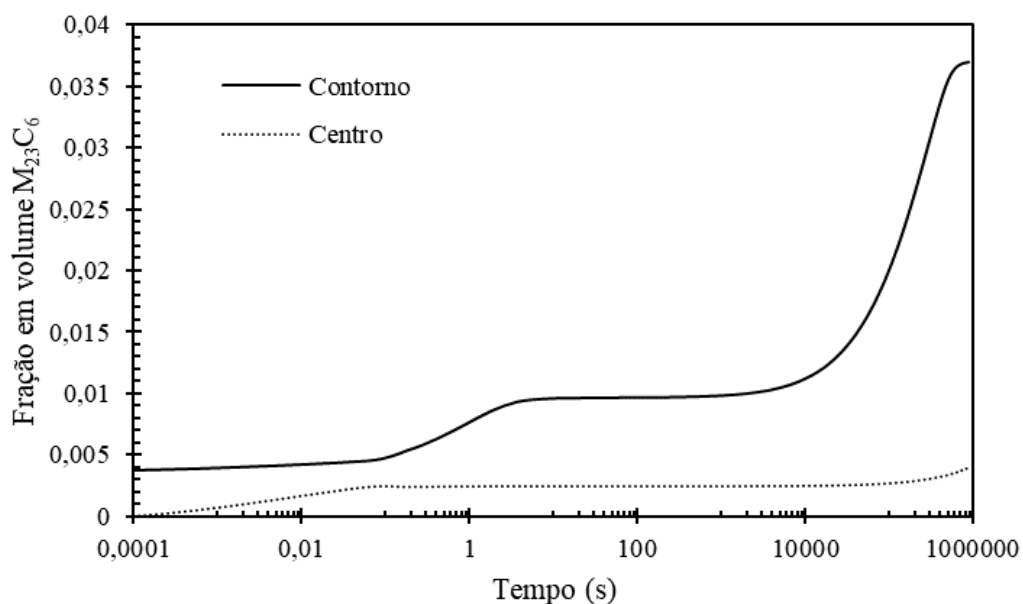
Figura 34 - Modelo de geometria para a formação de  $M_{23}C_6$  a partir (a) do contorno (b) do centro



Fonte: Autora

A comparação entre formação da fase a partir do centro e contorno pode ser vista na Figura 35. É notório que a curva sigmoideal à 700°C para a liga AISI 442 com precipitação iniciada no centro da esfera possui cinética mais lenta ao comparar com a formação a partir do contorno da célula computacional, revelando a boa aderência do *software* com a literatura apresentada. A transformação de fase a partir do centro apresentou cerca de 0,005 em fração em volume da fase após 10 dias de simulação, enquanto na região de contorno houve precipitação superior à 0,035 de fração em volume para o mesmo período.

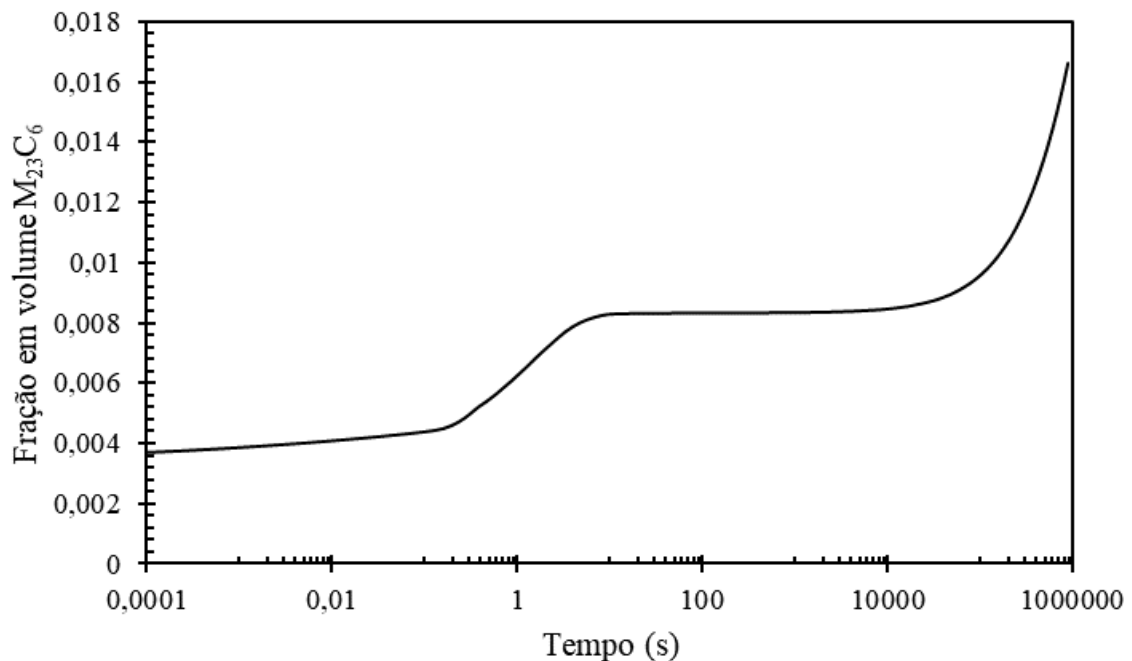
Figura 35 - Curva sigmoideal de  $M_{23}C_6$  para diferentes configurações de precipitação da fase  $M_{23}C_6$  a 700°C para a liga AISI 442



Fonte: Autora

Ao simular temperaturas inferiores à 700°C, no modelo de precipitação adotado na metodologia, não foi encontrado o fim da curva sigmoidal para tempo inferior a 10 dias (864.000 segundos). A Figura 36 indica a precipitação da fase em função do tempo para a temperatura de 650°C, e é perceptível que a curva ainda está em crescimento, indicando que para temperaturas mais baixas a cinética de precipitação é mais lenta.

Figura 36 - Curva sigmoidal de  $M_{23}C_6$  a 650°C para a liga AISI 442



Fonte: Autora

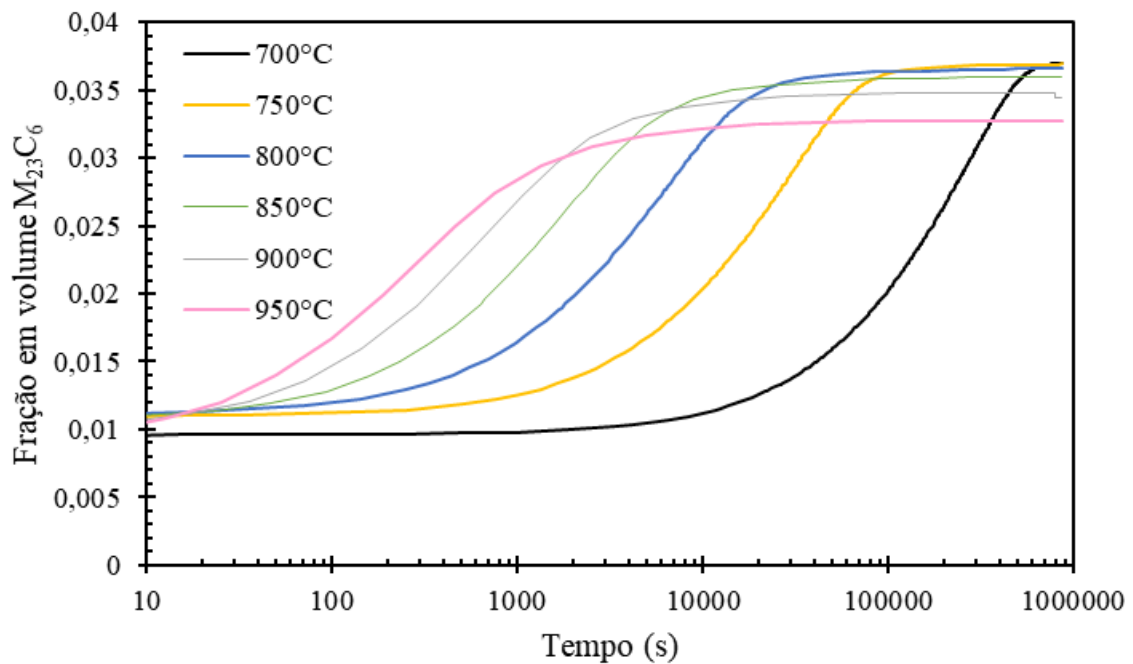
Ao elaborar do diagrama TTP da liga AISI 442, as temperaturas inferiores a 650°C foram ignoradas pois não foi atingido o platô superior da curva sigmoidal. Ademais, para obtenção de mais pontos na curva TTP e melhor compreensão da cinética de transformação de fase também foi simulada a curva sigmoidal para 1000°C e 1050°C, mas vale informar que tais temperaturas não são atingidas no estudo de caso analisado no presente trabalho.

Assim, a Figura 37 mostra as curvas sigmoidais para as temperaturas consideradas na execução do diagrama TTP da AISI 442. Quando as temperaturas são mais baixas o teor de  $M_{23}C_6$  encontrado é superior e, conforme se dá o aumento de temperatura, há redução da fração em volume da fase, como já observado no diagrama de equilíbrio (Figura 18).

Além disso, maiores temperaturas possuem cinética de precipitação mais rápida ao comparar com temperaturas mais baixas, pois a difusão dos elementos químicos se dá mais

facilmente quando tal energia é aplicada. Esta situação se trata da região inferior da curva TTP, em que há alta vontade para precipitação, porém a cinética é afetada pela baixa difusão do sistema. Assim, o aumento de temperatura proporciona maior cinética de transformação de fase, comportamento similar ao encontrado nas curvas sigmoidais da Figura 37.

Figura 37 - Curva sigmoidal de  $M_{23}C_6$  em diferentes temperaturas para a liga AISI 442 com tempo máximo de 10 dias

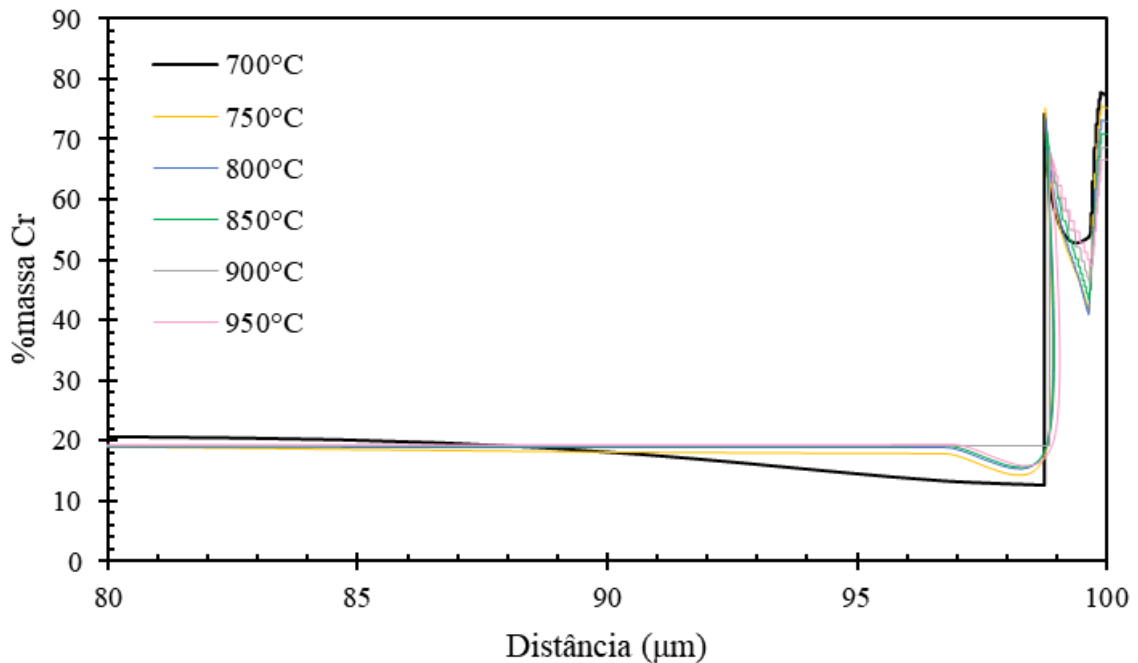


Fonte: Autora

O teor de cromo em função da distância da célula termodinâmica para diferentes temperaturas foi estudado e apresentado na Figura 38. O comportamento para as diferentes temperaturas é bastante similar após dez dias de tratamento, em que cerca de  $1,2\mu\text{m}$  da geometria estudada é voltado para a formação dos carbonetos.

Assim, as considerações realizadas para a Figura 32 também são aplicadas nessa situação, já que não há mudanças expressivas conforme variação da temperatura.

Figura 38 - Teor de cromo em função da distância em diferentes temperaturas para a formação de  $M_{23}C_6$  na liga AISI 442 após 10 dias de tratamento



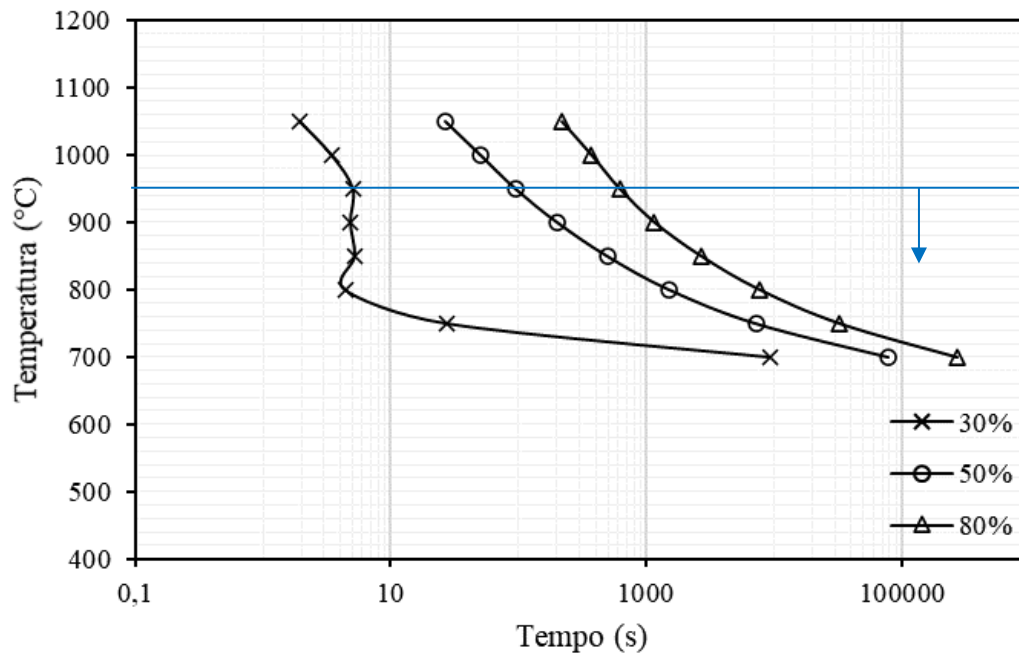
Fonte: Autora

Após tratamento das curvas sigmoidais no MS Excel, o diagrama TTP da liga AISI 442 foi elaborado e pode ser visto na Figura 39. A linha em azul indica que abaixo dela as condições simuladas são referentes a temperatura do estudo de caso proposto e as temperaturas acima mostram os pontos realizados apenas para obtenção de maior acuracidade da curva. Dessa forma, foi plotado o diagrama TTP para a formação de 30%, 50% e 80% do volume de  $M_{23}C_6$  encontrado no máximo platô das curvas calculadas pelo DICTRA<sup>®</sup> em cada temperatura para a liga AISI 442.

Nota-se que para a obtenção de 50% e 80% da fase o comportamento da curva indica que para maiores temperaturas a cinética de precipitação é mais rápida. Já para 30% em volume de carbonetos há o formato de “C” na curva em aproximadamente 805°C, mostrando um máximo de cinética de precipitação de carbonetos  $M_{23}C_6$ , mas conforme há aumento da temperatura é possível observar que provavelmente há outra região em temperaturas mais altas em que há outro máximo de precipitação da fase.

Entretanto, como não foi encontrado na literatura o diagrama TTP da AISI 442, não é possível sua comparação com dados experimentais.

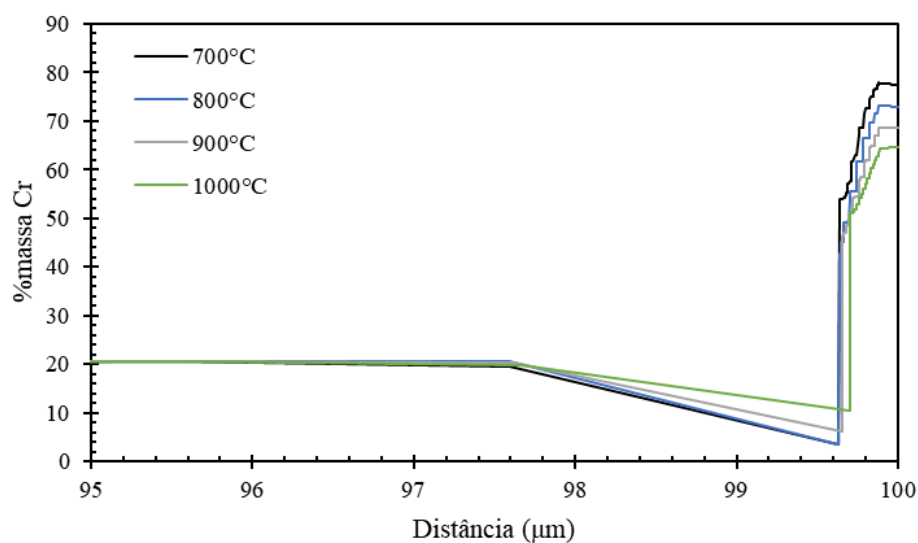
Figura 39 - Diagrama TTP para carbonetos  $M_{23}C_6$  da liga AISI 442



Fonte: Autora

Ao analisar o teor de cromo para a formação de 30% de carbonetos para a liga AISI 442 em diferentes temperaturas (Figura 40), observa-se novamente um indício que o volume de precipitado é menor em maiores temperaturas.

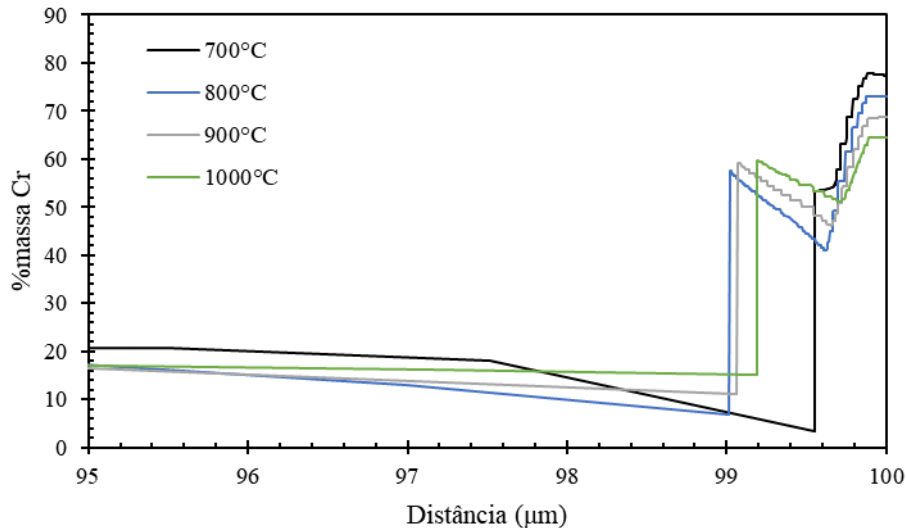
Figura 40 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de 30% de carbonetos para a liga AISI 442 em diferentes temperaturas



Fonte: Autora

Já ao visualizar a Figura 41 para 80% de formação de carbonetos, é perceptível a formação de carboneto  $M_{23}C_6$  com maior teor de ferro na célula computacional em relação a região de maior distância - mais rica em cromo - ao comparar as Figura 40 e Figura 41.

Figura 41 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de 80% de carbonetos para a liga AISI 442 em diferentes temperaturas

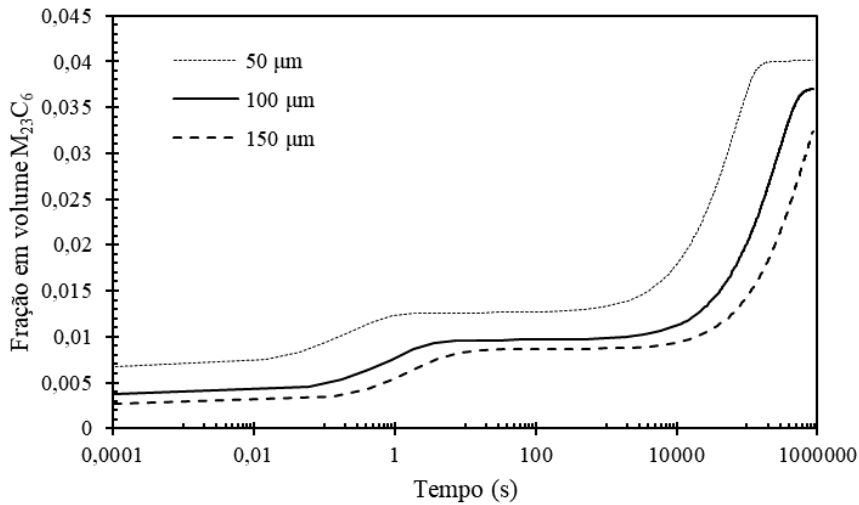


Fonte: Autora

Após obtenção do diagrama TTP para a célula computacional esférica de 100μm de raio e discussão de seus resultados, foram alterados alguns parâmetros de simulação para verificar se há influência nos resultados obtidos. Na Figura 42, por exemplo, estudou-se a variação da célula computacional, já que os trabalhos de Wessman (2019) e Schneider (2016) apontaram mudanças nos resultados ao variar tal parâmetro.

Assim como os demais autores, é nítida a diferença de fração volumétrica da fase formada para diferentes tamanhos de célula computacional. Para dimensões inferiores, a formação da fase tem cinética mais rápida. Isso comprova que este parâmetro deve ser calibrado ao realizar as simulações difusivas, já que os resultados são divergentes. Entretanto, vale ressaltar que o comportamento da curva sigmoidal é o mesmo para diferentes dimensões da célula computacional, alterando somente o comportamento cinético.

Figura 42 - Curva sigmoidal de formação de  $M_{23}C_6$  a  $700^{\circ}C$  para a liga AISI 442 com diferentes tamanhos de célula

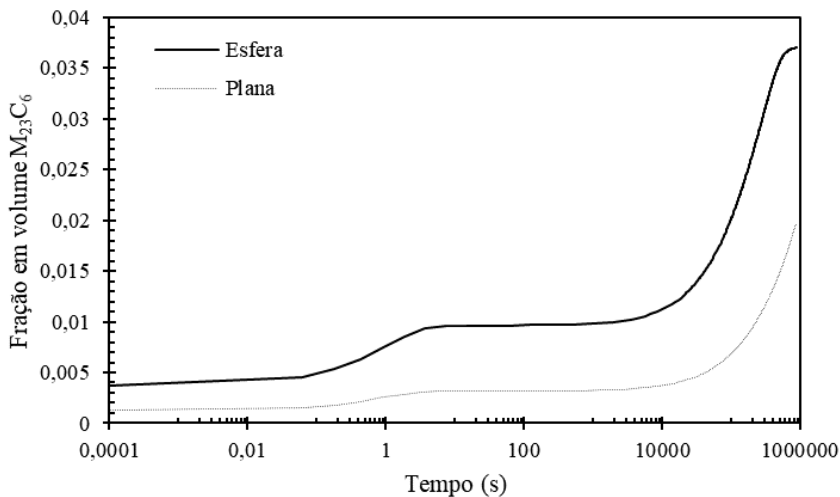


Fonte: Autora

A geometria estudada também foi alterada para melhor compreensão da simulação. A Figura 43 mostra a geometria de interface esférica e planar simulada para a temperatura de  $700^{\circ}C$  da liga AISI 442 no período de dez dias.

A geometria esférica apresentou cinética mais rápida, visto que após o período de 10 dias houve formação de aproximadamente 3,5% em volume da fase enquanto a geometria planar precipitou cerca de 2% em volume da fase.

Figura 43 - Curva sigmoidal de formação de  $M_{23}C_6$  a  $700^{\circ}C$  para a liga AISI 442 para diferentes geometrias



Fonte: Autora

Ademais, também houve alteração dos pontos dispostos na célula computacional. Todas as simulações aqui apresentadas foram realizadas com cinquenta pontos dispostos linearmente conforme se deu o comprimento da célula, mas condições com pontos dispostos geometricamente nas relações 1,03 e 1,05 também foram estudados e, para tais condições a simulação ficou bastante complexa, demorando muito tempo para retorno dos resultados. Nessa condição o tempo foi mais que 100% mais lento ao ser comparada com os pontos linearmente dispostos.

A Figura 45 mostra a curva sigmoideal de formação de carbonetos a 700°C para a liga AISI 442 para diversas disposições de pontos. Para compreensão disso, a Figura 44 mostra as diferentes relações geométricas, em que quanto maior a relação, maior a quantidade de pontos para uma mesma área próxima da formação da fase (lado esquerdo).

Figura 44 - Disposição geométrica com relação (a) 1 e (b) 1,05

(a)



(b)

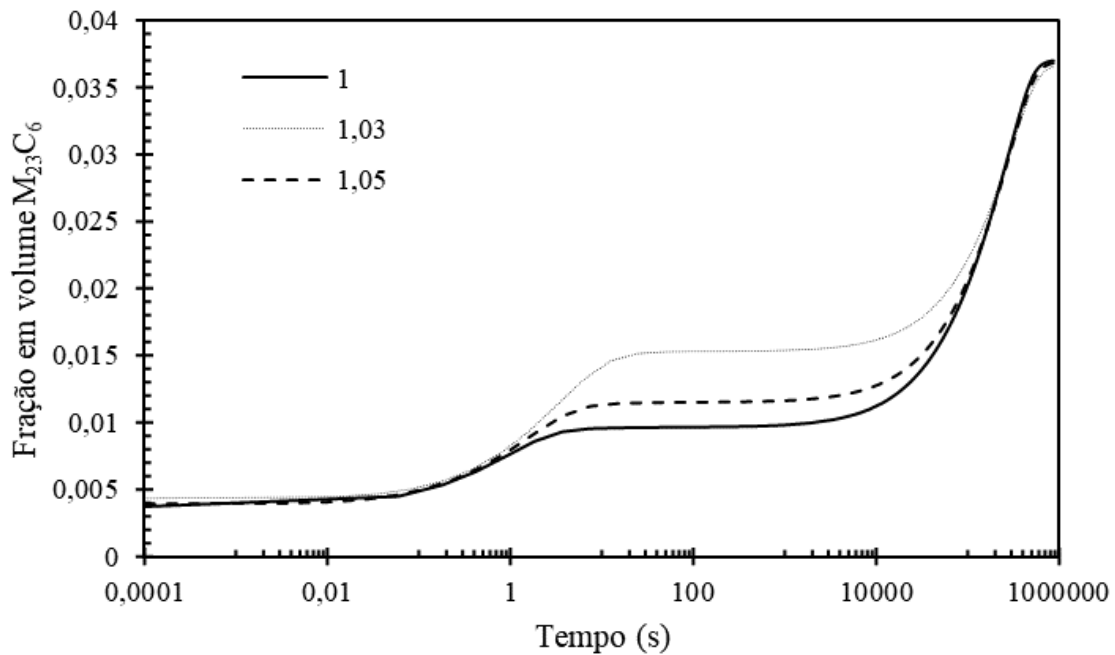


Fonte: Autora “adaptado de” Themo-Calc, 2021

É possível observar que os inícios e finais das curvas sigmoideais são bastante similares (Figura 45), mas por outro lado, de 1s até aproximadamente 20.000s a cinética de formação de da fase é mais rápida quanto maior a disposição de pontos na região de precipitação.



Figura 45 - Curva sigmoidal de formação de  $M_{23}C_6$  a  $700^{\circ}C$  para a liga AISI 442 para diferentes disposições de pontos



Fonte: Autora

Dessa maneira, diversos parâmetros de simulação devem ser estudados com o objetivo de ser adequar as condições reais apresentadas pela liga.

#### 4.2.1.2 Fase Sigma

As simulações difusivas foram realizadas para prever a cinética de formação de Sigma em tratamento isotérmico simulando a temperatura de utilização dos tubos no trocador de calor de maneira muito similar aos carbonetos (tópico anterior).

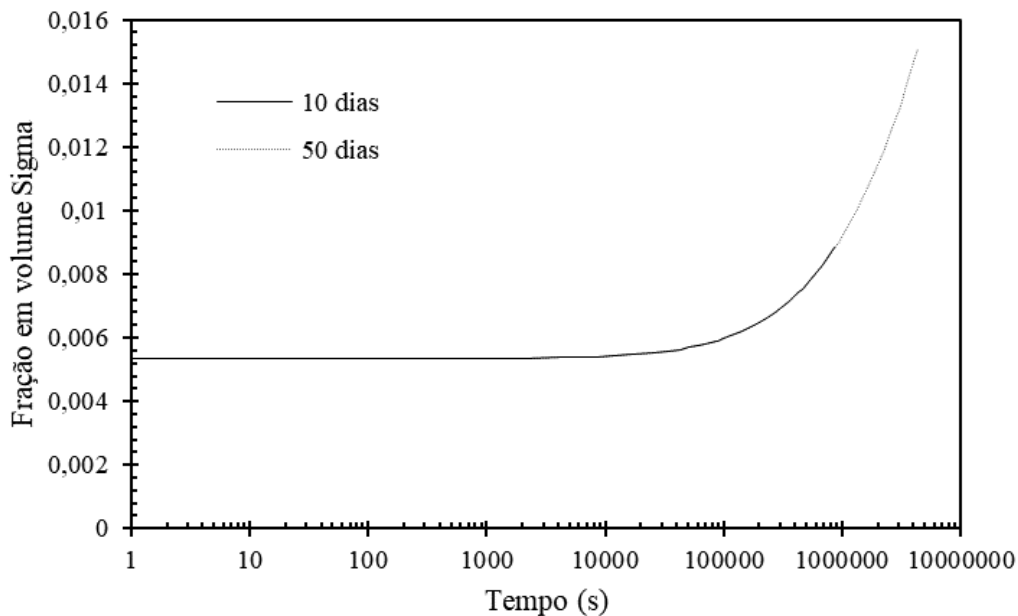
Nesta situação, as simulações são válidas para a condição solubilizada e tratada termicamente, como discutido no tópico de diagramas de equilíbrio. Para isso, a composição química da ferrita considerada foi a  $850^{\circ}C$  (Tabela 4) e as simulações foram realizadas em diferentes temperaturas (Tabela 7).

Utilizou-se a célula termodinâmica esférica de  $100\mu m$  com pontos lineares nas temperaturas de  $550^{\circ}C$ ,  $600^{\circ}C$  e  $650^{\circ}C$  com incrementos no tempo até que atingisse, no máximo, cinquenta dias. A temperatura mínima foi baseada na temperatura do equipamento, já a temperatura máxima diz respeito ao valor mais próximo de início de formação da fase, ou seja, temperatura que ainda seria possível simular a fração de Sigma.

A Figura 46 mostra a fração em volume de Sigma em função do tempo para a liga AISI 442 a 650°C com tempo de dez dias (864.000 segundos) e cinquenta dias (4.320.000 segundos). Observa-se também que após o tempo de 100.000 segundos a cinética de precipitação acontece mais rapidamente, como visto na inclinação da curva.

Entretanto, apesar do longo período analisado, a fração em volume de Sigma formada foi de aproximadamente 0,015 enquanto o Thermo-Calc® previa a formação de 0,08865 de fração de volume da fase, indicando que a cinética é mais lenta em comparação com a formação de carbonetos apresentada no tópico anterior para a mesma liga.

Figura 46 - Curva sigmoideal Sigma a 650°C para a liga AISI 442

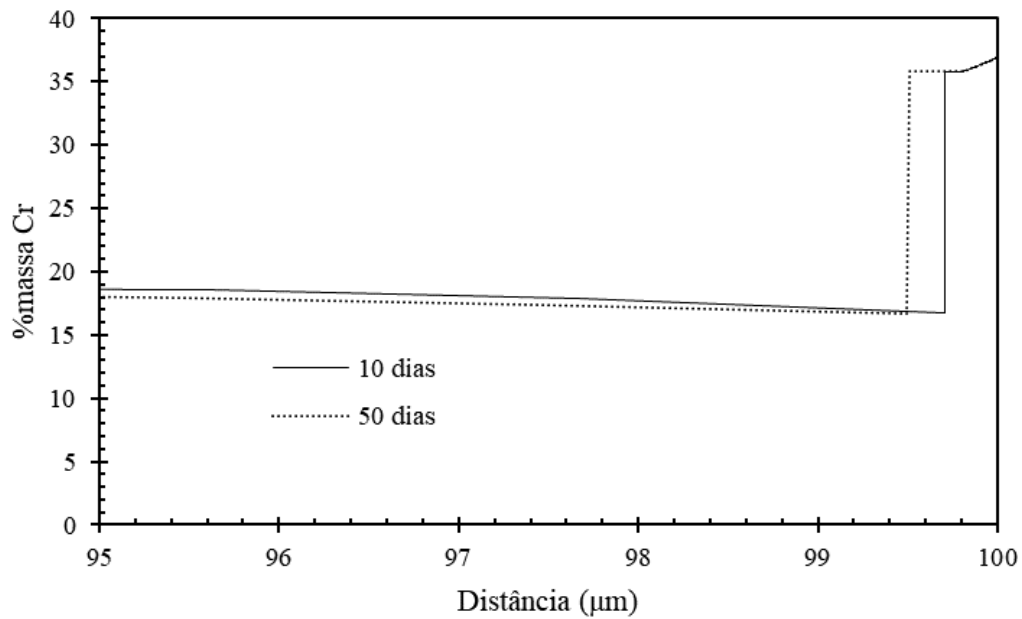


Fonte: Autora

Após a verificação da quantidade de Sigma em função do tempo, foram analisados os elementos químicos em função da distância da célula para os dois períodos estudados. A Figura 47 mostra a porcentagem em massa de cromo para 10 e 50 dias, em que a quantidade de cromo permanece constante nas regiões próximas ao centro (distâncias menores) e ao atingir a distância de aproximadamente 98 $\mu$ m sofre redução e posteriormente aumento significativo, indicando que houve formação da fase Sigma.

Comparando o resultado encontrado para 10 e 50 dias, ele é compatível com a cinética de precipitação em que o maior período permite maior formação da fase e, conseqüentemente, a distância de cromo na região relacionada a Sigma é maior.

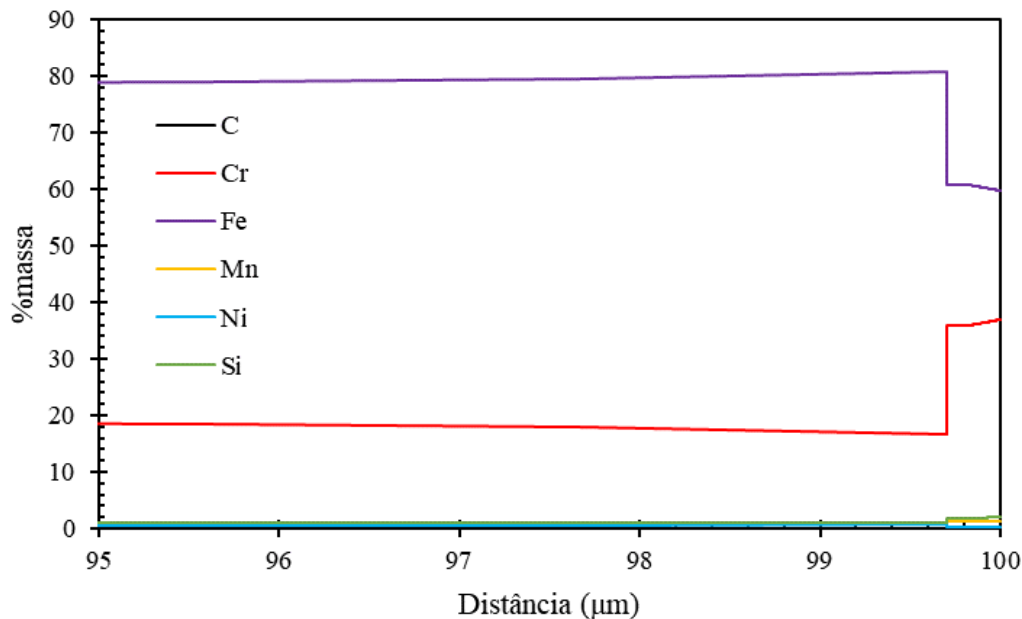
Figura 47 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de Sigma na liga AISI 442 a 650°C



Fonte: Autora

Além disso, também foram analisados os demais elementos químicos em função da distância para a temperatura de 650°C no tempo de 10 dias de simulação (Figura 48). Neste cenário é possível perceber o comportamento do cromo e do ferro, em que na região de formação de Sigma há diminuição da quantidade de ferro e aumento do cromo, compatível com a literatura apresentada ao citar a fase sendo rica em cromo.

Figura 48 - Teor dos elementos químicos na célula computacional em função da distância a 650°C para a liga AISI 442 na formação de Sigma



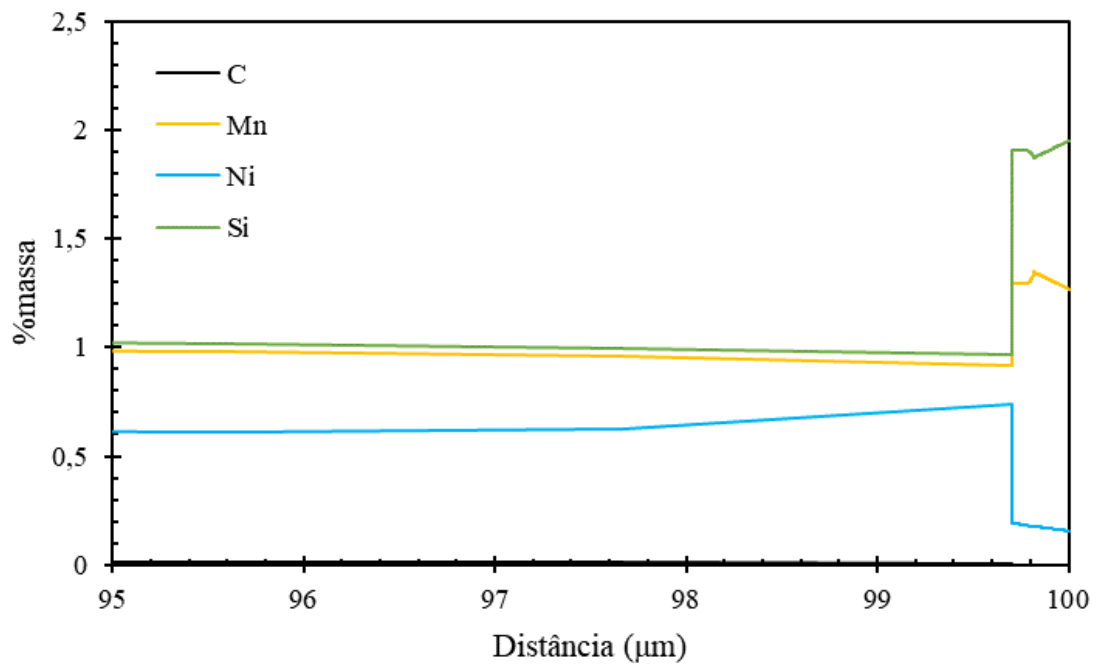
Fonte: Autora

Com o intuito de observar melhor os demais elementos que possuem menor porcentagem na composição, a Figura 49 revela a mesma informação, mas para os elementos químicos em menor quantidade. Observa-se que o carbono já apresentava baixo teor em relação a composição química da liga para distâncias próximas ao centro da célula visto que foi utilizado para a formação de carbonetos, mas se anulou na região de formação de Sigma, resultado esperado já que o elemento é insolúvel na fase.

Analisando o silício é notório seu aumento na região de Sigma, também esperado posto que é ferritizante, promovendo a formação da fase. Já ao considerar o teor de níquel, é perceptível uma redução e tal fato é explicado pois o elemento é austenitizante.

Ao observar o manganês percebe-se o aumento em sua porcentagem, revelando a compatibilidade do *software* com as hipóteses Guilherme e De Oliveira (2012) e Gilman (1951) que acreditam no elemento favorecendo a formação da fase Sigma, ao contrário de Ferreira (2009) que relata o manganês como não estabilizador da fase Sigma.

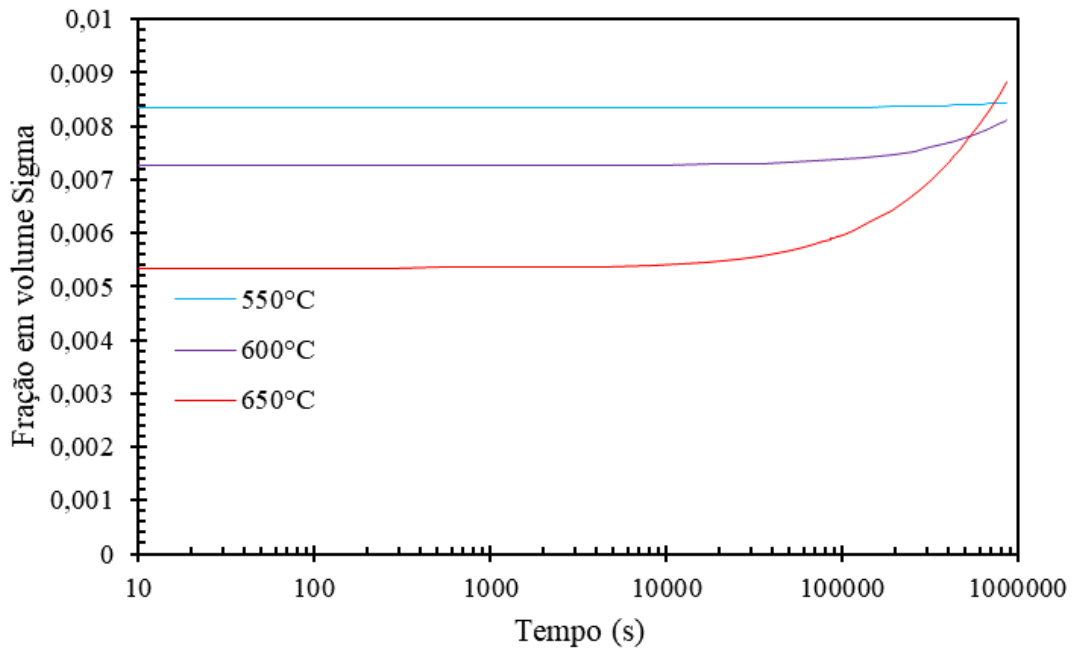
Figura 49 - Teor dos elementos químicos em menor quantidade na célula computacional em função da distância a 650°C para a liga AISI 442 na formação de Sigma



Fonte: Autora

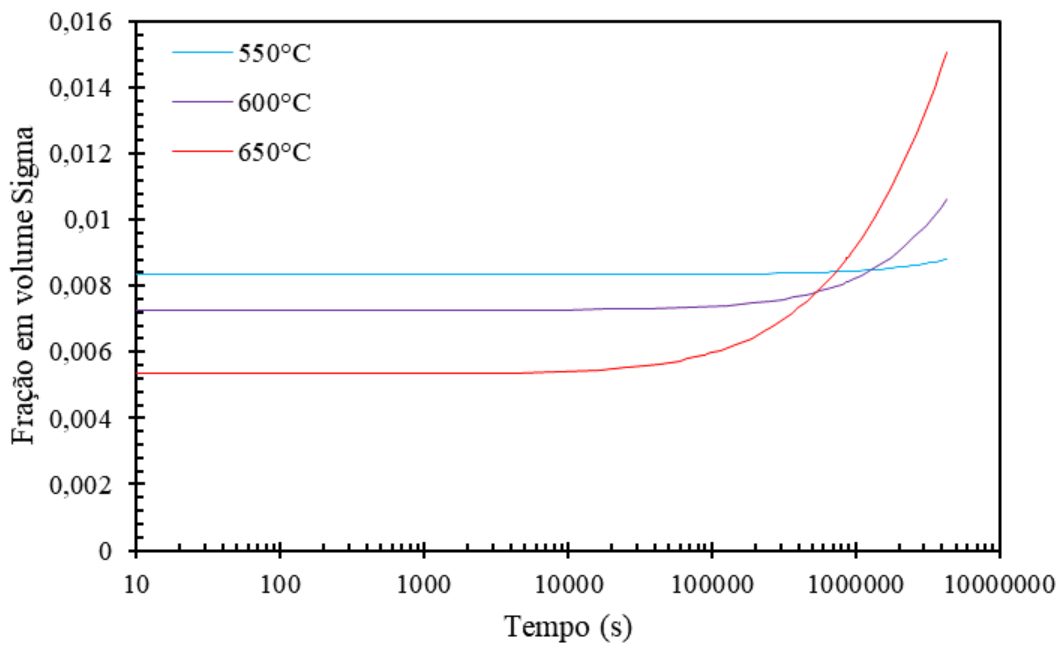
Posteriormente, de forma análoga a temperatura de 650°C, as simulações foram realizadas para 600°C e 550°C nos períodos de 10 e 50 dias. A Figura 50 mostra a simulação para 10 dias de simulação enquanto a Figura 51 mostra o resultado com 50 dias de simulação.

Figura 50 - Curva sigmoidal de Sigma em diferentes temperaturas para a liga AISI 442 com tempo máximo de 10 dias



Fonte: Autora

Figura 51 - Curva sigmoidal de Sigma em diferentes temperaturas para a liga AISI 442 com tempo máximo de 50 dias



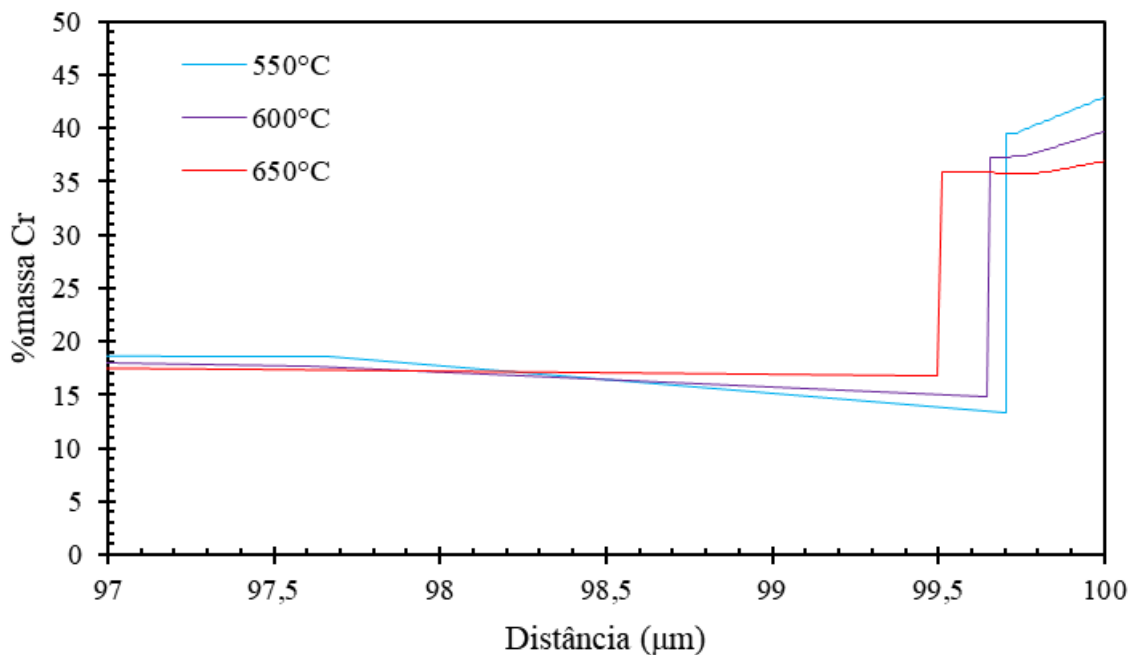
Fonte: Autora

Analisando as temperaturas simuladas, tem-se que mesmo para cinquenta dias de simulação não se obteve a formação total de Sigma prevista, pois as curvas não atingiram o platô de fração em volume. Além disso, quanto menor a temperatura estudada, menor a cinética de formação.

Outra observação é devido a menores temperaturas tenderem maior fração em volume da fase (Figura 19), mas ao simular a cinética em um mesmo intervalo de tempo, até mesmo a quantidade de fase formada é inferior ao comparar com temperaturas mais elevadas.

A Figura 52 revela a porcentagem em massa de cromo em função da distância para as simulações de 50 dias e se mostra coerente com a fração em volume em função do tempo. Para 650°C, por exemplo, a região de Sigma é maior ao ser comparada com as demais temperaturas pois a precipitação de fase também foi maior no mesmo período analisado.

Figura 52 - Teor de cromo em função da distância em diferentes temperaturas para a formação de Sigma na liga AISI 442 após 50 dias de tratamento

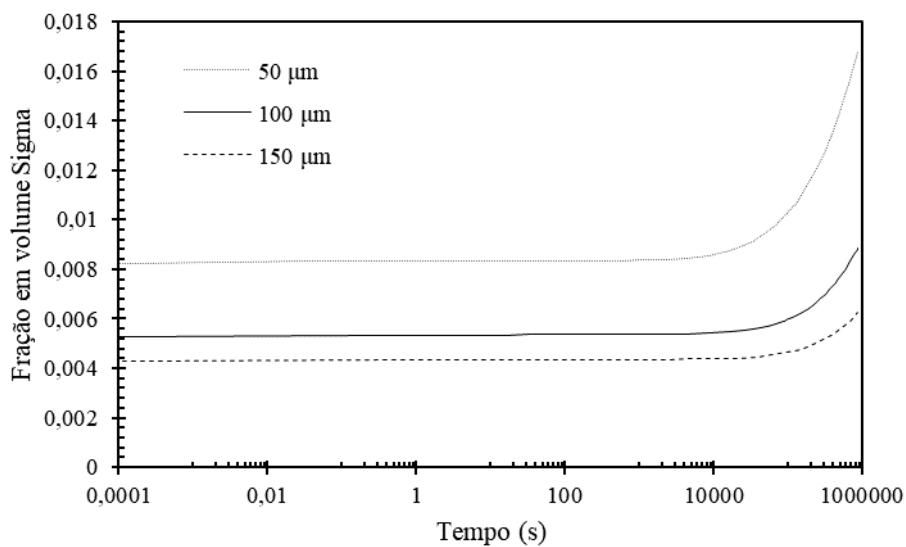


Fonte: Autora

Após obtenção das curvas de precipitação de Sigma para a célula computacional esférica de 100μm de raio e discussão de seus resultados, estudou-se a variação da célula computacional, já que os trabalhos de Wessman (2019) e Schneider (2016) apontaram mudanças nos resultados ao variar tal parâmetro.

Os resultados são mostrados na Figura 53 para a simulação a 650°C com período máximo de dez dias e são similares ao encontrado na formação de carbonetos para a mesma liga. Conforme há diminuição do tamanho da célula computacional, maior a cinética de formação da fase com o comportamento da curva sendo mantido independentemente do tamanho de célula termodinâmica. Isso indica novamente a necessidade de calibração do *software* para a realização das simulações posto que os resultados não convergem.

Figura 53 - Curva sigmoidal de formação de Sigma a 650°C para a liga AISI 442 com diferentes tamanhos de célula

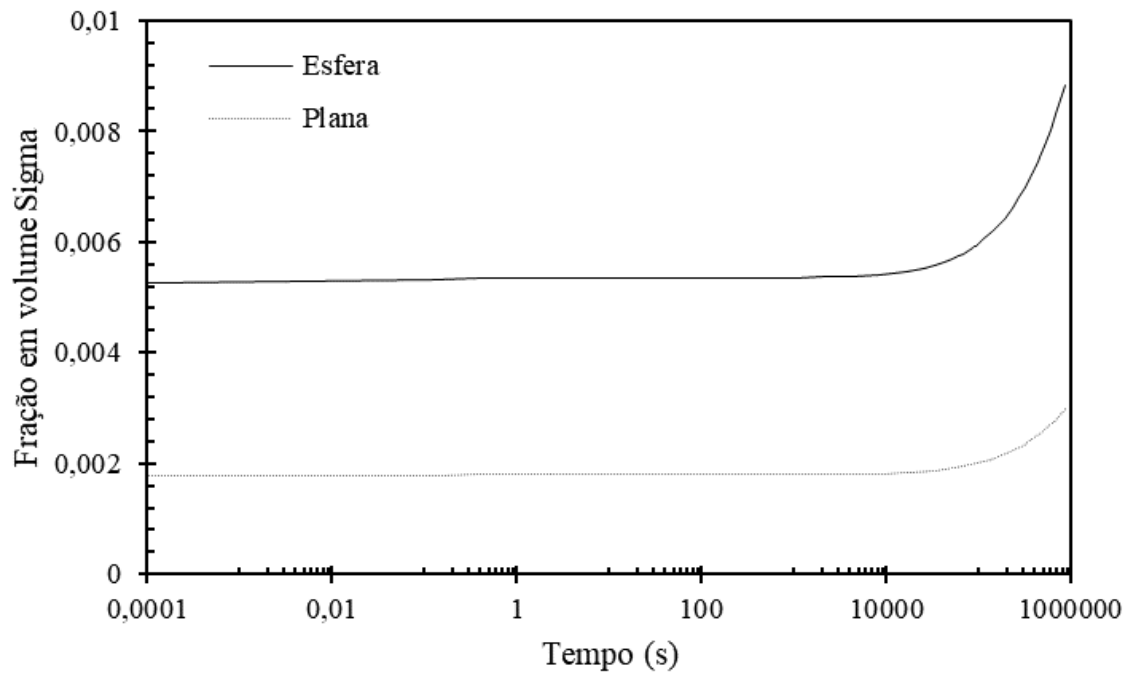


Fonte: Autora

Além da alteração do tamanho da célula computacional, também foram estudadas diferentes geometrias de interface de célula (Figura 54): esférica e planar. Assim como encontrado para a formação de carbonetos, é notória a diferença de fração volumétrica da fase formada para diferentes geometrias de célula computacional, sendo considerado outro parâmetro de simulação que necessita de calibração para a realização das simulações. Entretanto, cabe ressaltar que diferentemente da simulação de carbonetos, a mudança da interface da célula não apresentou mudanças comportamentais até a quantidade de dias simulada.



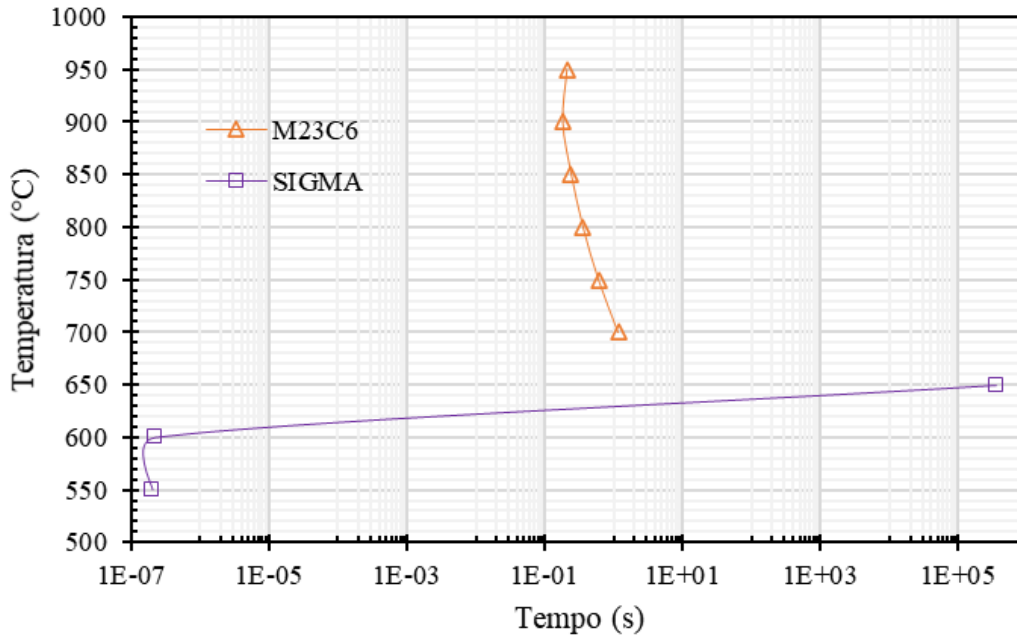
Figura 54 - Curva sigmoidal de formação de Sigma a 650°C para a liga AISI 442 para diferentes geometrias



Fonte: Autora

Ao realizar as simulações de formação de carbonetos  $M_{23}C_6$  e fase Sigma para a liga AISI 442 para comparar a cinética, obteve-se o TTP para o início de formação das fases considerando 0,007 em fração volumétrica formada em diferentes tempos (Figura 55).

Figura 55 - Diagrama TTP de início de formação de fases para a liga AISI 442



Fonte: Autora

O TTP revela que ao considerar o início de formação de fase, a Sigma apresenta maior velocidade de formação para temperaturas inferiores a 600°C, mas para temperatura superior os carbonetos possuem cinética mais rápida. No entanto, como não foi atingido o final da curva sigmoideal para a fase Sigma, não se pode afirmar que tal comportamento é mantido para maiores porcentagens formadas.

Além disso, as duas fases apresentaram comportamento similar ao alterar parâmetros de tamanho da célula computacional, bem como sua geometria.

#### 4.2.2 AISI 405

A liga AISI 405 foi estudada conforme sua cinética de precipitação considerando o material solubilizado e TT, sendo a primeira abordando a formação de carbonetos e Sigma e a segunda somente a formação de Sigma, como explicado no tópico de diagramas de equilíbrio.

Entretanto, como pode ser observado na Tabela 7, apenas a temperatura de 550°C pode ser simulada dentro da faixa estipulada. Isso acontece, pois a formação de Sigma no material se dá em temperaturas mais amenas em relação as demais ligas e a 550°C há baixo teor de fase formada (Figura 30). Além disso, a cinética é lenta em baixas temperaturas. Dessa maneira, a simulação desta fase apresentou erros ao ser simulada (Tabela 8) e não será aqui explorada, não

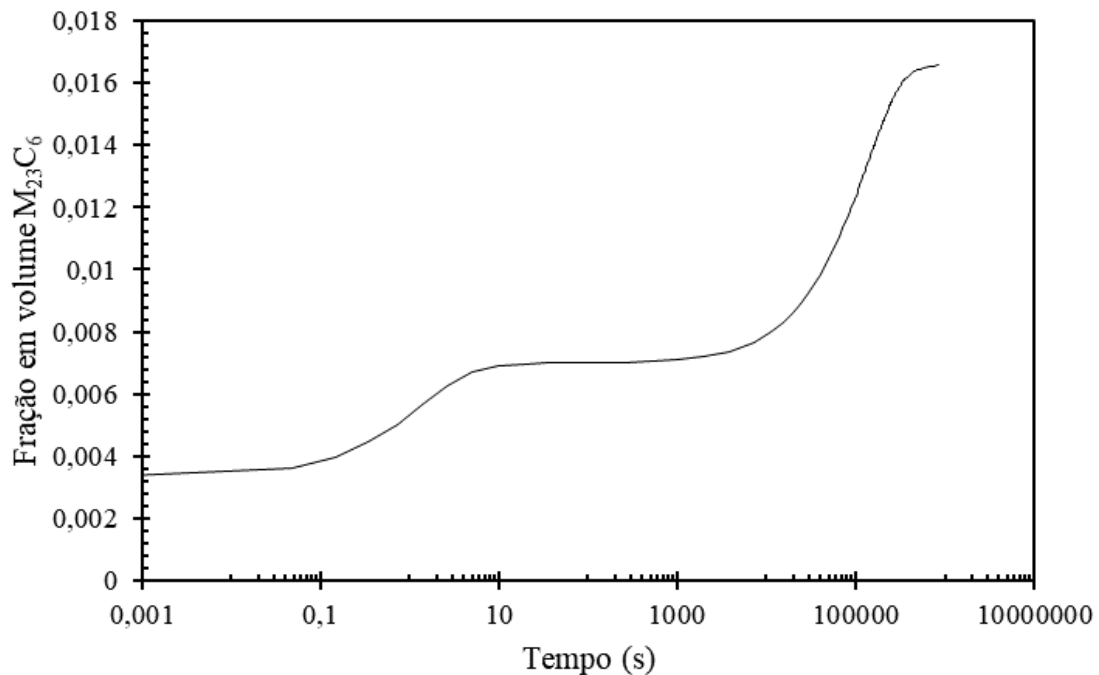
sendo possível coletar os dados na condição TT e apenas parcialmente (carbonetos) para o material solubilizado.

#### 4.2.2.1 Carbonetos $M_{23}C_6$

As simulações difusivas para a liga AISI 405 foram realizadas no DICTRA<sup>®</sup> para prever a cinética de formação de  $M_{23}C_6$  em tratamento isotérmico simulando a temperatura de utilização dos tubos. Utilizou-se a célula termodinâmica esférica de 100 $\mu$ m com pontos lineares para a execução da simulação. Para ajuste do tratamento isotérmico, inicialmente foi simulada a temperatura de 700°C com incrementos no tempo até que atingisse, no máximo, dez dias visto que a simulação é complexa e tempos superiores causam erros na simulação.

A Figura 56 mostra a curva sigmoidal obtida para a liga AISI 405 a 700°C com tempo de dez dias (864.000 segundos) após finalizar a precipitação em aproximadamente 1,6% em volume de carbonetos. Observa-se também que após o tempo de 10.000 segundos a cinética de precipitação acontece mais rapidamente, como visto na inclinação da curva. O fato também foi notório na análise para a liga AISI 442 na simulação do precipitado  $M_{23}C_6$ .

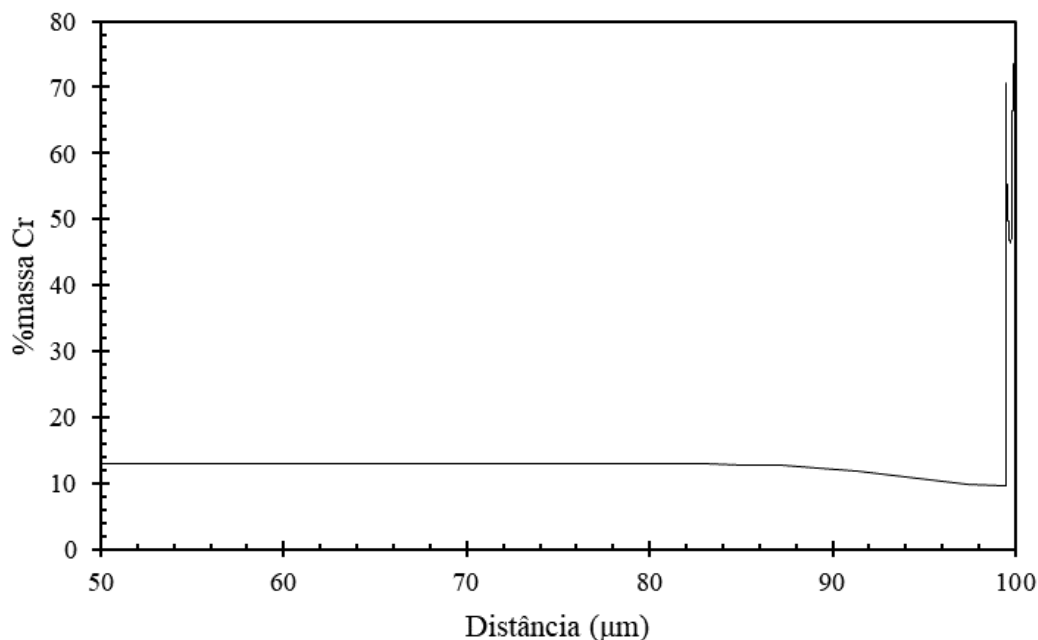
Figura 56 - Curva sigmoidal de  $M_{23}C_6$  a 700°C para a liga AISI 405



Fonte: Autora

Após a simulação da curva sigmoidal foi estudado o comportamento do teor de cromo na célula computacional na mesma temperatura e tempo máximo (10 dias) para verificação da formação dos carbonetos de acordo com este elemento. A Figura 57 mostra a porcentagem em massa de cromo praticamente estável para distâncias menores (centro da célula) e, conforme se aproxima da borda, o valor diminui, mostrando a possibilidade do fenômeno de sensitização devido a presença dos carbonetos conforme reportado na literatura. Já ao atingir a região do precipitado, o teor de cromo se eleva significativamente com a hipótese que o carboneto  $M_{23}C_6$  pode ser relacionado aos carbonetos de cromo.

Figura 57 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de  $M_{23}C_6$  na liga AISI 405 a  $700^{\circ}C$

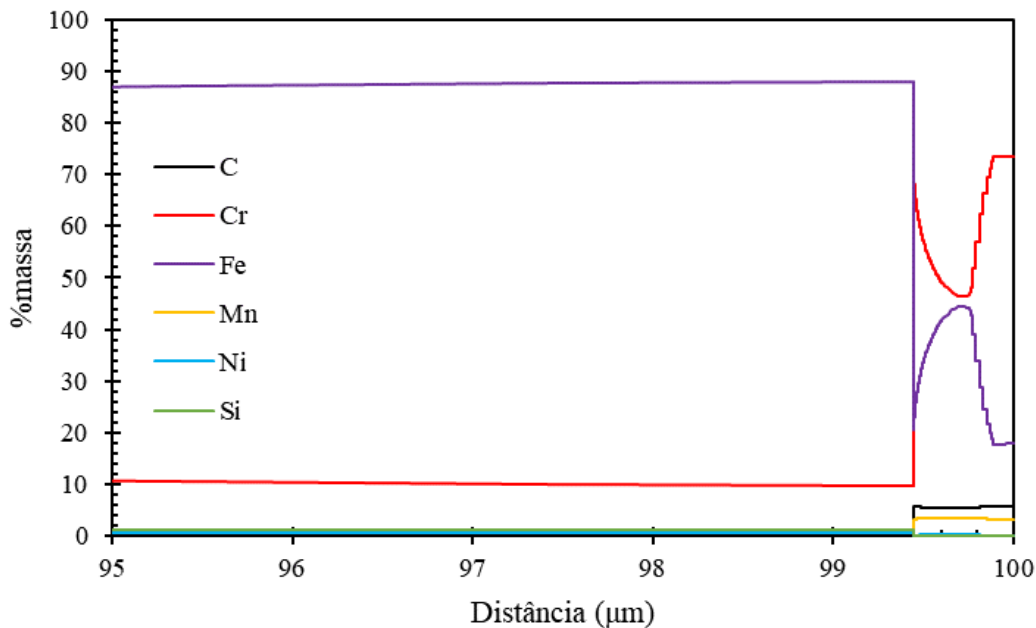


Fonte: Autora

Com o intuito de verificar a região mais próxima da formação de carbonetos e demais elementos químicos, plotou-se na Figura 58 a porcentagem em massa em função da distância para todos os componentes do material.

As discussões feitas para os carbonetos formados na liga AISI 442 também se tornam válidas para este caso pois a região central do carboneto apresenta diminuição da quantidade de cromo, sendo possível que a fase encontrada pelo *software* é a formação de carbonetos do tipo  $Cr_xFe_yC_6$  em que a somatória dos índices  $x$  e  $y$  é igual a 23, sendo a quantidade de cromo superior em comparação com o ferro.

Figura 58 - Teor dos elementos químicos na célula computacional em função da distância a 700°C para a liga AISI 405 na formação de  $M_{23}C_6$



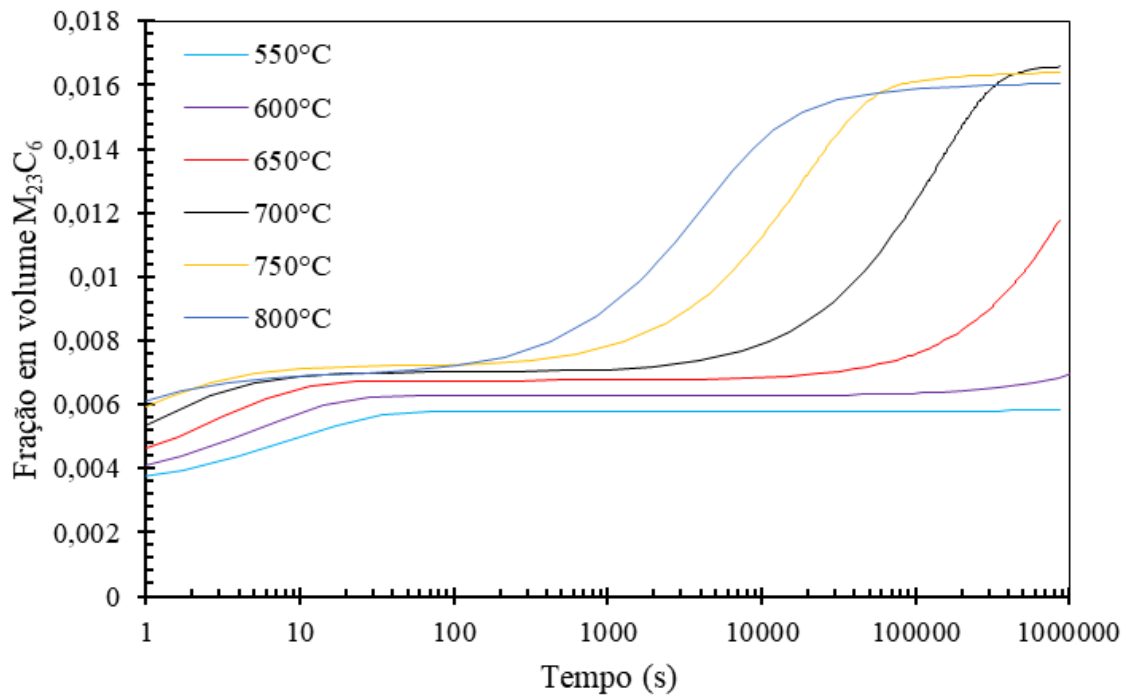
Fonte: Autora

Posteriormente demais simulações foram realizadas em temperaturas de 550°C até 800°C a cada 50°C para estudo da cinética de precipitação dos carbonetos. A temperatura de 850°C, também permitida segundo a Tabela 7, apresentou erros ao ser simulada por ser muito próximo da temperatura de dissolução da fase. Assim, a Figura 59 exhibe as curvas sigmoidais possíveis de serem obtidas nesta condição.

Em temperaturas a partir de 700°C é possível notar que o período máximo de simulação contemplou o final da precipitação da fase, enquanto para temperaturas mais baixas não foi possível atingir o platô de formação dos carbonetos. Isso indica que temperaturas mais altas possuem maior cinética de precipitação pois a energia disponível no sistema é maior. Em 550°C, por exemplo, a curva tem o comportamento praticamente linear na horizontal, revelando a cinética mais lenta ao ser comparada com 750°C que em aproximadamente 100.000 segundos já havia precipitado todo carboneto.

Apesar de complicações com o DICTRA® para tempos de simulação superiores a 10 dias, foi possível o estudo da temperatura de 650°C até 30 dias de tratamento – tempos superiores não tiveram êxito na simulação- e mesmo nessa condição a curva sigmoidal ainda não atingiu o platô da precipitação da fase.

Figura 59 - Curva sigmoidal de  $M_{23}C_6$  em diferentes temperaturas para a liga AISI 405 com tempo máximo de 10 dias

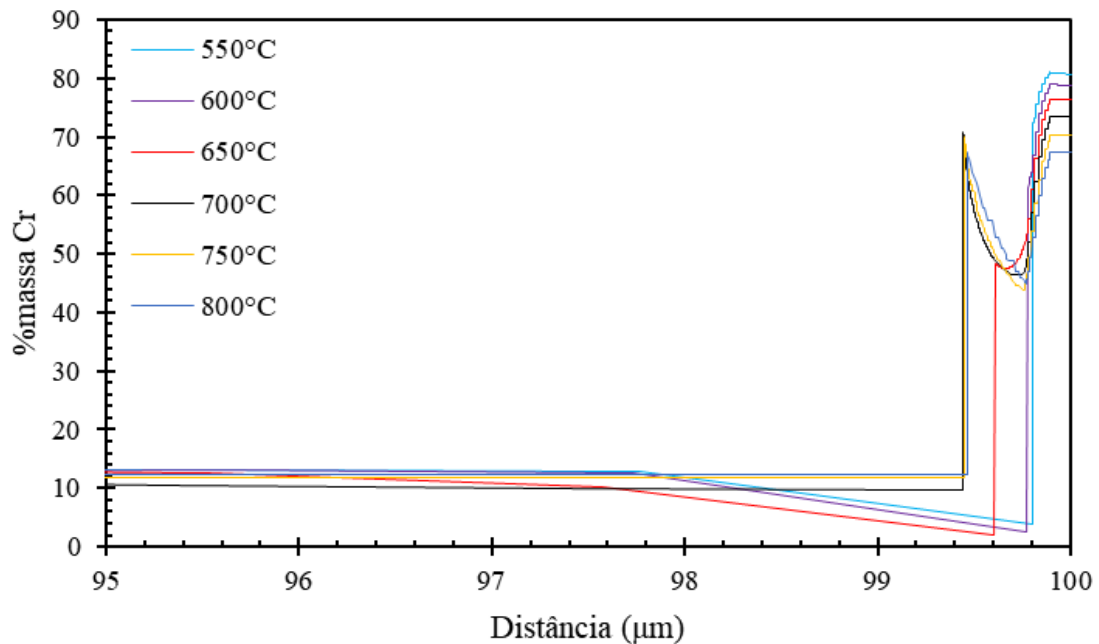


Fonte: Autora

Também foi analisado o perfil de cromo na célula computacional para as diversas temperaturas simuladas (Figura 60) e o comportamento foi muito similar. A diferença mais nítida entre as curvas se dá com a porcentagem em massa de cromo ao redor do carboneto formado, onde temperaturas amenas provavelmente levarão a maior tendência a oxidação por apresentarem teor de cromo ao redor do carboneto inferior quando comparado com temperaturas mais altas, reduzindo a capacidade do material em formar a camada de óxido de cromo protetiva.

Além desse fato, menores temperaturas também possuem região menor de carbonetos formados, isso pois sua cinética de precipitação foi mais lenta em relação a temperaturas mais elevadas.

Figura 60 - Teor de cromo em função da distância em diferentes temperaturas para a formação de  $M_{23}C_6$  na liga AISI 405 após 10 dias de tratamento.



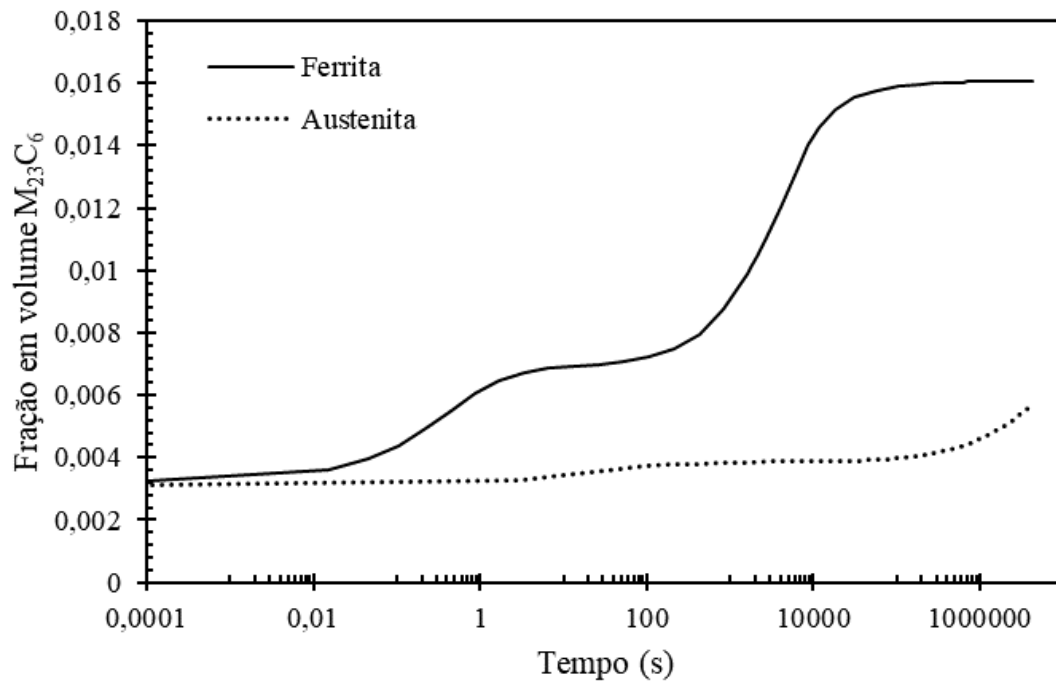
Fonte: Autora

Ao analisar o diagrama de equilíbrio da liga (Figura 24), tem-se outra particularidade. Em temperaturas até 750°C a matriz é exclusivamente formada por ferrita, mas ao realizar simulações em 800°C, por exemplo, o material apresenta ferrita e austenita além do carboneto do tipo  $M_{23}C_6$ .

Na Figura 59 considerou-se a célula computacional formada por ferrita e o *software* decidia sobre a precipitação do carboneto. Contudo, foi estudada também a precipitação da fase a partir da austenita. A Figura 61 mostra o comportamento de formação da fase para as diferentes matrizes.

Enquanto na ferrita há obtenção da curva sigmoideal completa de formação dos carbonetos, para a austenita a cinética se mostrou bastante lenta e não foi atingido o final da precipitação da fase. A possível explicação para a cinética mais lenta na austenita é que por apresentar maior fator de empacotamento (CFC – 0,74) em relação a ferrita (CCC – 0,68), gerando coeficientes de difusão inferiores para os elementos substitucionais, levando tempo maior para formação dos precipitados.

Figura 61 - Curva sigmoidal de  $M_{23}C_6$  a  $800^{\circ}C$  com matrizes distintas para a liga AISI 405 com tempo máximo de 10 dias

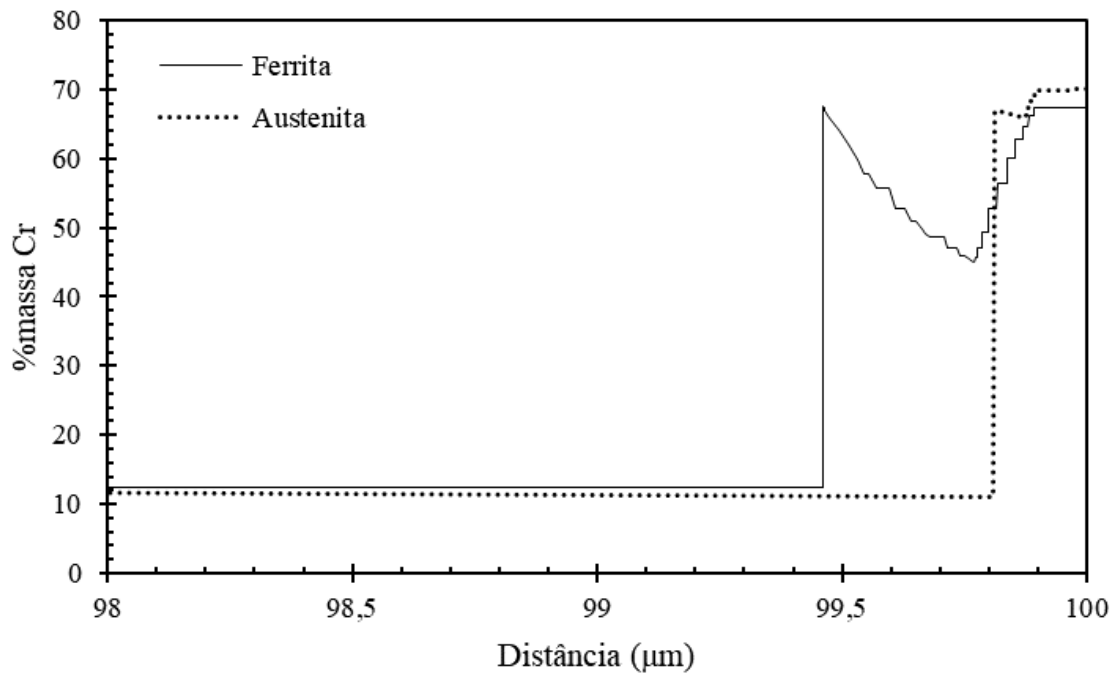


Fonte: Autora

A distribuição de cromo em função da distância também foi verificada para as duas situações relatadas (Figura 62) e se deu de acordo com as curvas de precipitação, em que a ferrita foi capaz de formar maior fração em volume de carbonetos ao comparar com a austenita. Todavia, a diferença não foi expressiva se considerar o tamanho total da célula computacional de  $100 \mu m$ , já que a formação dos carbonetos para ambas as matrizes se deu em menos de  $0,6 \mu m$ .



Figura 62 - Teor de cromo em função da distância a 800°C com matriz distintas para a formação de  $M_{23}C_6$  na liga AISI 405 após 10 dias de tratamento

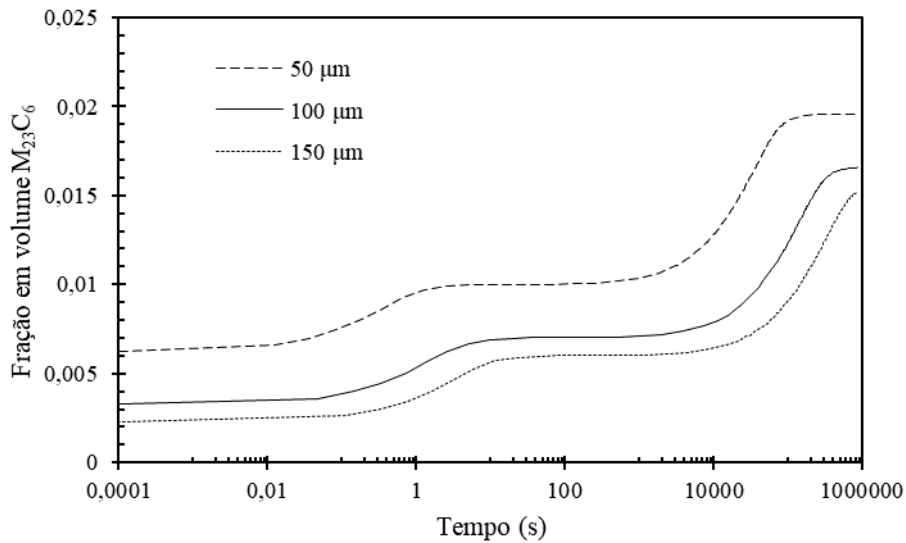


Fonte: Autora

Após as simulações de previsão da fase conforme o modelo inicialmente proposto, estudou-se também a variação dos parâmetros de simulação para verificar se o comportamento do material foi compatível com os demais aços inoxidáveis analisados no trabalho e se a variação acontece como reportado por Wessman (2019) e Schneider (2016).

Na Figura 63 apresenta-se o resultado da variação do tamanho da célula computacional para a formação de  $M_{23}C_6$  a 700°C para a liga AISI 405. A simulação foi bastante compatível com os demais materiais estudados com o menor tamanho de célula proporcionando maior cinética, mas mantendo o comportamento entre as condições avaliadas. Isso revela novamente a necessidade de calibração do *software* para a realização das simulações difusivas.

Figura 63 - Curva sigmoidal de formação de  $M_{23}C_6$  a  $700^\circ\text{C}$  para a liga AISI 405 com diferentes tamanhos de célula



Fonte: Autora

Vale notar que houve tentativa de simulação para o modelo com variação na geometria da interface da célula computacional, mas o programa não permitiu que a simulação fosse concluída apresentando diversos erros.

A formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  para o AISI 405 foi avaliada e se mostrou com alta cinética para temperaturas elevadas, comportamento muito similar as demais simulações realizadas neste trabalho.

### 4.2.3 AISI 446

A liga AISI 446 foi estudada conforme sua cinética de precipitação considerando somente o material TT, já que a faixa de solubilização é pequena, como explicado no tópico de diagramas de equilíbrio. Dessa maneira, como os carbonetos e nitretos já estão formados na temperatura de tratamento térmico, será estudada apenas a formação de Sigma no material.

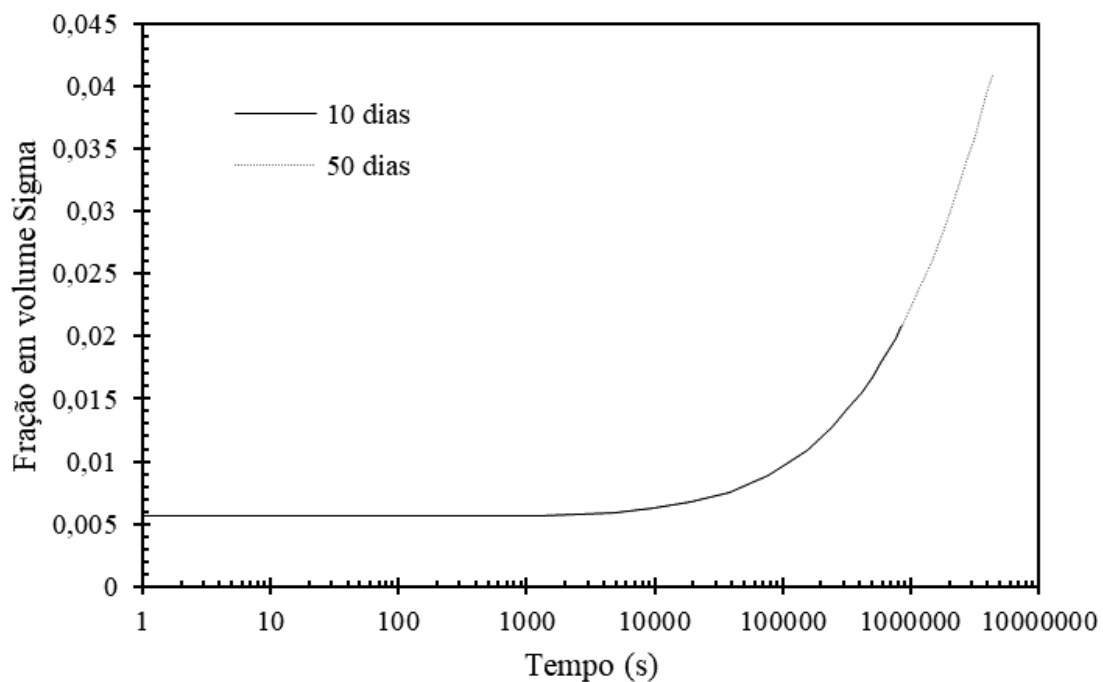
#### 4.2.3.1 Fase Sigma

As simulações difusivas foram realizadas para prever a cinética de formação de Sigma na liga AISI 446 em tratamento isotérmico simulando a temperatura de utilização dos tubos no trocador de calor. Para que isso fosse possível, a célula termodinâmica esférica de  $100\mu\text{m}$  com

pontos lineares nas temperaturas de 550°C a 700°C foram simuladas até que atingisse tempo máximo de cinquenta dias.

A Figura 64 mostra a fração em volume de Sigma em função do tempo para a liga AISI 446 a 700°C com tempo de dez dias (864.000 segundos) e cinquenta dias (4.320.000 segundos). Observa-se também que após o tempo de 100.000 segundos a cinética de precipitação acontece mais rapidamente, como visto na inclinação da curva e de maneira muito parecida com as simulações anteriores feitas para as demais ligas apresentadas.

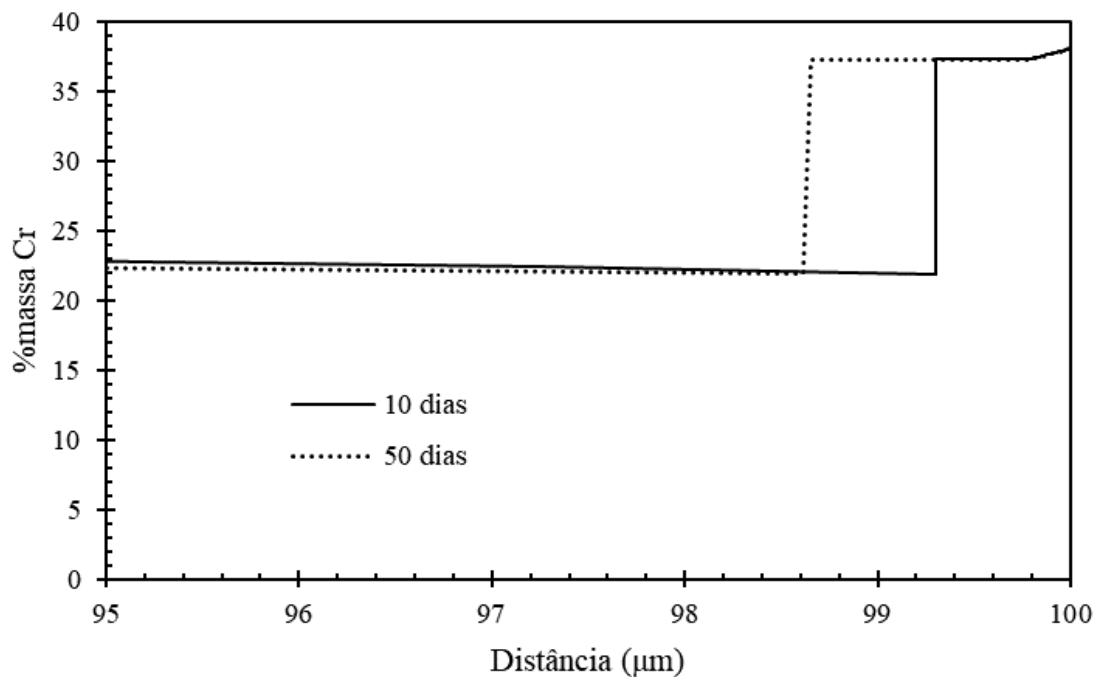
Figura 64 - Curva sigmoidal de Sigma a 700°C para a liga AISI 446



Fonte: Autora

Da mesma forma que as outras fases formadas nas ligas já estudadas, foi obtida a distribuição de cromo na célula computacional, e o resultado pode ser visto na Figura 65. O perfil de cromo se mostrou bastante compatível com a cinética apresentada, maior tempo de exposição permitiu maior fração de fase Sigma e, conseqüentemente, maior formação na célula. Para o período de dez dias formou-se cerca de 0,5 micra de fase Sigma e para 50 dias a precipitação foi aproximadamente um micron a mais.

Figura 65 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de Sigma na liga AISI 446 a 700°C

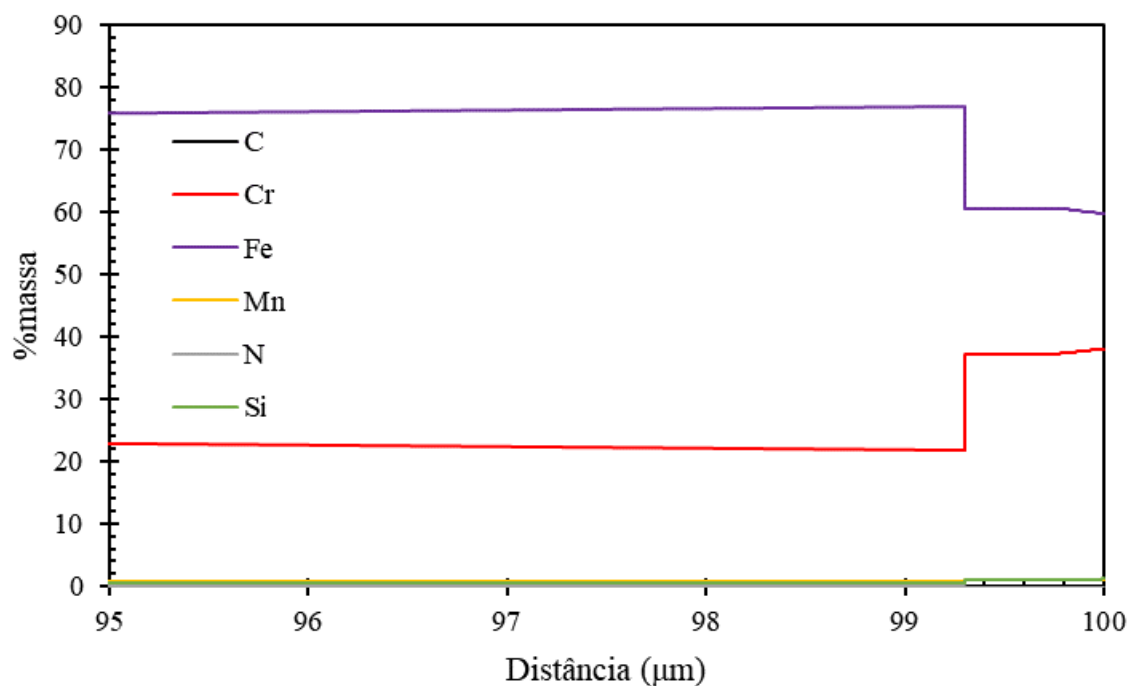


Fonte: Autora

Além do cromo, também foram traçados os outros elementos químicos que fazem parte da composição do material para verificação do seu comportamento e aderência com a literatura apresentada. A Figura 66 mostra o enfoque no cromo e ferro enquanto a Figura 67 mostra os elementos em menor teor em massa, como é o caso do carbono, manganês, silício e nitrogênio.

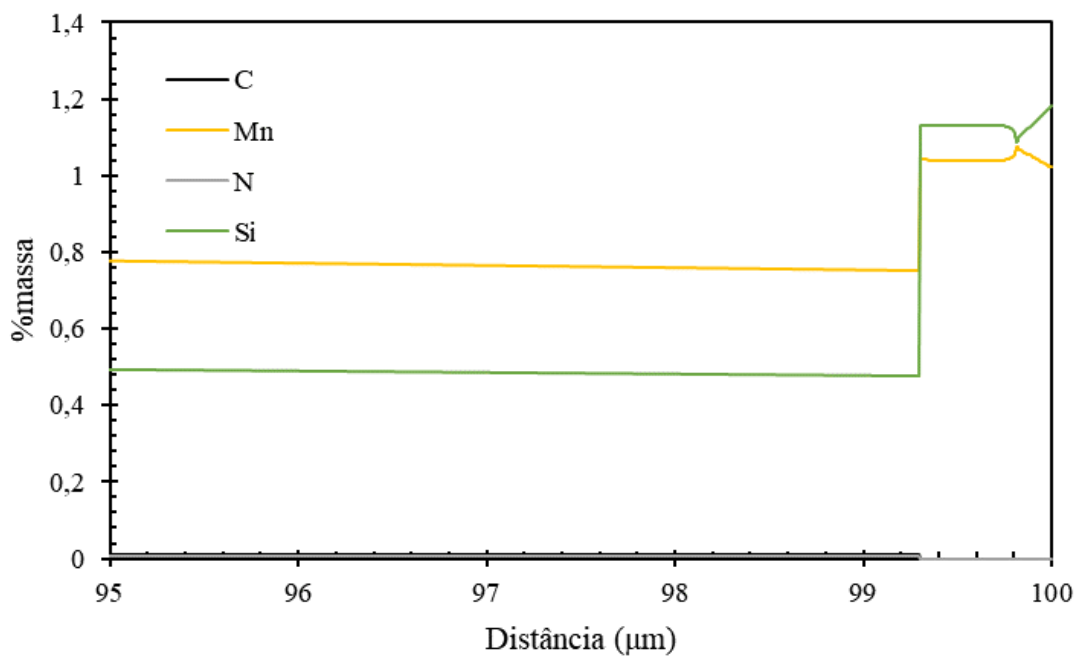
A diminuição da quantidade de ferro e aumento do cromo é plausível e explicada pela teoria, já que a fase Sigma é rica em cromo, então nesta região há aumento deste elemento. Ao observar o carbono e o nitrogênio, são elementos insolúveis em Sigma e apesar de estarem em baixa quantidade durante a extensão da célula devido ao consumo para formação dos carbonetos e nitretos, na região de precipitação da fase reduzem ainda mais. Já o silício aumenta consideravelmente pois o elemento é ferritizante, colaborando para a formação da fase. Ao analisar o manganês, o *software* considerou que o elemento ajuda na formação da fase Sigma, assim como foi notado na liga AISI 442.

Figura 66 - Teor dos elementos químicos na célula computacional em função da distância a 700°C para a liga AISI 446 na formação de Sigma



Fonte: Autora

Figura 67 - Teor dos elementos químicos em menor quantidade na célula computacional em função da distância a 700°C para a liga AISI 446 na formação de Sigma



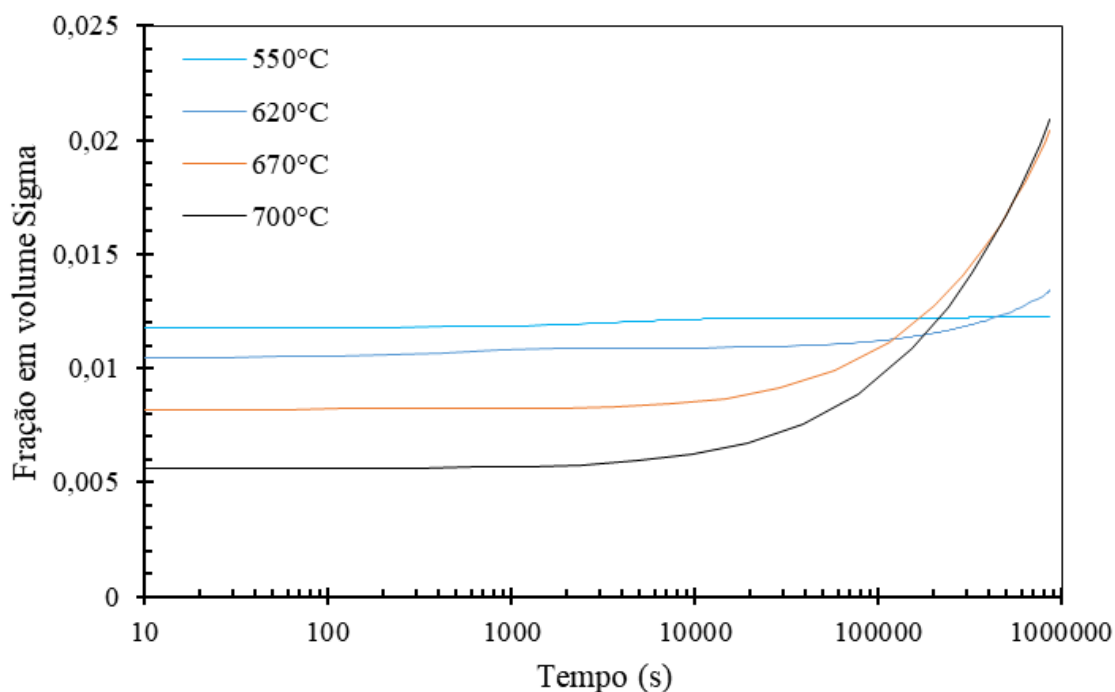
Fonte: Autora

Após as simulações iniciais na temperatura de 700°C, demais temperaturas foram simuladas com o intuito de mapear como se dá a cinética de formação de Sigma para a AISI 446. A Figura 68 tem as curvas sigmoidais para o período de dez dias enquanto a Figura 69 mostram o resultado para cinquenta dias de tratamento.

A cinética de formação de fase Sigma se mostrou muito lenta para a liga AISI 446, o que é benéfico para a aplicação nos tubos dos trocadores de calor. Para a temperatura de 700°C, por exemplo, o Thermo-Calc® apontava a formação de fração em volume de Sigma em 0,10526 e no período de cinquenta dias foi possível formar aproximadamente 0,04 em fração em volume, sendo que esta temperatura apresentou a cinética mais rápida em relação as demais.

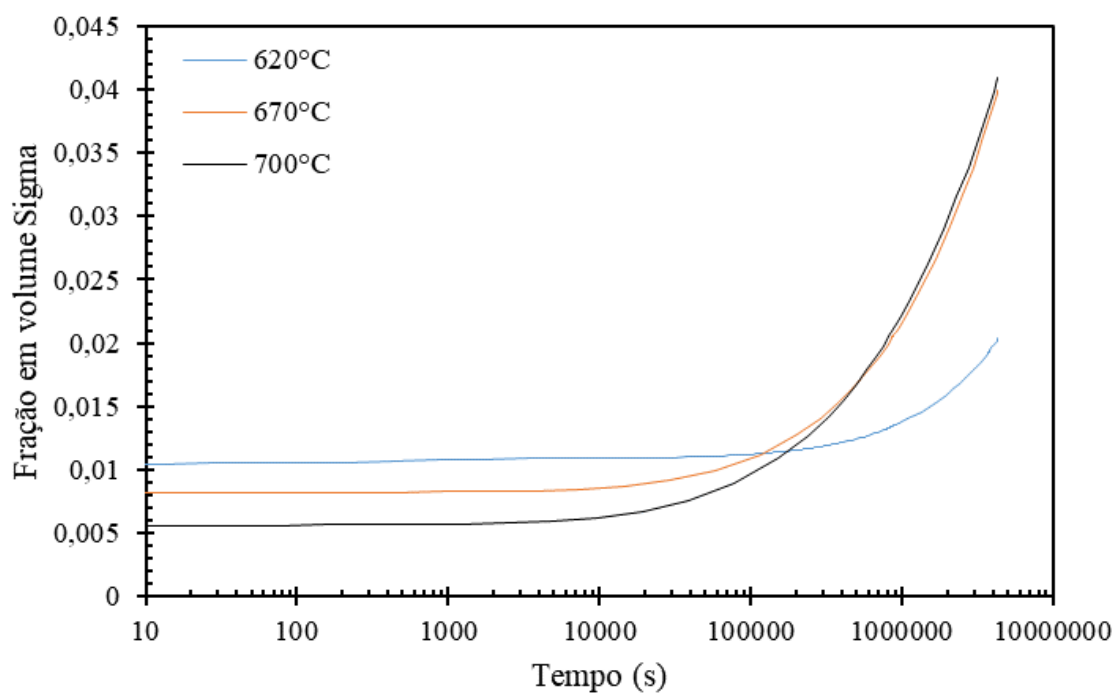
A formação de Sigma na temperatura de 550°C se mostrou praticamente constante no gráfico apresentado para simulação de dez dias de simulação. Contudo não foi possível obter seu resultado para o período maior devido erros no *software*.

Figura 68 - Curva sigmoidal de Sigma em diferentes temperaturas para a liga AISI 446 com tempo máximo de 10 dias



Fonte: Autora

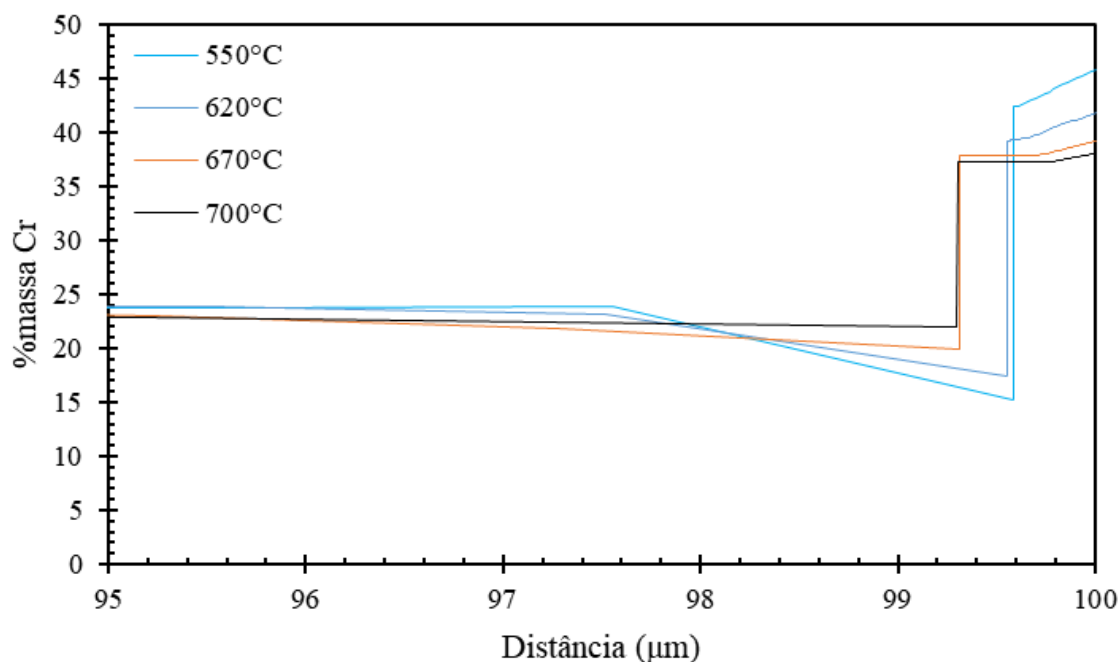
Figura 69 - Curva sigmoidal de Sigma em diferentes temperaturas para a liga AISI 446 com tempo máximo de 50 dias



Fonte: Autora

Ademais, também foi simulado o perfil de cromo em função da distância da célula computacional (Figura 70). O resultado foi condizente com as curvas de cinética encontradas, em que a maior rapidez para precipitação proporcionou maior formação de Sigma baseando-se na maior distância com o teor de cromo em elevados teores.

Figura 70 - Teor de cromo em função da distância em diferentes temperaturas para a formação de Sigma na liga AISI 446 após 10 dias de tratamento



Fonte: Autora

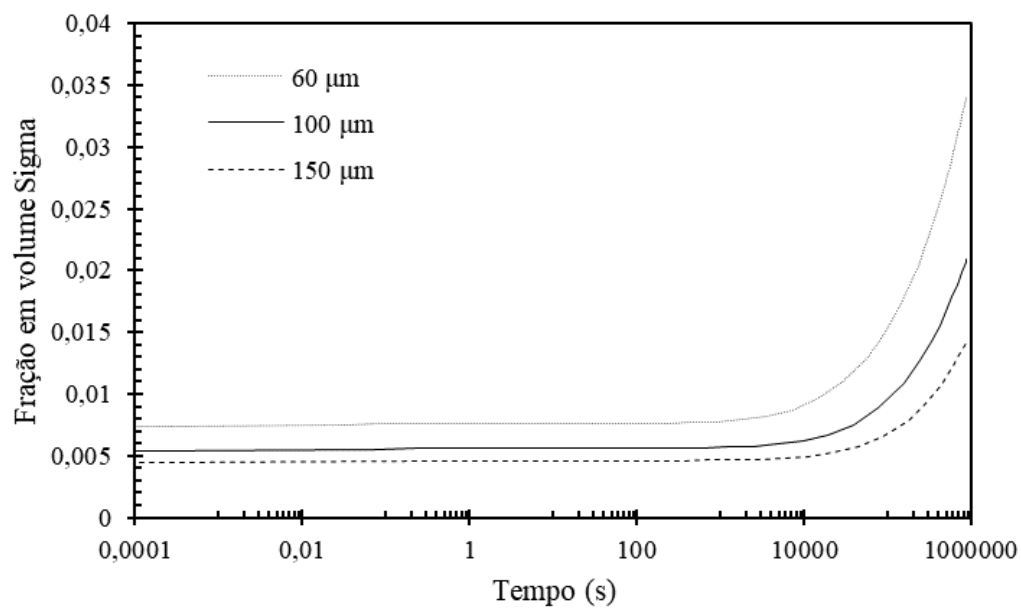
Assim como os demais materiais, estudou-se a influência da variação dos parâmetros de simulação para a AISI 446 por intermédio de variações no tamanho da célula computacional (Figura 71) e de sua geometria (Figura 72).

Bem como os demais resultados, a diminuição no tamanho do espaço simulado implica em maior cinética de precipitação. Neste caso, após 10.000 segundos há inclinação significativa da reta, em que a cinética fica mais rápida. Entretanto, não se observa qualquer indício de convergência entre os valores estudados, o que mostra a necessidade de calibração do DICTRA<sup>®</sup> para a realização das simulações.

No caso da alteração da geometria da interface da célula, o cenário não sofre muitas alterações: tanto para a condição esférica quanto plana o comportamento é o mesmo, a alteração é exclusivamente cinética, em que a interface esférica tem a precipitação mais rápida.

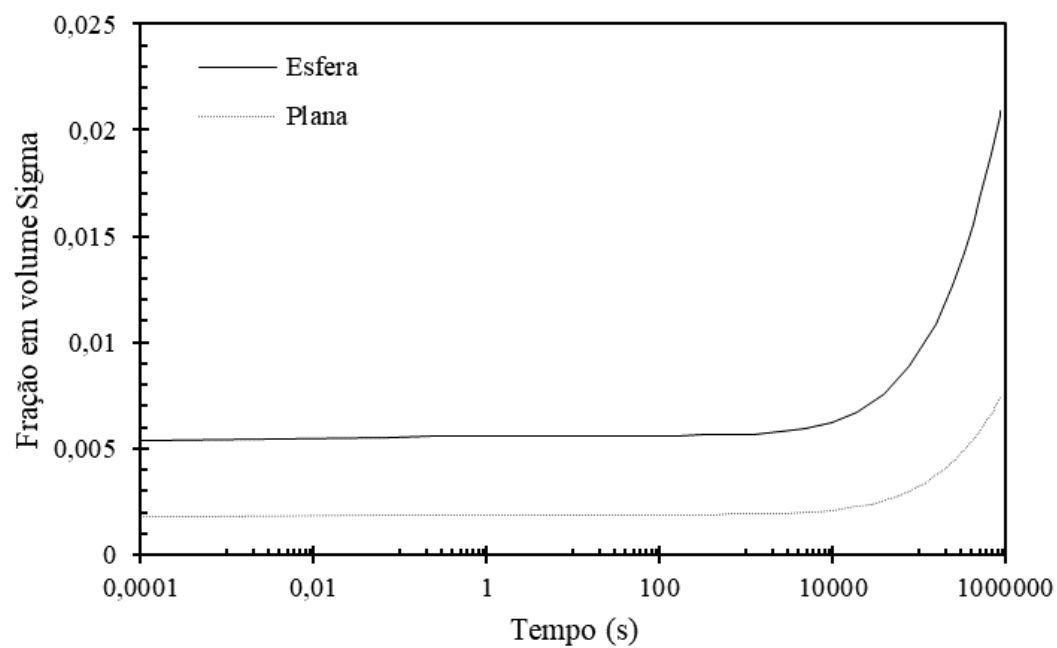


Figura 71 - Curva sigmoidal de formação de Sigma a 700°C para a liga AISI 446 com diferentes tamanhos de célula



Fonte: Autora

Figura 72 - Curva sigmoidal de formação de Sigma a 700°C para a liga AISI 446 para diferentes geometrias



Fonte: Autora

A liga AISI 446 apresentou cinética mais lenta de formação de Sigma, em cinquenta dias de simulação não foi possível atingir o platô da curva sigmoidal. O fator foi bastante positivo pois, conforme as simulações, a liga apresenta excelente comportamento em alta temperatura.

#### 4.1.4 253 MA

A liga 253 MA foi estudada conforme sua cinética de precipitação considerando a mesma condição para o material solubilizado e tratado termicamente, já que as faixas se coincidem, como explicado no tópico de diagramas de equilíbrio.

Posto isso, de acordo com a Tabela 7, é possível realizar a simulação de carbonetos (550°C – 950°C), nitretos (550°C - 950°C) e Sigma (550°C – 800°C). Porém, devido limitações do *software*, possivelmente relacionadas as bases de dados quando envolve N, a simulação de nitretos não foi possível. O DICTRA<sup>®</sup> apresentou diversos erros ao simular a formação da fase.

Com o objetivo de tentar simular os nitretos, considerou-se diversas hipóteses de simulação:

- a) célula plana com formação de Sigma em uma extremidade e nitretos em outra;
- b) retirar o carbono da composição química nominal da liga e, conseqüentemente, da composição química da austenita;
- c) considerar o carbono na composição química nominal, mas deixar o teor na austenita em fração em massa de 1e-6.

As hipóteses 1 e 2 não apresentaram nenhum resultado nas simulações. Já a hipótese 3 permitiu a simulação apenas na temperatura de 950°C, para temperaturas inferiores não se obteve nenhum resultado. Devido a isso, descartou-se a simulação de nitretos na liga e foi considerada apenas as simulações de Sigma e carbonetos.

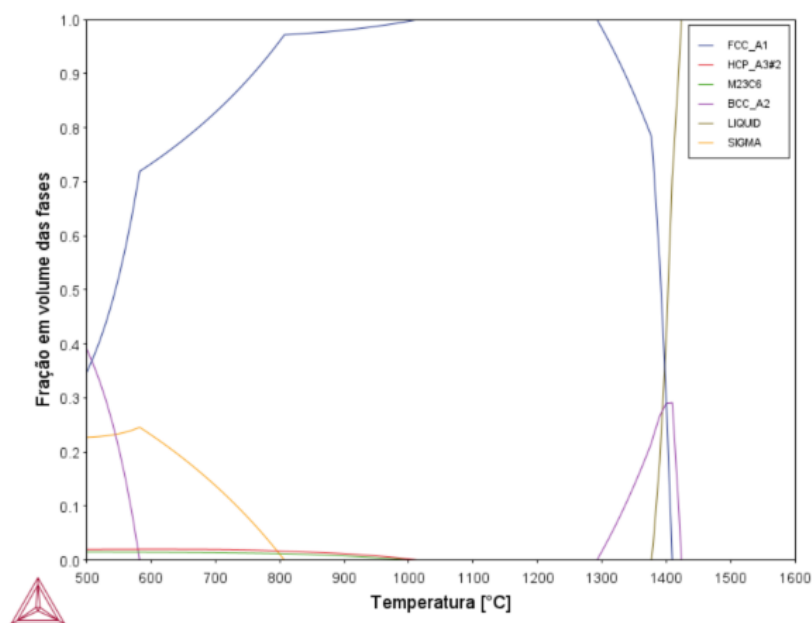
##### 4.1.4.1 Carbonetos $M_{23}C_6$

As simulações difusivas para a liga 253 MA foram realizadas no DICTRA<sup>®</sup> para prever a cinética de formação de  $M_{23}C_6$  em tratamento isotérmico simulando a temperatura de utilização dos tubos.

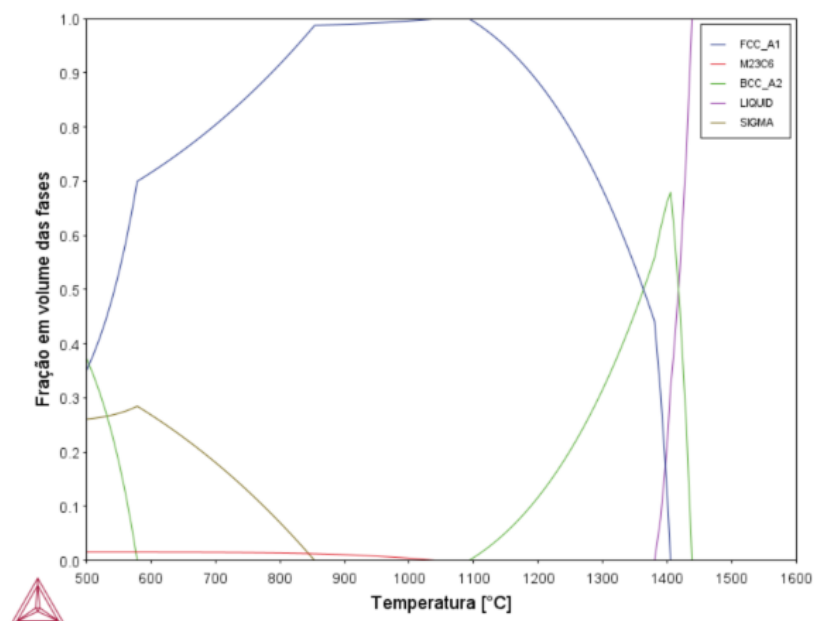
Como o material se encontra solubilizado, utilizou-se a composição química nominal da liga, mas devido aos problemas do DICTRA<sup>®</sup> possivelmente associados a base de dados em relação a presença de nitrogênio, houve-se a necessidade desconsiderar tal elemento na composição química da austenita. Na Figura 73 é possível observar a diferença no diagrama de equilíbrio para as duas condições.

Figura 73 - Diagrama de equilíbrio para a liga 253 MA (a) com N e (b) sem N

(a)



(b)



Fonte: Autora

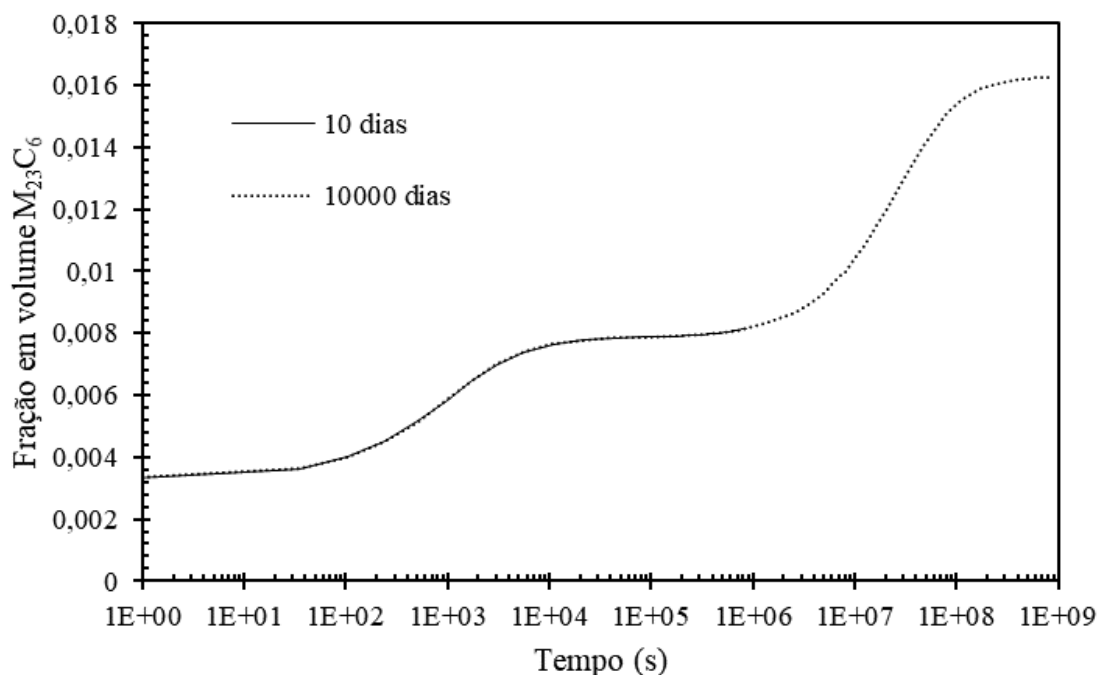
Ao desconsiderar o nitrogênio da composição química do material, nota-se que a fase Sigma é presente em temperaturas mais altas. Isso acontece pois provavelmente como não há nitretos de cromo, maior a quantidade de cromo na austenita, deixando-a saturada no elemento em temperaturas mais altas. Dessa forma, como não há possibilidade de formação de nitretos devido a ausência do elemento, há formação de Sigma em temperaturas mais altas. Contudo, ao analisar a formação dos carbonetos, não há influência significativa em sua formação, por isso excluir o nitrogênio para que a simulação se torne exequível é uma possibilidade.

Para as simulações difusivas utilizou-se a célula termodinâmica esférica de 100 $\mu$ m com pontos lineares para a execução da simulação no intervalo de temperatura de 600°C a 950°C até que atingisse o tempo máximo de simulação de 10.000 dias ou o platô da curva sigmoidal. Para ajuste do tratamento isotérmico, inicialmente foi simulada a temperatura de 700°C com incrementos no tempo.

Ao contrário dos aços inoxidáveis ferríticos, o tempo de tratamento não foi um problema limitante, mas o tempo máximo foi estipulado em 10.000 dias pois períodos maiores não refletiriam a realidade dos materiais, que poderiam falhar em campo em tempos menores por outras causas que não estão sendo consideradas neste trabalho.

A Figura 74 mostra a curva sigmoidal obtida para a liga 253 MA a 700°C com tempo de dez dias (864.000 segundos) e 10.000 dias após finalizar a precipitação em aproximadamente 1,6% em volume de carbonetos. Observa-se também que há duas ocasiões em que a cinética de formação da fase é mais rápida: a partir de 100s e 10.000.000s.

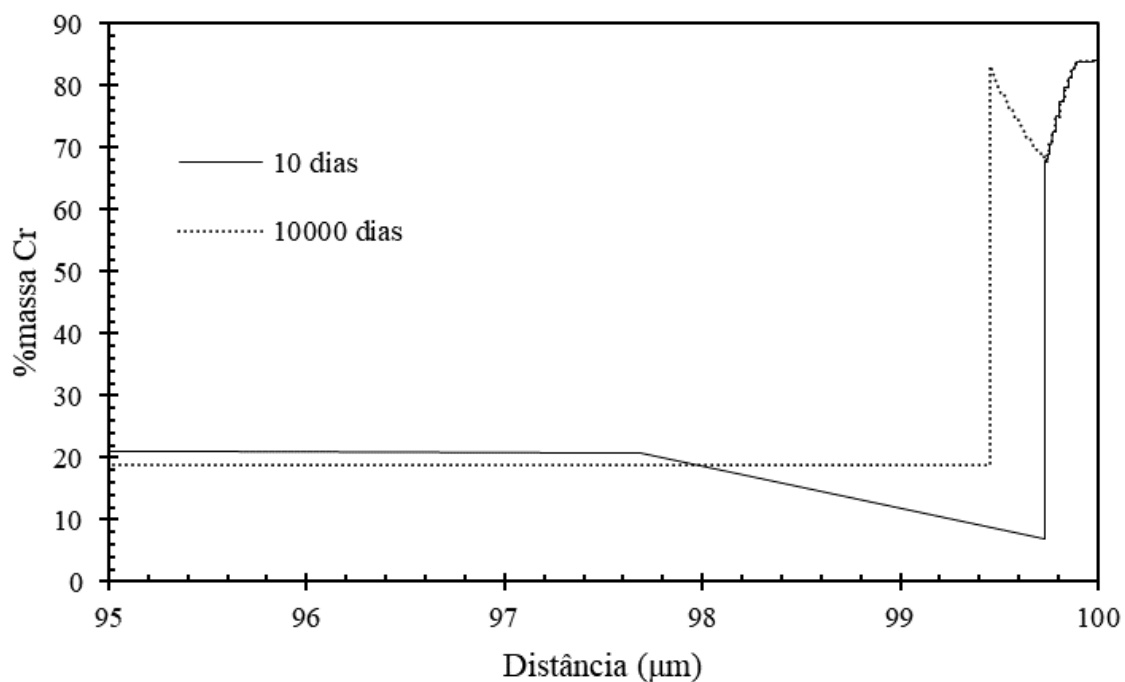
Figura 74 - Curva sigmoidal de  $M_{23}C_6$  a  $700^\circ\text{C}$  para a liga 253 MA



Fonte: Autora

Também foi analisado o comportamento do teor de cromo na célula computacional na mesma temperatura e tempos para verificação da formação dos carbonetos de acordo com este elemento. A Figura 75 mostra a porcentagem em massa de cromo praticamente estável para distâncias menores (centro da célula) e, conforme se aproxima da borda, o valor diminui (10 dias), mostrando o fenômeno de sensitização devido a presença dos carbonetos conforme reportado na literatura e já observado nas simulações anteriores. Já ao atingir a região do precipitado, o teor de cromo se eleva significativamente com a hipótese que o carboneto  $M_{23}C_6$  pode ser relacionado aos carbonetos de cromo.

Figura 75 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de  $M_{23}C_6$  na liga 253 MA a  $700^{\circ}C$

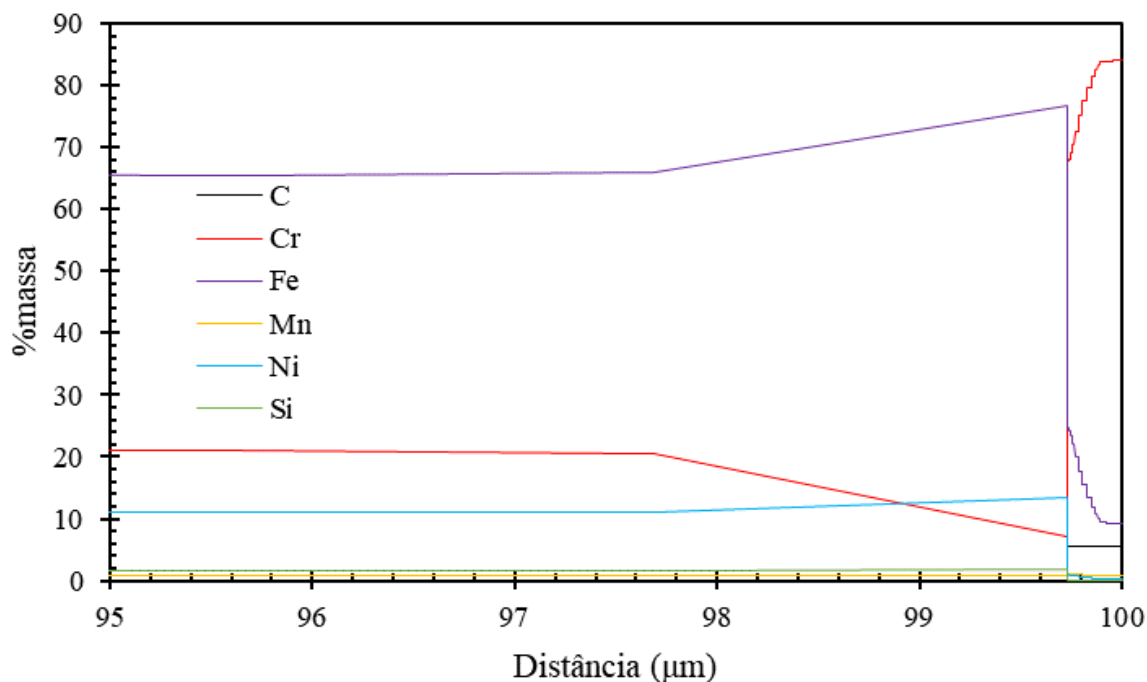


Fonte: Autora

Assim como para as demais ligas, verificou-se a região mais próxima da formação de carbonetos e demais elementos químicos. A Figura 76 mostra a porcentagem em massa em função da distância para todos os componentes do material.

Ao se aproximar da região de formação da fase há significativo aumento na quantidade de cromo e carbono, dando indícios que houve a formação de  $M_{23}C_6$ . Além disso, demais elementos apresentam redução significativa na região de precipitação.

Figura 76 - Teor dos elementos químicos na célula computacional em função da distância a 700°C por 10 dias para a liga 253 MA na formação de  $M_{23}C_6$



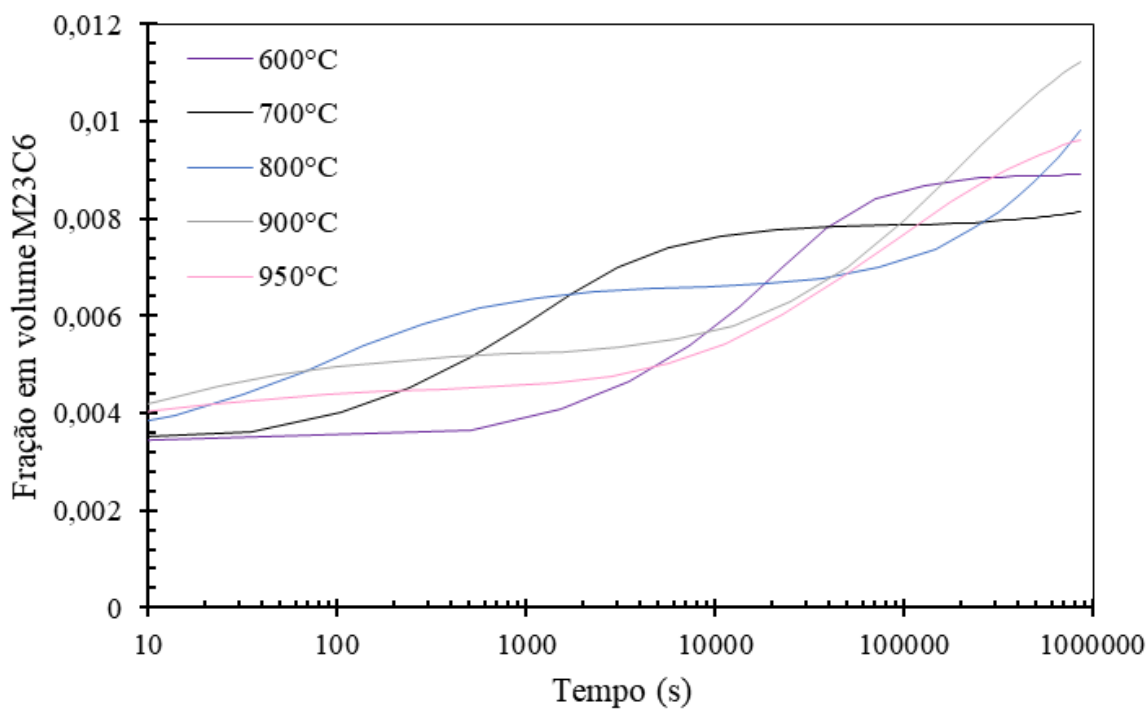
Fonte: Autora

Posteriormente demais simulações foram realizadas em temperaturas de 550°C até 950°C a cada 50°C para estudo da cinética de precipitação dos carbonetos. As Figura 77 e Figura 78 e exibem as curvas sigmoidais obtidas nesta condição para o período de 10 dias e até 10.000 dias (ou até atingir o platô da curva, não necessariamente atingir 10.000 dias), respectivamente.

Em temperaturas a partir de 700°C para período máximo de 10.000 dias é possível notar que o período máximo de simulação contemplou o final da precipitação da fase, enquanto para temperaturas mais baixas não foi possível atingir o platô de formação dos carbonetos. Isso indica que temperaturas mais altas possuem maior cinética de precipitação pois a energia disponível no sistema é maior.

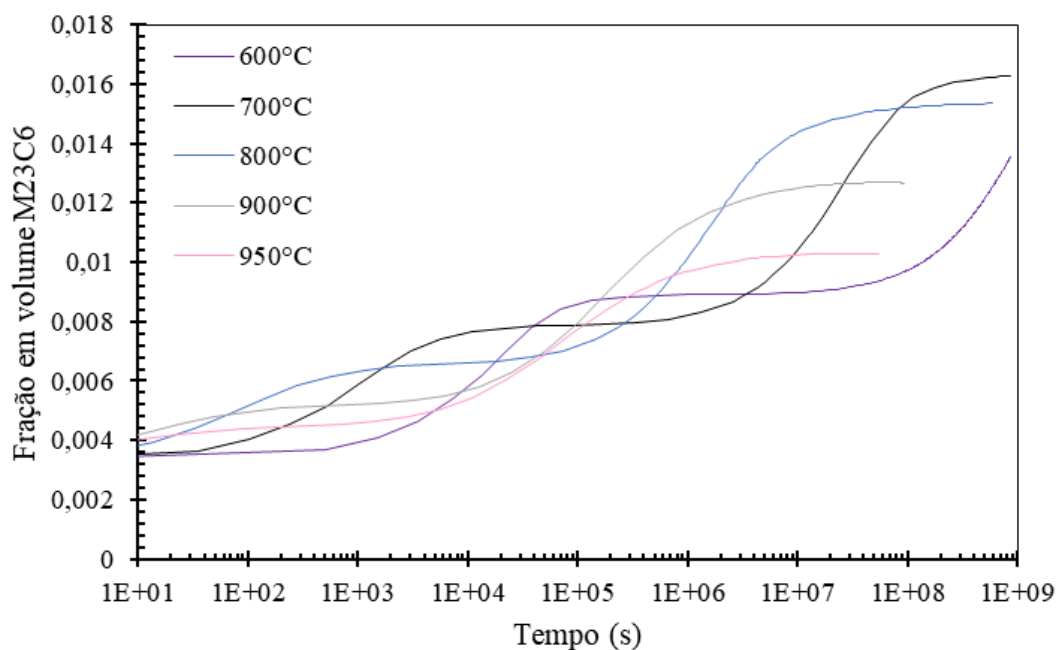
Além disso, mesmo para temperaturas elevadas (com maior cinética para essa liga), como é o caso de 950°C, o tempo máximo de 10 dias não foi capaz de atingir o platô de nenhuma curva sigmoideal, esse resultado foi obtido após, aproximadamente, 1.157 dias (1e8 segundos).

Figura 77 - Curva sigmoidal de  $M_{23}C_6$  em diferentes temperaturas para a liga 253 MA com tempo máximo de 10 dias



Fonte: Autora

Figura 78 - Curva sigmoidal de  $M_{23}C_6$  em diferentes temperaturas para a liga 253 MA com tempo máximo de 10.000 dias



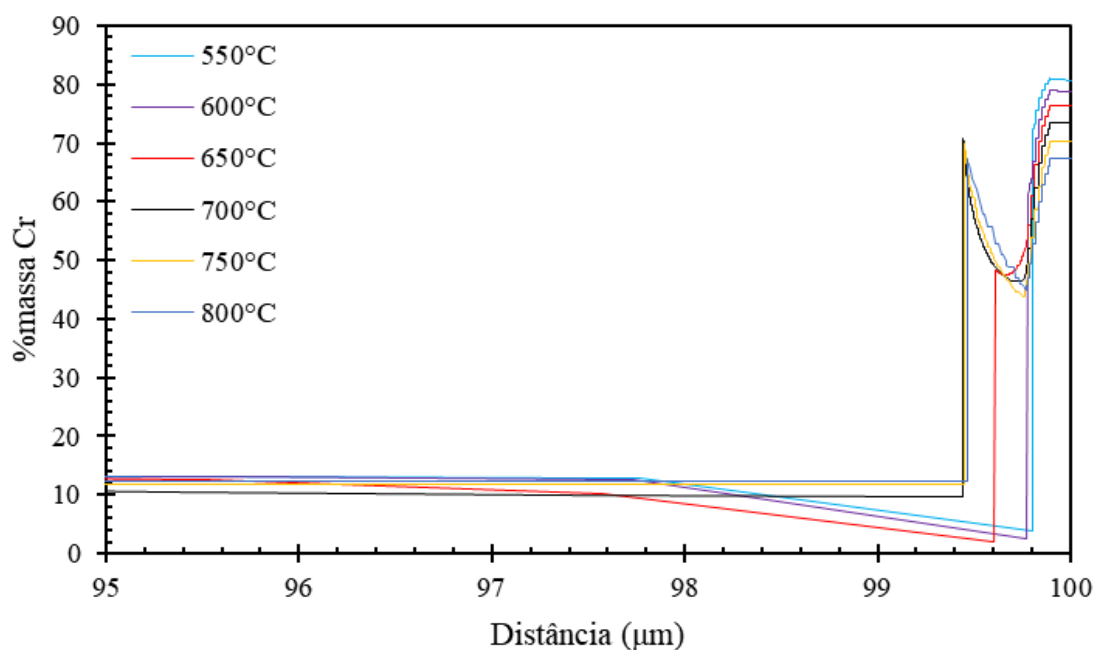
Fonte: Autora



O perfil de cromo na célula computacional também foi estudado para as diversas temperaturas simuladas (Figura 79) e o comportamento foi muito similar. A diferença mais nítida entre as curvas se dá com a porcentagem em massa de cromo ao redor do carboneto formado, onde temperaturas amenas possuem maior tendência a oxidação por apresentarem teor de cromo ao redor do carboneto inferior quando comparado com temperaturas mais altas, reduzindo a capacidade do material em formar a camada de óxido de cromo protetiva. O resultado foi o mesmo observado para demais ligas estudadas no presente projeto.

Além disso, temperaturas amenas também possuem região menor de carbonetos formados, isso pois sua cinética de precipitação foi mais lenta em relação a temperaturas mais elevadas.

Figura 79 - Teor de cromo em função da distância em diferentes temperaturas para a formação de  $M_{23}C_6$  na liga 253 MA após 10 dias de tratamento



Fonte: Autora

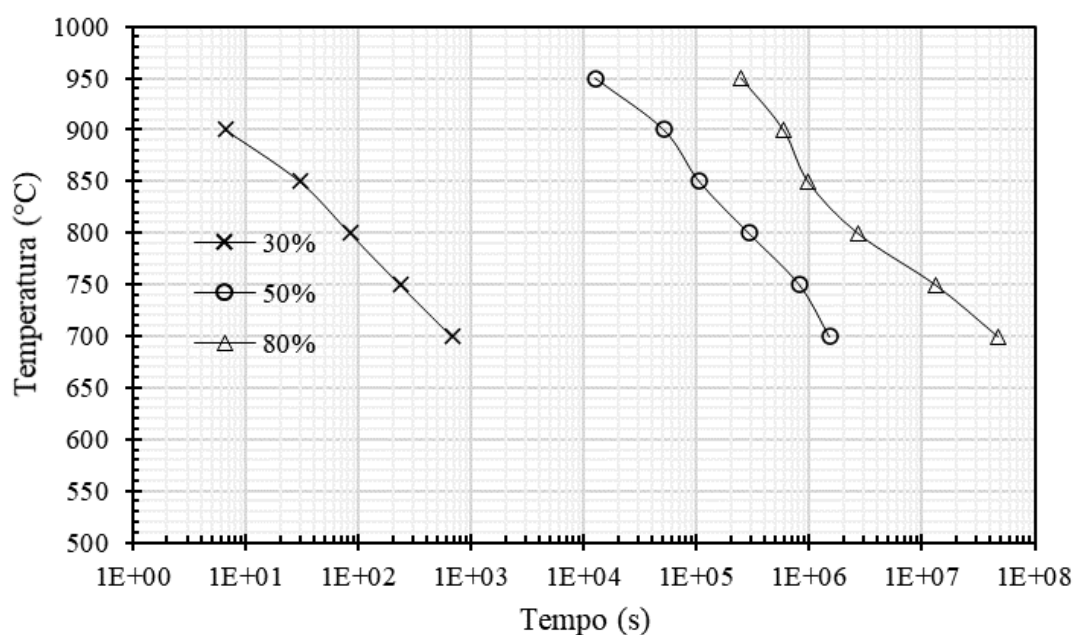
Após análise das curvas sigmoidais, o diagrama TTP da formação de carbonetos na liga 253 MA foi elaborado (Figura 80). O diagrama foi plotado para a formação de 30%, 50% e 80% do volume de  $M_{23}C_6$  encontrado no máximo platô das curvas calculadas pelo DICTRA<sup>®</sup>, como feito para a formação de carbonetos na liga AISI 442.

Para a obtenção de 50% e 80% da fase, o comportamento da curva indica que conforme há aumento da temperatura, a cinética de precipitação é mais rápida, apresentando maior cinética

em 950°C. No caso de 30% em volume de carbonetos o aumento da cinética conforme aumento da temperatura também é notório, mas ao atingir 950°C a simulação não convergiu para tempos mais curtos.

Entretanto, como não foi encontrado na literatura o diagrama TTP de formação de carbonetos para o 253 MA, não é possível sua comparação com dados experimentais.

Figura 80 - Diagrama TTP para carbonetos  $M_{23}C_6$  da liga 253 MA



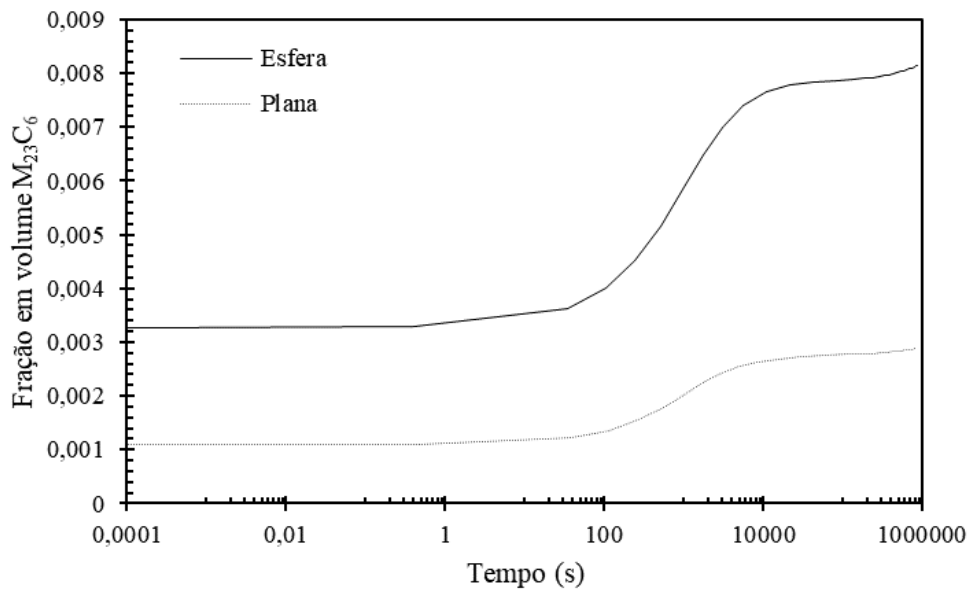
Fonte: Autora

Analogamente as demais simulações de cinética de formação de fases, também se variou a geometria da célula e seu tamanho para verificar se as mudanças presentes nos aços inoxidáveis ferríticos permanecem para o aço inoxidável austenítico aqui estudado. A Figura 81 mostra a variação da geometria e a Figura 82 a mudança no tamanho da célula.

Da mesma forma apresentada nos AIF, a alteração da geometria da interface da célula não provoca muitas alterações: tanto para a condição esférica quanto plana o comportamento é o mesmo, a alteração é exclusivamente cinética.

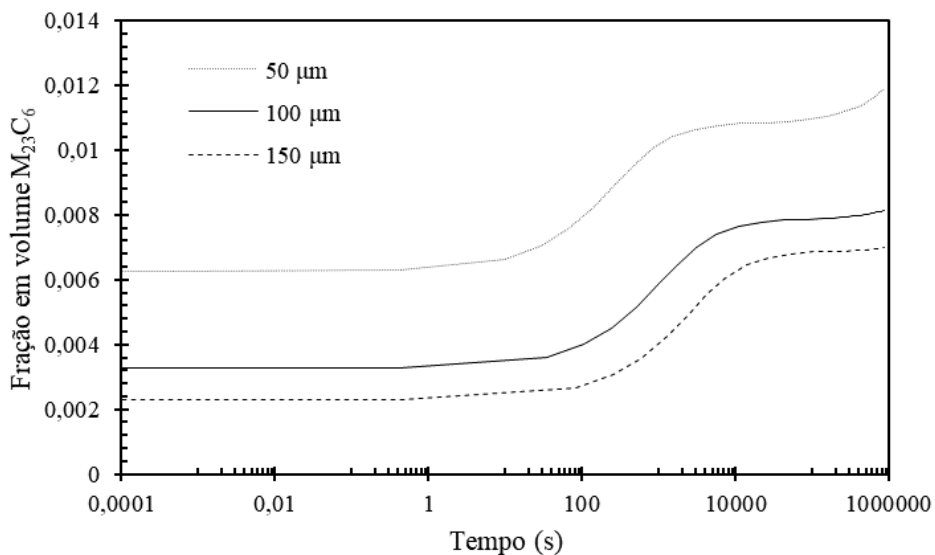
A diminuição no tamanho do espaço simulado implicou em maior cinética de precipitação e com inclinação significativa da reta após determinado período, 100s no caso, em que a cinética fica mais rápida. Resultado também observado para outras simulações, em que não se observa qualquer indício de convergência entre os valores estudados, o que mostra a necessidade de calibração do DICTRA<sup>®</sup> para a realização das simulações.

Figura 81 - Curva sigmoidal de formação de  $M_{23}C_6$  a  $700^{\circ}C$  para a liga 253 MA para diferentes geometrias



Fonte: Autora

Figura 82 – Curva sigmoidal de formação de  $M_{23}C_6$  a  $700^{\circ}C$  para a liga 253 MA para diferentes tamanhos de células



Fonte: Autora

#### 4.2.4.2 Fase Sigma

As simulações para a liga 253 MA foram realizadas no DICTRA<sup>®</sup> para prever a cinética de formação de Sigma em tratamento isotérmico simulando a temperatura de utilização dos tubos.

Como o material se encontra solubilizado e na temperatura de formação de Sigma há presença de carbonetos e nitretos, utilizou-se a composição química da austenita a 806°C (início de formação de Sigma) obtida no Thermo-Calc<sup>®</sup>, como reportado no tópico de diagramas de equilíbrio.

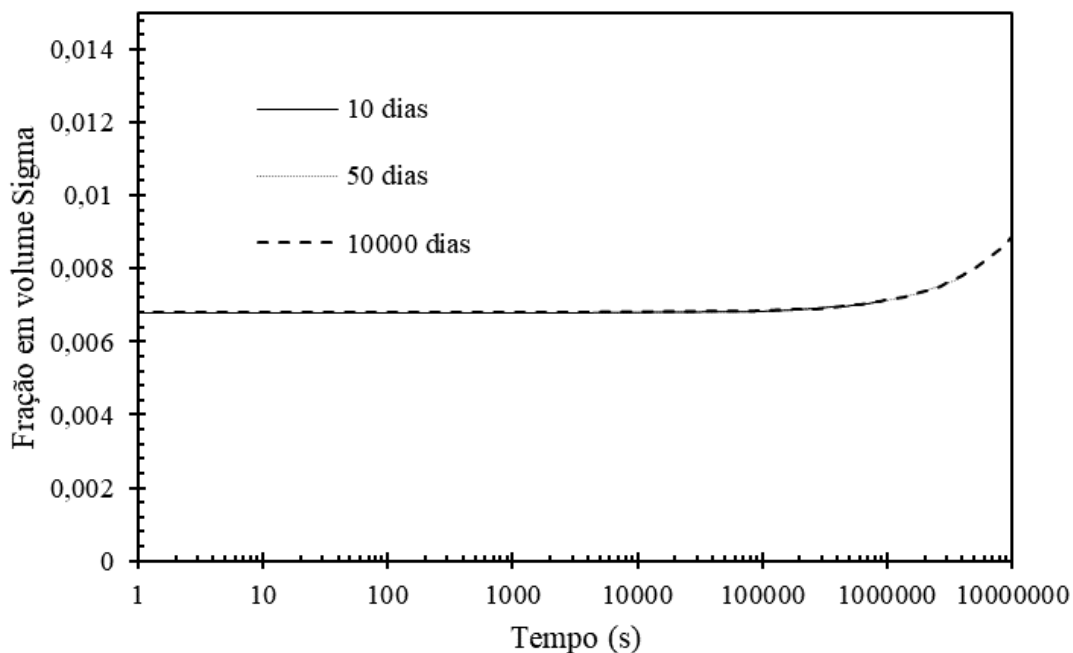
Entretanto, sabe-se que o *software* apresenta alguns problemas possivelmente associados a base de dados, então houve a necessidade desconsiderar a presença de carbono e nitrogênio na composição química da austenita para simulações com a Sigma. Analisando o diagrama de equilíbrio do material (Figura 28), a fração em volume de Sigma a ser formada é superior a 20% enquanto a formação de carbonetos e nitretos, somados, resultam em aproximadamente 3%, então a hipótese de formação de Sigma independente desses elementos é razoável pois a fração de Sigma é muito superior.

Para as simulações difusivas utilizou-se a célula termodinâmica esférica de 100µm com pontos lineares para a execução da simulação no intervalo de temperatura de 600°C a 750°C até que atingisse o tempo máximo de simulação de 10.000 dias. Vale ressaltar que a simulação a 800°C não foi possível pois se encontra muito próxima a temperatura de formação da fase, apresentando erros ao simular. Inicialmente foi simulada a temperatura de 700°C com incrementos no tempo até atingir o período estipulado para a simulação.

Analogamente a formação de carbonetos para a mesma liga estudada, o tempo de simulação não restringiu as simulações, mas o tempo máximo foi estipulado em 10.000 dias pois períodos maiores não refletiriam a realidade dos materiais, que poderiam falhar em tempos menores por outras causas que não estão sendo consideradas neste trabalho.

Na Figura 83 tem-se a curva sigmoideal obtida para a liga 253 MA a 700°C para diferentes tempos. Nota-se que apesar do longo período ainda não foi possível atingir o final da curva sigmoideal.

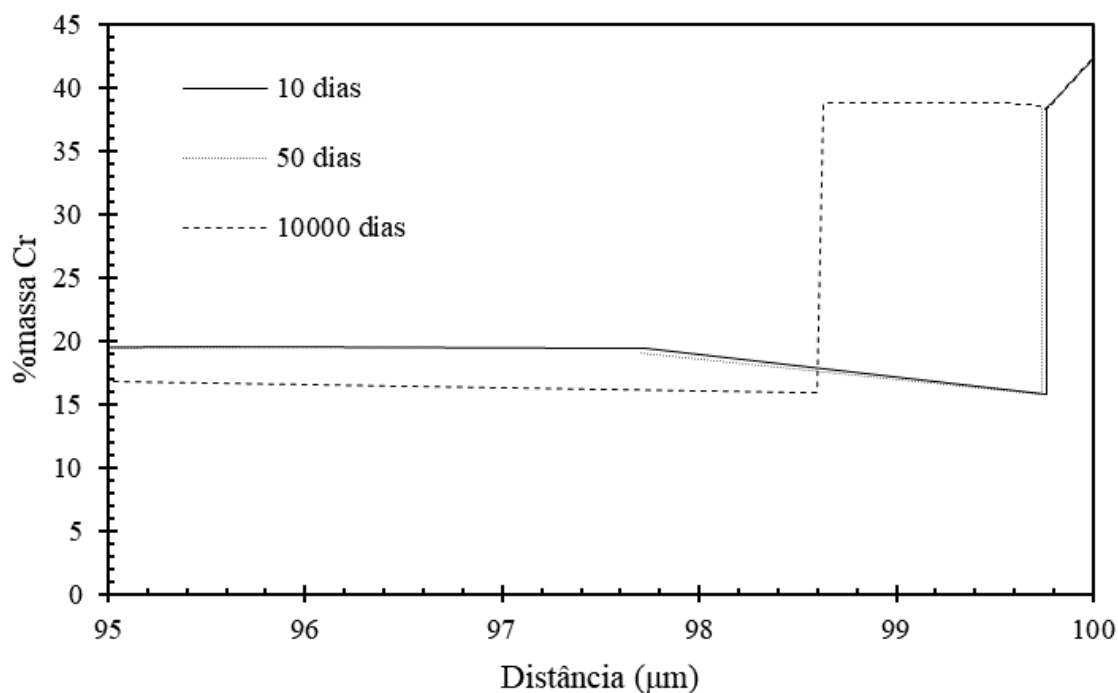
Figura 83 - Curva sigmoidal de Sigma a 700°C para a liga 253 MA em diferentes tempos



Fonte: Autora

O comportamento do teor de cromo na célula computacional na mesma temperatura e tempos para verificação da formação dos carbonetos de acordo com este elemento foi analisado e plotado na Figura 84. Conforme se dá o aumento da quantidade de dias, maior a distância da célula com elevados teores de cromo, indicando que o aumento do tempo provoca maior formação da fase.

Figura 84 - Teor de cromo em função da distância da célula computacional para a formação de Sigma na liga 253 MA a 700°C

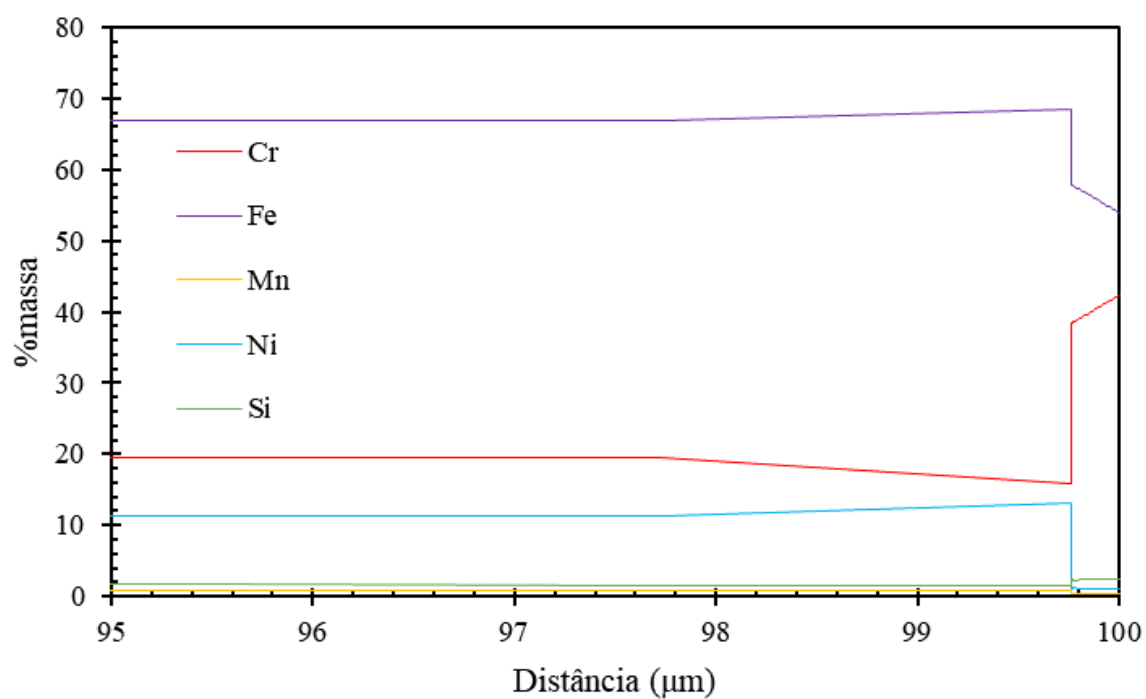


Fonte: Autora

Além do cromo, também foram traçados os outros elementos químicos que fazem parte da composição do material para verificação do seu comportamento e aderência com a literatura apresentada (Figura 85).

A diminuição da quantidade de ferro e aumento do cromo é plausível e explicada pela teoria, já que a fase Sigma é rica em cromo. A redução expressiva no teor de níquel também era esperada por ser um elemento austenitizante que reduz a probabilidade de formação da fase.

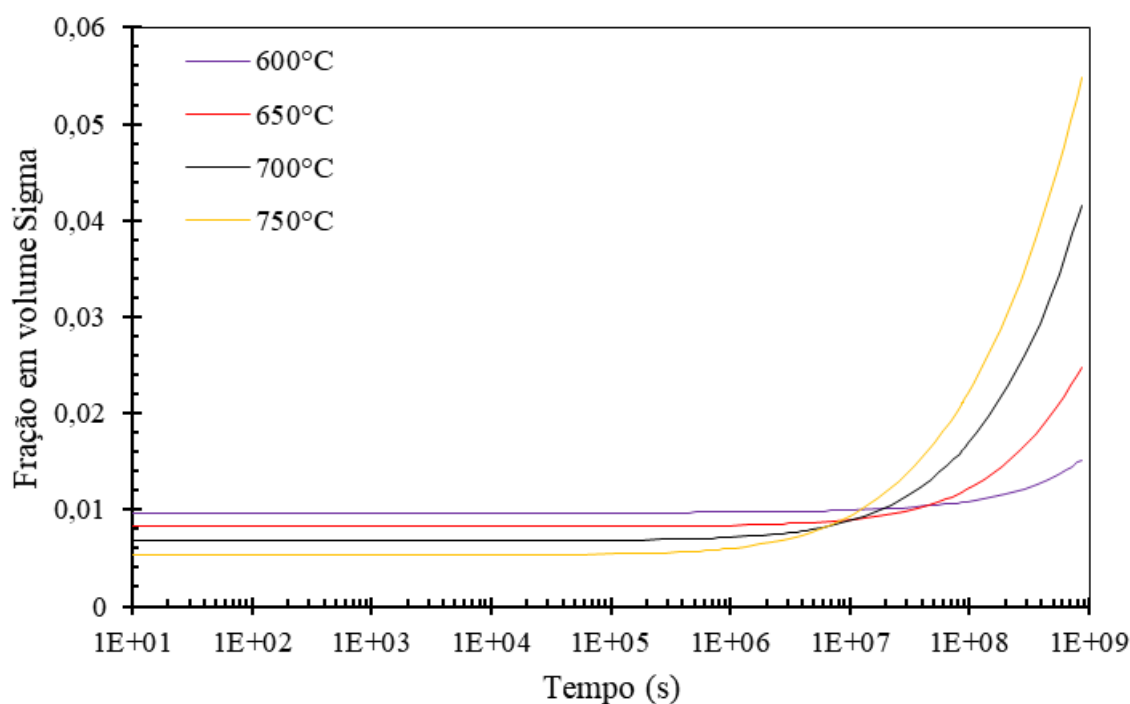
Figura 85 - Teor dos elementos químicos na célula computacional em função da distância a 700°C por 10 dias para a liga 253 MA na formação de Sigma



Fonte: Autora

Posteriormente demais simulações foram realizadas nas demais temperaturas estipuladas no início do tópico. A Figura 86 mostra as curvas sigmoidais obtidas nesta condição para o período de 10.000 dias.

Figura 86 - Curva sigmoidal de  $M_{23}C_6$  em diferentes temperaturas para a liga 253 MA com tempo máximo de 10.000 dias



Fonte: Autora

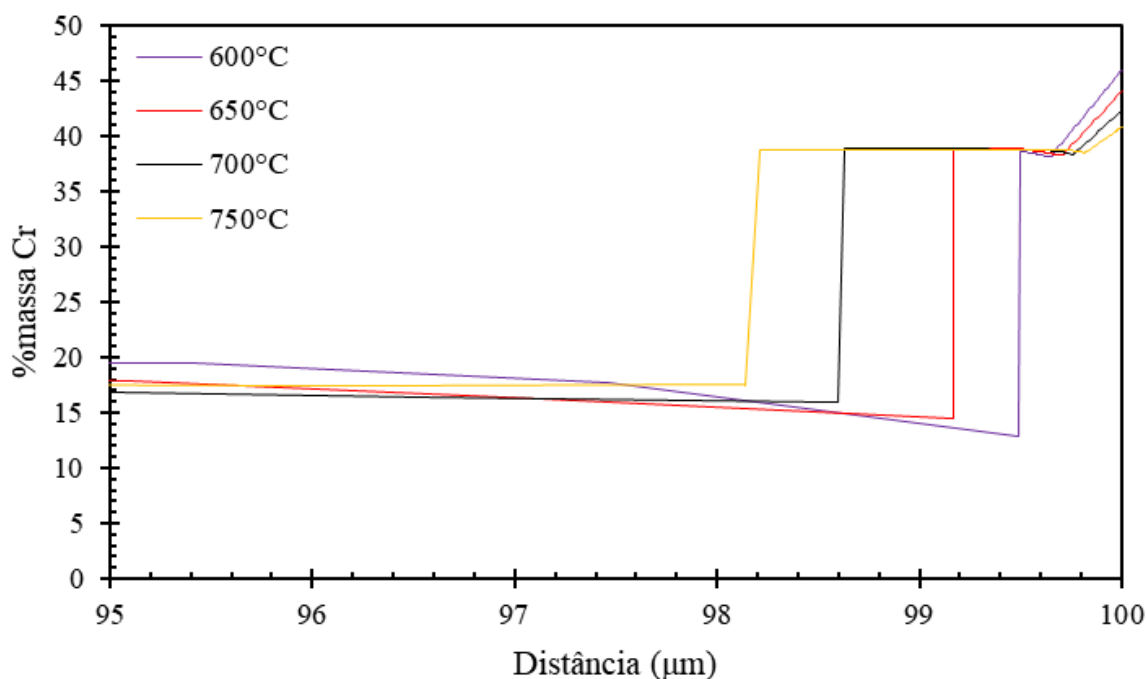
Apesar do longo período analisado, as curvas não atingiram o platô de formação da fase, revelando cinética de precipitação bastante lenta. Ademais, comparativamente, maiores temperaturas proporcionaram maior fração em volume de Sigma, demonstrando que temperaturas elevadas tem maior cinética.

O perfil de cromo na célula computacional também foi estudado para as diversas temperaturas simuladas (Figura 87). Conforme o esperado, a tendência é que o teor de cromo aumente conforme se aproxima da região de formação de Sigma (distâncias maiores) já que a fase apresenta elevada quantidade deste elemento químico.

O fato de maiores temperaturas apresentarem maior região com alto cromo também era esperado, pois pôde ser observado nas curvas sigmoidais que para um mesmo período a cinética é mais acelerada conforme aumento da temperatura.



Figura 87 - Teor de cromo em função da distância em diferentes temperaturas para a formação de  $M_{23}C_6$  na liga 253 MA após 10.000 dias de tratamento

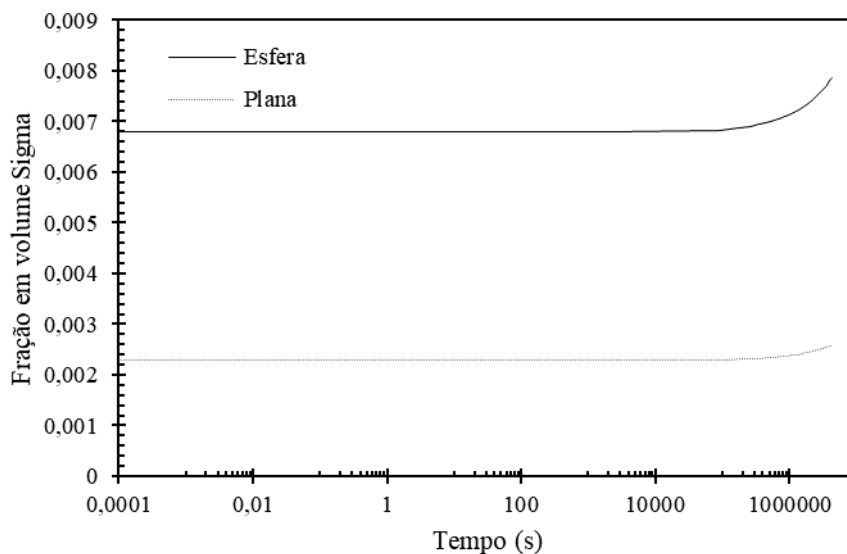


Fonte: Autora

Para verificação da mudança dos parâmetros de simulação alterarem os resultados das simulações, como observado por Wessman (2019) e Schneider (2016), foram feitos testes com mudanças na geometria (Figura 88) e tamanho (Figura 89) da célula computacional.

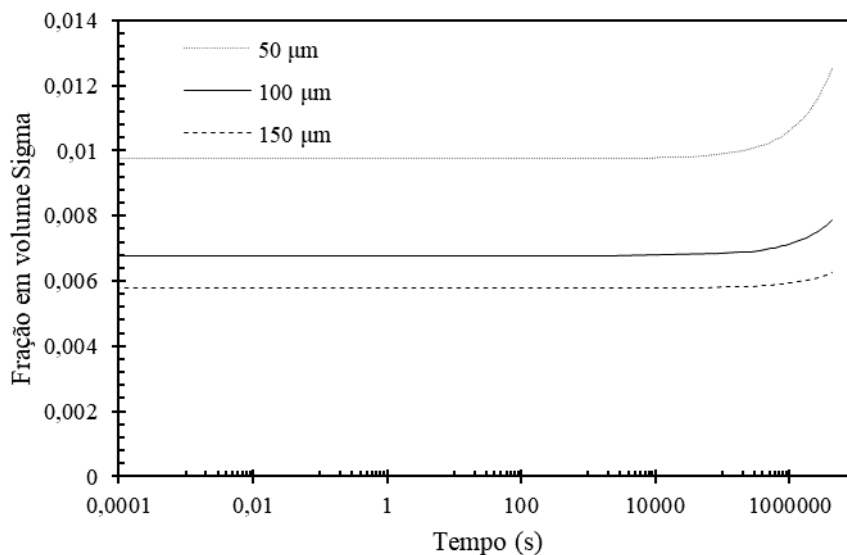
Os resultados foram os mesmos encontrados para as demais simulações realizadas no presente trabalho, reforçando a ideia que há necessidade de calibração dos parâmetros de simulação.

Figura 88 - Curva sigmoidal de formação de Sigma a 700°C para a liga 253 MA para diferentes geometrias



Fonte: Autora

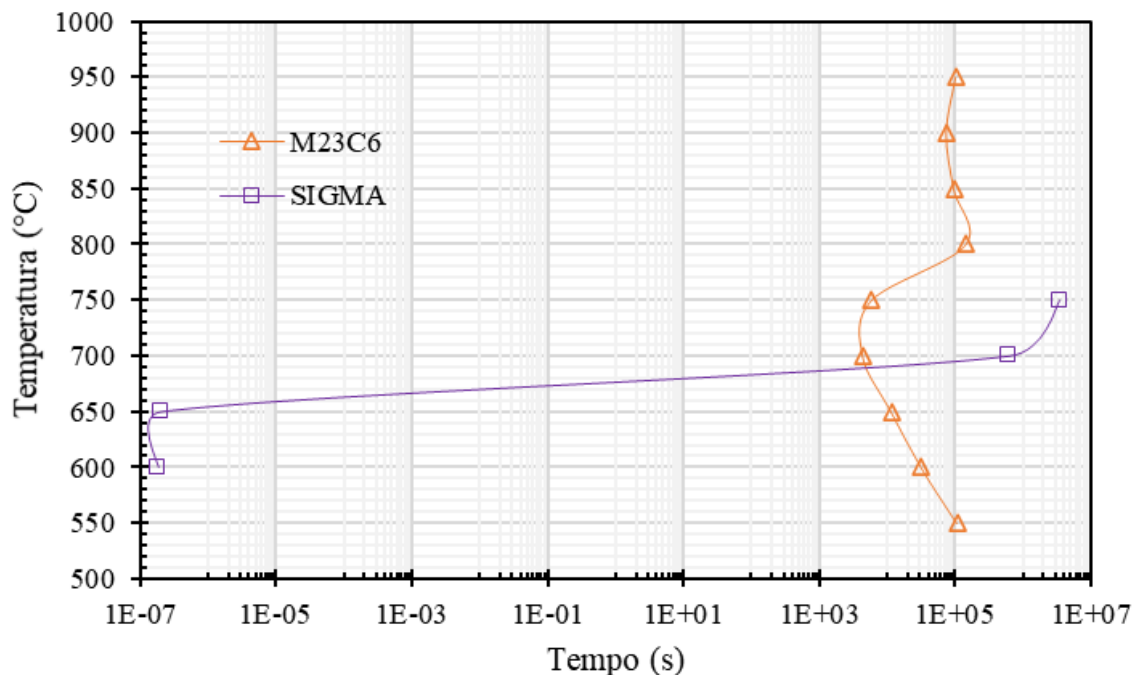
Figura 89 - Curva sigmoidal de formação de Sigma a 700°C para a liga 253 MA para diferentes tamanhos de células



Fonte: Autora

Após as simulações de carbonetos  $M_{23}C_6$  e fase Sigma para a liga 253 MA concluídas, obteve-se o TTP para o início de formação das fases considerando 0,007 em fração volumétrica formada em diferentes tempos para comparação (Figura 90).

Figura 90 - Diagrama TTP de início de formação de fases para a liga 253 MA



Fonte: Autora

O TTP, muito similar ao obtido para o AISI 442, mostra que ao considerar o início de formação de fase, a Sigma apresenta maior velocidade de formação para temperaturas inferiores a 650°C, mas para temperaturas superiores os carbonetos possuem cinética mais rápida. No entanto, como não foi atingido o final da curva sigmoidal para a fase Sigma, não se pode afirmar que tal comportamento é mantido para maiores porcentagens formadas.

A mudança abrupta de comportamento ao mudar de 650°C para 700°C pode ser associada a alguma mudança de mecanismo de formação de fase, como observado por Dos Santos (2013) nos aços inoxidáveis duplex entre 700°C e 750°C ou a um erro associado a simulação do material.

Além disso, ao comparar os resultados de formação de Sigma do DICTRA<sup>®</sup> com o TTP mostrado no trabalho de Andersson e Odelstam (1998) (Figura 15), não há na simulação computacional formação de Sigma para temperaturas superiores a 800°C, mostrando divergências entre os resultados obtidos na simulação e experimentalmente.

Como não foi possível obter o platô da curva sigmoidal de Sigma para a realização do TTP, a única comparação com os resultados de Andersson e Odelstam (1998) (Figura 15) se dá a 700°C, onde os autores reportam formação de 3% de fase após período de 10.000h (6E+5 s). Enquanto isso, o TTP obtido por intermédio das simulações computacionais reporta que o início

de formação da fase na mesma temperatura é em cerca de  $2E+5$  s, tempo inferior ao encontrado pelos autores. Contudo, não é possível saber se o resultado é razoável pois não foi possível atingir o platô da curva sigmoidal para essa temperatura.

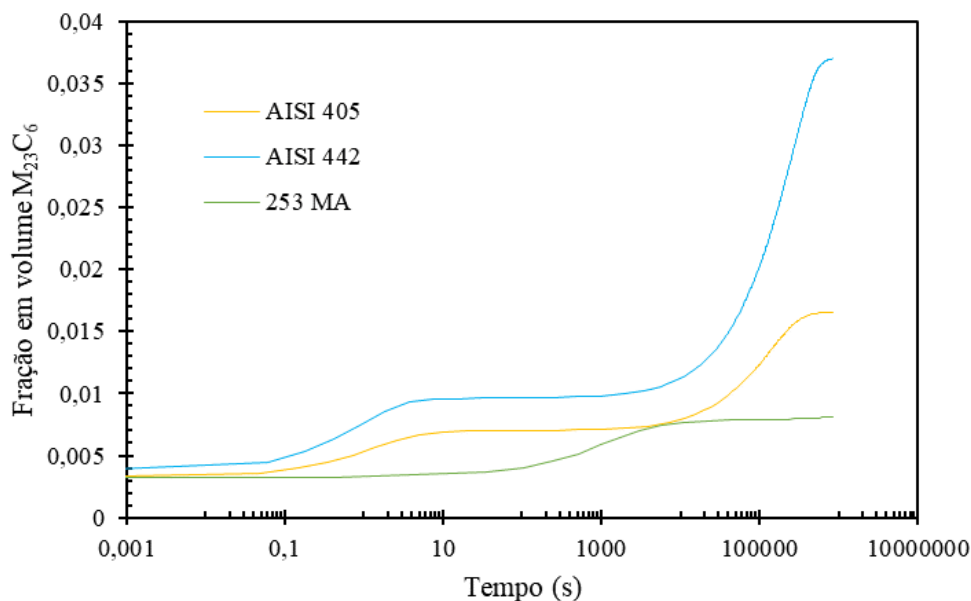
Dessa forma, os resultados encontrados na simulação são mais comparativos enquanto ainda não existem dados disponíveis na literatura sobre as ligas estudadas.

#### **4.2.5 Comparações entre as ligas**

As simulações difusivas foram realizadas para as ligas estudadas em função da formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e fase Sigma baseado em duas condições: solubilizado e tratado termicamente. Em relação aos carbonetos, todas as simulações foram feitas considerando a solubilização do material. Já a fase Sigma foi simulada considerando tanto o tratamento térmico quanto a condição solubilizada, em que os mesmos parâmetros foram utilizados.

Com o intuito de comparar os resultados obtidos, a Figura 91 expõe a fração em volume de carbonetos a  $700^{\circ}C$  por período de 10 dias para as ligas AISI 405, AISI 442 e 253 MA. Analisando esse caso especificamente, a melhor opção se trata do 253 MA, pois o material apresentou menor cinética de formação de fases, revelando uma boa opção para a aplicação ao analisar esse quesito. O AISI 405 e o AISI 442, para o mesmo período, já atingem o platô da curva sigmoidal enquanto a liga austenítica não alcança tal região nem mesmo para tempos até 10 mil dias.

Figura 91 - Fração em volume de carbonetos para diversas ligas a 700°C com tempo máximo de 10 dias



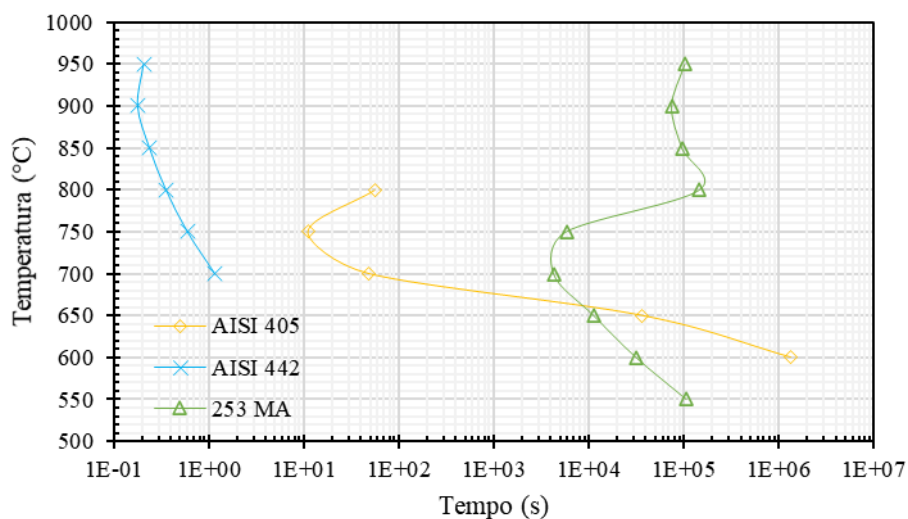
Fonte: Autora

Outra maneira de comparar as ligas se dá por intermédio do diagrama TTP de início de formação da fase. A Figura 92 abrange tais resultados para as ligas AISI 405, AISI 442 e 253 MA.

Conforme o diagrama, para temperaturas superiores a 700°C o 253 MA é a melhor opção pois apresenta cinética de formação de fases mais lenta ao ser comparado com os demais, mas para temperaturas inferiores o AISI 405 se mostrou com melhor desempenho. Já o AISI 442 teve a maior cinética de precipitação.

Contudo, não é possível dizer que o AISI 405 teria melhor comportamento nos tubos dos recuperadores de calor ao ser comparado com o AISI 442 pois outros fatores devem ser considerados. O teor de cromo, por exemplo, traz grandes influências sobre o comportamento do material, já que maiores quantidades permitem maior resistência à oxidação. Portanto os resultados obtidos devem ser analisados com cuidado.

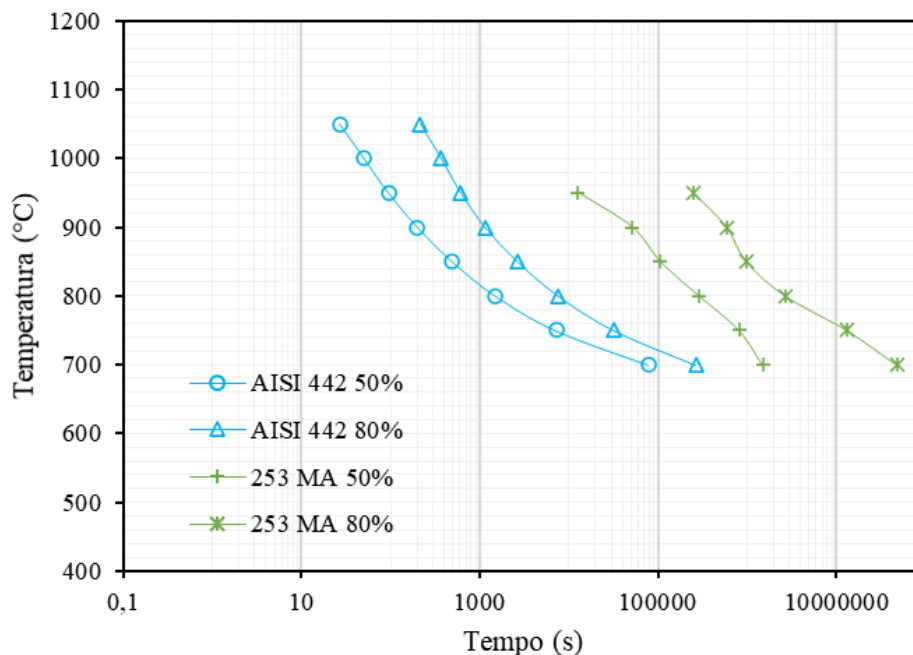
Figura 92 - Diagrama TTP de início de formação de carbonetos para as ligas AISI 405, AISI 442 e 253 MA



Fonte: Autora

A Figura 93 compara os dois diagramas TTP da formação de carbonetos que foram obtidos no presente trabalho. Para 50% e 80% de formação da fase, o 253 MA apresentou cinética de precipitação mais lenta, sendo preferível sua utilização ao analisar somente a formação de fases. A 800°C, por exemplo, enquanto o AISI 442 precipita 50% da fase em 1000 segundos, o 253 MA leva aproximadamente 110000 segundos para formar a mesma porcentagem.

Figura 93 - Diagrama TTP formação de carbonetos para as ligas AISI 442 e 253 MA



Fonte: Autora

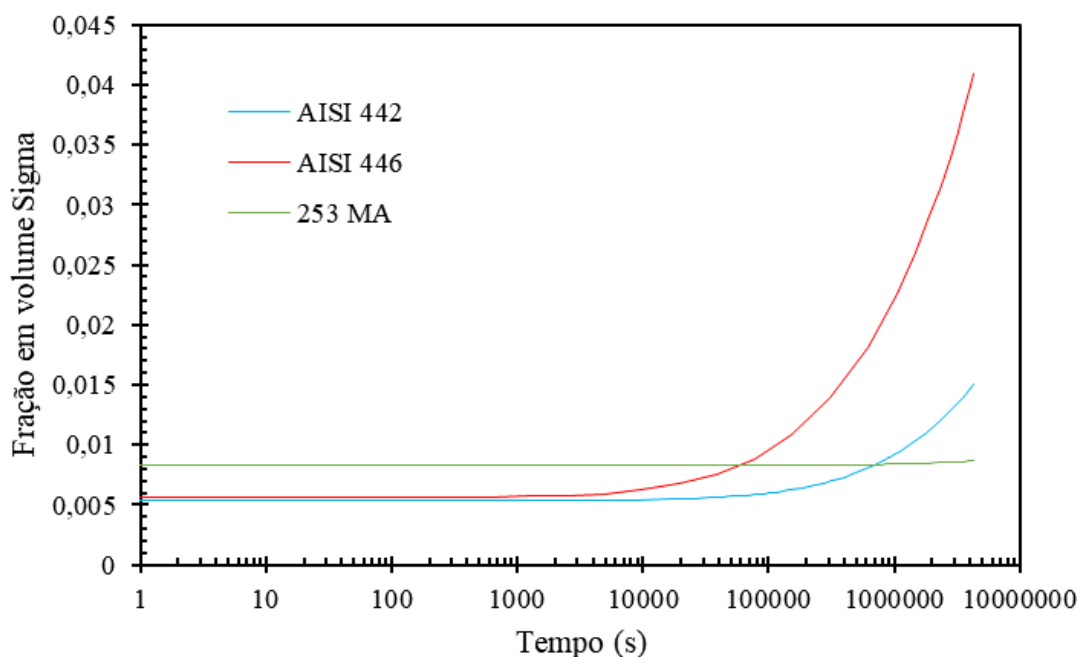
Para a condição solubilizada em função dos carbonetos de cromo, o 253 MA se mostrou como a melhor escolha para o material do tubo do recuperador de calor ao analisar somente a formação de fases. Entretanto, outros fatores devem ser considerados e avaliados para a escolha do material.

Ao realizar o comparativo para a fase Sigma é possível analisar também em relação a condição do material tratado termicamente, ou seja, como é entregue ao cliente. Assim, a fração volumétrica de fase Sigma formada a 650°C com tempo máximo de 50 dias pode ser comparada para as ligas AISI 442, AISI 446 e 253 MA na Figura 94.

Novamente a liga 253 MA apresentou melhor comportamento cinético em relação as demais ligas consideradas apesar de possuir maior fração de Sigma conforme o diagrama de equilíbrio (Figura 30).

Já ao observar somente o AISI 442 e o AISI 446, é notório que o AISI 446 tem maior cinética de precipitação. Uma hipótese para tal comportamento é por causa do alto nível de cromo na composição química do material. Assim, a partir somente desse critério de formação de fase, o AISI 446 não seria uma boa opção frente o AISI 442.

Figura 94 - Fração em volume de Sigma para diversas ligas a 650°C com tempo máximo de 50 dias



Fonte: Autora

Nos aços inoxidáveis austeníticos a precipitação de  $\sigma$  é mais lenta ao ser comparada com o AIF (SEDRIKS, 1996) com centenas ou milhares de horas necessárias para precipitar baixas frações volumétricas da fase (PIMENTA JR; REICK; PADILHA, 2000; GUILHERME; DE OLIVEIRA, 2012). Isso explica o motivo pelo qual o 253 MA apresentou melhor comportamento cinético ao ser comparado com as demais ligas ferríticas.

A partir dos resultados das simulações realizadas no DICTRA<sup>®</sup>, o 253 MA apresentou melhor desempenho em relação a cinética de formação das fases ao ser comparado com as demais ligas ferríticas. Entretanto para a seleção adequada de materiais é necessário analisar o meio em que o material está inserido, esforços, entre outros.



## 5 CONCLUSÃO

O trabalho teve como objetivo estudar a formação de carbonetos  $M_{23}C_6$  e fase Sigma para cinco ligas de aços inoxidáveis a serem aplicadas em um recuperador de calor de uma companhia siderúrgica por intermédio de simulações computacionais com os softwares Thermo-Calc<sup>®</sup> para situações de equilíbrio e DICTRA<sup>®</sup> para a simulação da cinética do processo. As cinco ligas estudadas foram: AISI 442, AISI 409, AISI 405, AISI 446 e 253 MA. Dessa maneira as principais conclusões do trabalho são:

1. Aços inoxidáveis austeníticos possuem cinética de precipitação de fase mais lenta em relação aos aços inoxidáveis ferríticos estudados;
2. De forma geral, os carbonetos de cromo apresentam cinética de precipitação mais rápida ao serem comparados com a fase Sigma;
3. Há boa aderência do modelo de formação das fases a partir do contorno de grão com o modelo adotado no DICTRA<sup>®</sup>;
4. O *software* pode ser utilizado como auxílio para avaliar desempenho de materiais a longo prazo, economizando custos;
5. O *software* é sensível a presença de nitrogênio nas ligas, muitas vezes impedindo que a simulação seja feita;
6. O tamanho da célula computacional e geometria apresentam significativa variação sem apresentar dados que sejam convergentes. Assim, são parâmetros que requerem calibração conforme a demanda da simulação a ser realizada.

## **6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

1. Realização dos testes por intermédio de cupons de ensaio no recuperador para validação dos resultados obtidos nas simulações;
2. Simulações computacionais considerando a composição dos gases em que os tubos são submetidos, verificando a possível formação de óxidos;
3. Estudos de outras ligas em aplicações similares com o intuito de investigar o comportamento de materiais utilizados em aplicações com elevado tempo de vida.

## REFERÊNCIAS

ASTM International. **ASTM A176 – 99 (Reapproved 2016)**: Standard Specification for Stainless and Heat-Resisting Chromium Steel Plate, Sheet, and Strip. PA, 1999.

ASTM International. **ASTM A213/A213M – 19** - Standard Specification for Seamless Ferritic and Austenitic Alloy-Steel Boiler Superheater, and Heat-Exchanger Tubes. PA, 2019.

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

ANDERSSON, J.O. Thermo-Calc & Dictra, computational tools for materials science. **Calphad**, v. 26, n.2, 2002. p.273-312.

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

AZOM. **Stainless Steel – Grade 405 (UNS S40500)**. AZOM, 2012.

BORGENSTAM et al. DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys. **Journal of Phase Equilibria**, v. 21, n. 3, 2000, p. 269-280.

ÇENGEL, Y.A.; GHAJAR, A. **Transferência de calor e massa: uma abordagem prática**. 4 ed. Brasil: AMGH Editora Ltda., 2012.

COVARRUBIAS, O.; PARAMO, V. Characterization and Processing of AISI 405 Stainless Steel for Energy Generation Applications. **Materials Research Society**, v. 1274, 2010.

DA SILVA, J.M.F. **Melhoria da lingotabilidade do aço inoxidável ferrítico AISI 409 na ArcelorMittal Inox Brasil**. 2009. 87f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

DARNFORS, S.; LUMB, W. Avesta 253MA – A New Heat Resisting Stainless Steel. **Steel Times**, 1978.

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

DAVISON, R.M. et al. A review of worldwide developments in stainless steels. **Materials & Design**, v.7, n.3, 1986, p. 111-119.

DE ANDRADE, T.F. **Precipitação de fase de laves no aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb**. 2006. 85f. Dissertação de mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

DOS SANTOS, D.C. **Estudo das transformações de fase isotérmicas do aço UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C**. 213. 303f. Tese de doutorado – Instituto tecnológico de aeronáutica, São José dos Campos, 2013.

FERREIRA, R.C. **Estudo da formação da fase Sigma em aços inoxidáveis austeníticos – Foco nas ligas 317, 317L e 317LN**. 2009. 72f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GARZÓN, C.M.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Modelamento Termodinâmico e Cinético por meio do Método Calphad do Processamento Térmico e Termoquímico de Aços. **Revista matéria**, v. 11, n.2, 2006, p. 70-87.

GASTEC. **Recuperador de convecção Peiler**. 2012. Disponível em: <<http://www.gastec.com.br/?cat=32>>. Acesso em: 18 out. 2020.

GUILHERME, L.H.; OLIVEIRA, M.F. O estado da arte da precipitação de fase Sigma em aços inoxidáveis austeníticos: foco na liga AISI 316L. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2012, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Documentar, 2012.

GUIMARÃES, A.A. **Estudo da precipitação de carbonetos e da fase Sigma no aço inoxidável tipo AISI 446 sob condições de trabalho em forno de radiação**. 2002. 154f. Tese de doutorado – UNICAMP, Campinas, 2002.

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

GILMAN, J.J. Hardening of high-chromium steels by Sigma phase transformation. **Transactions of the A.S.M.**, v.43, p. 161-192, 1951.

HALL, E.O.; ALGIE, S.H. The Sigma Phase. **Metallurgical Reviews**, v.11, 1966, p. 61-88.

KIM, J. K. et al. Intergranular corrosion of Ti-stabilized 11 wt% Cr ferritic stainless steel for automotive exhaust systems. **Corrosion Science**, n. 51, p.2716-27223, 2009.

KOLLI, S. **The importance of steel chemistry and thermal history on the sensitization behavior in austenitic stainless steels: Experimental and modeling assessment**. Materials Today Communication, n.24, p.1-11, 2020.

MÉLO, E.B. **Influência das transformações de fase a 475°C e a 650°C no comportamento eletroquímico do aço UNS S31803**. 2013. 283f. Teses de doutorado – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2013.

MORAIS, L.da C. **Simulação da cinética de formação da fase Sigma durante envelhecimento isotérmico de aço inoxidável dúplex**. Dissertação de mestrado - Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2017.

- MORAIS, L. da C.; MAGNABOSCO, R. Experimental investigations and DICTRA<sup>®</sup> simulation of Sigma phase formation in a duplex stainless steel. **Calphad**, v. 58, 2017, p.214-218.
- PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades**. Hemus, 1994.
- PADILHA, A.F.; RIOS, P.R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International**, v.42, p. 325-327, 2002.
- PERUSSI, R. **Análise do desempenho de trocadores de calor de fluxo cruzado por simulação numérica**. 2010. 138f. Dissertação de mestrado – Escola de engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- PIMENTA JR, F.C.; REICK, W.; PADILHA, A.F. Estudo comparativo entre a precipitação da fase Sigma em um aço inoxidável superferrítico e um aço inoxidável dúplex. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Documentar, 2000.
- PORTER, D.; EASTERLING, K.; SHERIF. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. CRC, Press, 3<sup>a</sup> ed., 2009.
- SANDVIK. **Sandvik 1C356 tube and pipe, seamless**. Sandvik, 2019, 5 p.
- SANDVIK. **Sandvik 253MA tube and pipe, seamless**. Sandvik, 2017, 12 p.
- SANDVIK. **Sandvik 4C54 tube and pipe, seamless**. Sandvik, 2019, 10 p.
- SANDVIK. **Stainless tubes for high temperature applications**. Sandvik, 2006, 20 p.
- SAINT-EXUPÉRY, A. **O pequeno príncipe**. 25 ed. Rio de Janeiro: Agir, 1983.
- SCHNEIDER, A. Application of the Calphad method for ferritic boiler steels. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, n. 1, v. 13, p. 64-74, 2016.
- SERRA, E.C. et al. Oxidação do aço inoxidável ABNT 5601 – grau 409 em altas temperaturas em atmosfera de argônio. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, n. 1, v. 15, p. 2-7, 2018.
- SEDRIKS, A.J. **Corrosion of Stainless Steels**. 2 ed. NY: John Wiley & Sons, 1996.
- SEONG, B.G.; HWANG, S.Y.; KIM, K.Y. High-temperature corrosion of recuperators used in steel mills. **Surface and Coatings Technology**, n. 126, p.256-265, 2000.
- SPAGHETTI, A.; DAY, K. **Improve energy efficiency with the right recuperator tubes**. In AISTech, 2018, Pennsylvania.

STEUDEL, G. **Estudo da cinética de “fragilização de 475°C” e seus efeitos nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis AISI 430 e SAF 2507**. 2018. 222f. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.

THERMO-CALC. **Thermo-Calc Documentation Set: Thermo-Calc Version 2019b**. 2019.

VAN NIEKERK, C.J.; DU TOIT, M. Sensitization behavior of 11-12% Cr AISI 409 stainless steel during low heat input welding. **The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 111, p. 243-255, 2011.

VICENTE, A. A. **Estudo da resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas de um aço inoxidável austenítico microligado ao cério soldado pelo processo mig/mag com diferentes gases de proteção**. 2017. 157f. Tese de doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

VILLANUEVA, D.M.E. et al. Comparative study on Sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Technology**, v.22, n.9, p. 1098-1104, 2006.

WESSMAN, S. On the use of computational thermodynamics for predicting the precipitation and growth of secondary phases in stainless steels. In: 10th European Stainless Steel Conference, 2019, Viena. **Anais...** Viena: ASMET, 2019. p. 198- 206.