

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DAS VARIÁVEIS QUE AFETAM A  
TENACIDADE E A DUCTILIDADE DO AÇO PH13-8Mo  
UTILIZADO NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA

*Rômulo Fernandes Moreno*

**São Carlos  
2013**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS QUE AFETAM A  
TENACIDADE E A DUCTILIDADE DO AÇO PH13-8Mo  
UTILIZADO NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA**

*Rômulo Fernandes Moreno*

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Professor Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

Agência Financiadora: Villares Metals S.A.

**São Carlos**

**2013**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M843ev

Moreno, Rômulo Fernandes.

Estudo das variáveis que afetam a tenacidade e a ductilidade do aço PH13-8Mo utilizado na indústria aeronáutica / Rômulo Fernandes Moreno. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

91 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Metalurgia. 2. Aço PH13-8Mo. 3. Aço - tenacidade. 4. Aço - ductilidade. 5. Indústria aeronáutica. I. Título.

CDD: 669 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha querida Família: aos meus Pais – Ederaldo Antônio Moreno Alfonso e Virgínia Maria Fernandes Moreno; ao meu Irmão – Felipe Fernandes Moreno; e a minha Avó Êda Posi Fernandes.

## **CURRICULUM VITAE**

Engenheiro de Materiais – Metalurgista pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

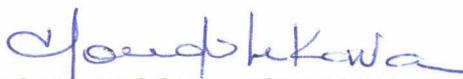


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

**RÔMULO FERNANDES MORENO**

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 27 DE OUTUBRO DE 2012

BANCA EXAMINADORA:

  
TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA  
PPG-CEM UFSCar

  
ALBERTO MOREIRA JORGE JÚNIOR  
PPG-CEM UFSCar

  
RAFAEL AGNELLI MESQUITA  
UNINOVE- SÃO PAULO



## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com o Projeto. Agradeço:

Aos colegas José Carlos Rillo Rodrigues, Luiz Gustavo Gomes Alves, Pedro Sérgio Andrijauskas e Rafael Agnelli Mesquita; pelo rico auxílio e participação neste trabalho, e também pelos ensinamentos e oportunidades desde o início de minha vida profissional em 2006. Serei eternamente grato.

Aos colegas Alexandre Sokolowski e Celso Antonio Barbosa pela orientação em todo o projeto, desde a definição do tema até a realização de toda a parte experimental.

Aos colegas, também do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Villares Metals, Alexandre Bellegard Farina, Carlos Batista de Aguiar Rosa, Clayton Paspardelli e Mário César Mantovani.

Ao colega Alain Jean Isoré, pelo auxílio, orientação e disponibilização de dados do aço 13-8.

Ao meu Orientador, Professor Dr. Tomaz Ishikawa e aos funcionários do PPG-CEM e DEMa pela ajuda prestada durante a realização do curso de Mestrado.



## RESUMO

O aço inoxidável endurecível por precipitação PH13-8Mo (13-8) é um aço de elevada resistência mecânica utilizado na indústria aeronáutica. Além da elevada resistência mecânica, este aço possui ductilidade e tenacidade relativamente elevadas para o nível de resistência atingido. A indústria aeronáutica vem, cada vez mais, solicitando materiais de alta resistência mecânica com tenacidade e ductilidade mais elevadas em relação às solicitações atuais. A Villares Metals, usina siderúrgica produtora de aços e ligas especiais, é fornecedora do aço 13-8 (marca Villares N4534QA) para as indústrias do segmento aeronáutico, como Embraer e ELEB (fabricante dos trens de pouso dos aviões da Embraer). Apesar do aço 13-8 da Villares Metals atender as principais normas internacionais e do segmento aeronáutico, é prática desta empresa estar sempre buscando melhorar os seus produtos e acompanhar as novas solicitações dos clientes e do mercado. Sendo assim, é de seu interesse produzir o aço 13-8 com tenacidade e ductilidade mais elevadas. Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar as variáveis que afetam a tenacidade e a ductilidade do aço 13-8 com o objetivo de se obtê-lo com estas propriedades otimizadas. Foram estudados os efeitos de elementos de liga, de elementos residuais, do processo de elaboração (refusão), dos processos de conformação a quente (forjamento e laminação) e do processo de tratamento térmico. A verificação desses efeitos foi realizada através de ensaios mecânicos de tração e de impacto Charpy V.



## **ABSTRACT**

### **ESTUDY OF THE VARIABLES WHICH AFFECT THE TOUGHNESS AND THE DUCTILITY OF THE PH13-8Mo STEEL UTILIZED IN THE AEROSPACE INDUSTRY**

Precipitation Hardening Stainless Steel PH13-8Mo is a high strength steel used in the aerospace industry. Beyond the high strength, this grade has relatively high toughness and ductility for the strength achieved. The aerospace industry is increasingly asking for high strength materials with higher toughness and ductility than the actual limits required. Villares Metals, manufacturer of specialty steels and alloys, supplies the 13-8 steel (Villares grade N4534QA) for the aerospace industry like Embraer and ELEB (landing gear manufacturer of Embraer aircrafts). Although Villares 13-8 steel meets the international and the aerospace specifications, is characteristic of this company to improve its products and follow the new requirements of the customers and the market. Thus, is of its interest to produce the 13-8 steel with higher toughness and ductility. Therefore, the objective of this work is to study the variables which affect the 13-8 steel toughness and ductility aiming to produce it with improved properties. It were studied the effect of the alloying and residual elements, steelmaking process (remelting), hot forming process (forging and rolling) and heat treatment process. The verification of these effects was verified through tensile and impact Charpy V tests.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS ENDURECÍVEIS POR PRECIPITAÇÃO.....	3
2.2 MECANISMO DE ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO.....	6
2.2.1 Definição.....	6
2.2.2 Tratamentos Térmicos envolvidos.....	8
2.2.3 Mecanismos de Endurecimento.....	11
2.3 O AÇO PH13-8Mo.....	12
2.3.1 Introdução.....	12
2.3.2 Composição Química.....	14
2.3.3 Microestrutura.....	17
2.3.4 Processo de Fusão.....	31
2.3.5 Processo de Tratamento Térmico.....	32
2.3.6 Propriedades.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1 Levantamento das curvas de envelhecimento.....	43
3.2 Efeito da temperatura de envelhecimento.....	43
3.3 Efeito dos processos de conformação a quente.....	44
3.4 Efeito do processo de refusão.....	44
3.5 Efeito do Al e do S.....	45
3.6 Efeito do N.....	45

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 Levantamento das Curvas de Envelhecimento.....	49
4.2 Efeito da temperatura de envelhecimento.....	50
4.3 Efeito dos processos de conformação a quente.....	53
4.4 Efeito do processo de refusão.....	55
4.5 Efeito do Al.....	58
4.6 Efeito do S.....	60
4.7 Efeito do Ti.....	64
4.8 Efeito do N.....	65
4.8.1 Verificação do efeito do N através de resultados de lotes industriais do aço 13-8 da Villares Metals.....	65
4.8.2 Verificação do efeito do N através do estudo de corridas fundidas no Centro de P&D.....	67
4.8.2.1 Composição Química das corridas.....	67
4.8.2.2 Análise no material solubilizado.....	68
4.8.2.3 Análise do material no estado envelhecido (condição H1000).....	71
4.8.3 Determinação do mecanismo de atuação do N.....	78
4.8.3.1 Análise da fratura de corpos de prova de impacto por MEV.....	79
4.8.3.2 Análise da fratura dos corpos de prova de impacto por FEG.....	82
5 CONCLUSÕES .....	85
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	87
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	89

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição Química e Propriedades Mecânicas dos principais Aços Inoxidáveis PH.....	5
Tabela 2.2: Composição Química do aço PH13-Mo.....	14
Tabela 2.3: Tratamentos de Envelhecimento para o aço PH13-Mo.....	33
Tabela 2.4: Propriedades de Tração.....	34
Tabela 2.5: Resistência ao Impacto para diferentes condições de envelhecimento.....	37
Tabela 4.1: Dureza e impacto do N4534QA versus temperatura de Envelhecimento.....	51
Tabela 4.2: Índices de microinclusões das corridas VIM+ESR+VAR e VIM+VAR.....	56
Tabela 4.3: Composição Química das corridas.....	57
Tabela 4.4: Resultados de Tração – material VIM+ESR+VAR versus VIM+VAR.....	58
Tabela 4.5: Propriedades Mecânicas após redução do teor de Al.....	60
Tabela 4.6: Composição Química das corridas.....	68
Tabela 4.7: Teor de Austenita no estado solubilizado.....	69
Tabela 4.8: Teor de Austenita no estado envelhecido.....	71
Tabela 4.9: Propriedades de Tração – Longitudinal.....	74
Tabela 4.10: Propriedades de Tração – Transversal.....	75
Tabela 4.11: Impacto Charpy V a temperatura ambiente – Longitudinal e Transversal.....	76
Tabela 4.12: Impacto Charpy V @-40°C – Longitudinal e Transversal.....	77



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Microestrutura do aço inoxidável Endurecível por Precipitação PH13-8Mo no estado solubilizado e envelhecido a 538°C. 100X. Villela. Estrutura martensítica com granulação fina. Não é possível observar os compostos intermetálicos de NiAl.....	5
Figura 2.2: Diagrama de Equilíbrio esquemático de uma liga que pode ser endurecida por envelhecimento.....	7
Figura 2.3: Gráfico esquemático dos tratamentos térmicos de Solubilização e Envelhecimento.....	9
Figura 2.4: Curvas de envelhecimento a diferentes temperaturas de envelhecimento.....	10
Figura 2.5: Pilone. Os parafusos que unem o pilone à asa são de aço 13-8....	14
Figura 2.6: Carbonitreto de Ti (partículas laranjas) na matriz martensítica do aço 13-8 envelhecido a 538°C. 500X. Villela.....	16
Figura 2.7: Sulfetos de Al (partículas negras) na matriz martensítica do aço 13-8 envelhecido a 538°C. 2000X.....	16
Figura 2.8: Diagrama de Equilíbrio obtido no Thermocalc para o aço 13-8 mostrando que a sequência de solidificação é líquido (linha 6) – ferrita (linha 1) – austenita (linha 3) e que não há a formação de carbonetos primários.....	17
Figura 2.9: Microestrutura do aço 13-8 após solubilização constituída de pacotes irregulares de martensita. 500X. Villela.....	19
Figura 2.10: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando os pacotes de martensita do aço 13-8 após solubilização. Cada pacote de martensita é constituído de várias ripas paralelas de martensita.....	19
Figura 2.11: (a) Carboneto de Mo do tipo MC e (b) austenita retida no aço 13-8 após solubilização.....	20
Figura 2.12: Morfologia acicular da austenita retida no aço 13-8 no estado solubilizado.....	21
Figura 2.13: Diagrama de Equilíbrio obtido no Thermocalc para o aço 13-8	

mostrando que os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ se dissolvem acima de 870°C (linha nº5).....	22
Figura 2.14: Estrutura cristalina do tipo CsCl (B2), que é a estrutura do composto intermetálico NiAl.....	23
Figura 2.15: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando os precipitados finos e esféricos de NiAl no aço 13-8 solubilizado e envelhecido a 575°C por 4 horas.....	24
Figura 2.16: Microscopia eletrônica de transmissão do aço 13-8 envelhecido por 4h a (a) 450°C, (b) 510°C, (c) 550°C e (d) 620°C.....	25
Figura 2.17: Análise 3DAP mostrando segregação de Cr e Mo na interface precipitado NiAl/matriz no aço 13-8.....	26
Figura 2.18: Teor de austenita revertida no aço 13-8 em função da temperatura de envelhecimento.....	27
Figura 2.19: Microestrutura do aço 13-8 solubilizado e envelhecido a 625°C por 4 horas mostrando os blocos de austenita revertida na matriz martensítica.....	28
Figura 2.20: Morfologia da austenita revertida (partículas brancas) no aço 13-8 envelhecido a 600°C.....	29
Figura 2.21: Microestrutura do aço 13-8 após envelhecimento a: (a) 425°C, (b) 525°C e (c) 600°C. 500X.....	29
Figura 2.22: Ferrita delta (fase alongada e branca) na matriz martensítica do aço 13-8 envelhecido a 538°C. 200X. Villela.....	30
Figura 2.23: Efeito do teor de inclusões nas propriedades de tração do aço 4340.....	31
Figura 2.24: Curvas tensão-deformação para diferentes condições de envelhecimento.....	35
Figura 2.25: Limite de escoamento versus temperatura de envelhecimento para o aço 13-8.....	36
Figura 2.26: Resistência ao impacto e limite de escoamento do aço 13-8 em função da temperatura de envelhecimento.....	37
Figura 2.27: Modos de fratura dos corpos de prova de impacto	

Charpy V a 400°C (a), 500°C (b) e 550°C (c).....	38
Figura 2.28: Resistência ao Impacto em função da temperatura de solubilização para diferentes condições de envelhecimento.....	39
Figura 2.29: Resistência ao Impacto na transversal do aço 13-8 envelhecido na condição H1050 em função dos teores de S e de N.....	39
Figura 2.30: Resistência ao impacto Charpy V versus teor de austenita retida.....	40
Figura 3.1: Lingotes de PH13-8Mo fundidos no forno VIM do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Villares Metals: (a) Corrida 1106741 – de baixo N (27 ppm); (b) Corrida 1106717 – de alto N (110 ppm).....	46
Figura 3.2: Barras forjadas de PH13-8Mo (Qd. 80,00 mm).....	47
Figura 4.1: Curvas de Envelhecimento do aço N4534QA.....	49
Figura 4.2: Dureza e impacto do N4534QA versus temperatura de envelhecimento.....	52
Figura 4.3: Microestrutura do N4534QA envelhecido a: (a) 535°C; (b) 540°C; (c): 545°C. Villela. 100X.....	52
Figura 4.4: Ferrita delta (fase alongada e branca) na matriz martensítica do aço N4534QA envelhecido a 538°C. 200X. Villela.....	54
Figura 4.5: Diagrama de Equilíbrio obtido no Thermocalc para o aço 13-8 mostrando que a sequência de solidificação é líquido (linha 6) – ferrita (linha 1) – austenita (linha 3) e que não há a formação de carbonetos primários.....	55
Figura 4.6: Gráfico Impacto Charpy V a temperatura ambiente versus teor de Al.....	59
Figura 4.7: Gráfico RA/AL versus teor de S.....	61
Figura 4.8: Gráfico Impacto Charpy V a temperatura ambiente versus teor de S.....	62
Figura 4.9: Sulfetos de Al no lote 1466330 do aço 13-8. Sem ataque. 2000X.....	63
Figura 4.10: Raios X que detectaram a presença de Al e S nas inclusões. (a): Raios X Al. (b): Raios X S.....	63

Figura 4.11: Carbonitreto de Ti (partículas laranjas) na matriz martensítica do aço 13-8 envelhecido a 538°C. Villela. 500X.....	64
Figura 4.12: Gráfico Impacto Charpy V a temperatura ambiente versus teor de N.....	66
Figura 4.13: Gráfico Redução de Área versus teor de N.....	66
Figura 4.14: Corrida 1106741 (N = 27 ppm). 100X. Villela.....	69
Figura 4.15: Corrida 1106717 (N = 110 ppm). 100X. Villela.....	70
Figura 4.16: Corrida 1106741 (N = 27 ppm). 500X. Villela.....	70
Figura 4.17: Corrida 1106717 (N = 110 ppm). 500X. Villela.....	71
Figura 4.18: Corrida 1106741 (N = 27 ppm). 100X. Villela.....	72
Figura 4.19: Corrida 1106717 (N = 110 ppm). 100X. Villela.....	73
Figura 4.20: Corrida 1106741 (N = 27 ppm). 500X. Villela.....	73
Figura 4.21: Corrida 1106717 (N = 110 ppm). 500X. Villela.....	74
Figura 4.22: Gráfico Redução de Área e Alongamento na longitudinal versus Teor de N.....	75
Figura 4.23: Gráfico Redução de Área e Alongamento na transversal versus Teor de N.....	76
Figura 4.24: Impacto Charpy V a temperatura ambiente versus Teor de N (Longitudinal e Transversal).....	77
Figura 4.25: Impacto Charpy V @ - 40°C versus teor de N (Longitudinal e Transversal).....	78
Figura 4.26: Região da fratura do corpo de prova de impacto 399-08 (64,3J - corrida 1106741 – N = 27 ppm). 150X.....	80
Figura 4.27: Região da fratura do corpo de prova de impacto 405-09 (19,8J - corrida 1106717 – N = 110 ppm). 150X.....	80
Figura 4.28: Região da fratura do corpo de prova de impacto 399-08 (64,3J – corrida 1106741 – N = 27 ppm). Composta principalmente de dimples. 500X.....	81
Figura 4.29: Região da fratura do corpo de prova de impacto 405-09 (19,8J – corrida 1106717 – N = 110 ppm). Composta de dimples e planos de clivagem. 500X.....	81
Figura 4.30: FEG da matriz em corpo de prova com baixo impacto.	

5000X.....	82
Figura 4.31: EDS da matriz mostrada na Figura 4.30.....	83
Figura 4.32: FEG da matriz em corpo de prova com alto impacto.	
5000X.....	83
Figura 4.33: EDS da matriz mostrada na Figura 4.32.....	84



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- AL – alongamento no ensaio de tração em %
- Al – alumínio
- C – carbono
- CCC – estrutura cúbica de corpo centrado
- CFC – estrutura cúbica de face centrada
- Co – cobalto
- Cr – cromo
- Cu – cobre
- DR – dureza
- Fe – ferro
- FEG: Field Emission Gun
- H – hidrogênio
- KV – energia absorvida no ensaio de impacto Charpy V em J
- K1c – tenacidade à fratura em MPa.m<sup>1/2</sup>
- LE – Limite de escoamento a 0,2% de deformação no ensaio de tração em MPa
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- Mo – molibdênio
- N – nitrogênio
- Nb – nióbio
- Ni – níquel
- O – oxigênio
- PREN – Pitting Resistance Equivalent Number
- RA – redução de área ou estricção no ensaio de tração em %
- RT – Limite de Resistência em tração em MPa
- S – enxofre
- Se – selênio
- Si – silício
- Ti – titânio
- Tenv – Temperatura de envelhecimento

TG – Tamanho de Grão

V – vanádio

VAR – Refusão a Arco sob Vácuo

VIM – Fusão por Indução a Vácuo

W – tungstênio

## 1 INTRODUÇÃO

O aço inoxidável endurecível por precipitação PH13-8Mo (13-8) é um aço de elevada resistência mecânica utilizado na indústria aeronáutica. Além da elevada resistência mecânica, este aço possui ductilidade e tenacidade relativamente altas para o nível de resistência atingido.

A indústria aeronáutica vem, cada vez mais, solicitando materiais de alta resistência mecânica com tenacidade e ductilidade mais elevadas em relação às solicitações atuais. Um exemplo disso é a norma AMS 5934, que é a norma aeronáutica para barras do aço 13-8 com tenacidade elevada. Esta norma é idêntica à norma padrão deste aço, AMS 5629, diferenciando-se apenas na solicitação de tenacidade.

A Villares Metals, usina siderúrgica produtora de aços e ligas especiais, é fornecedora do aço 13-8 (marca Villares N4534QA) para as indústrias do segmento aeronáutico, como Embraer, ELEB (fabricante dos trens de pouso dos aviões da Embraer) e Messier Dowty (fabricante dos trens de pouso dos aviões da Airbus). Apesar do aço 13-8 da Villares Metals atender as principais normas internacionais e do segmento aeronáutico, é prática desta empresa estar sempre buscando melhorar os seus produtos e acompanhar as novas solicitações dos clientes e do mercado. Sendo assim, é de seu interesse produzir o aço 13-8 com tenacidade e ductilidade mais elevadas. Além do mais, o desenvolvimento e fornecimento do aço 13-8 pela Villares Metals é relativamente recente, tendo-se iniciado em 2006.

Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar as variáveis que afetam a tenacidade e a ductilidade do aço 13-8 com o objetivo de se obtê-lo com estas propriedades otimizadas.

Foram estudados os efeitos de elementos de liga, de elementos residuais, do processo de elaboração (refusão), dos processos de conformação a quente (forjamento e laminação) e do processo de tratamento térmico. A verificação desses efeitos foi realizada através de ensaios mecânicos de tração e de impacto Charpy V.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS ENDURECÍVEIS POR PRECIPITAÇÃO

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação ou PHs (do inglês Precipitation Hardenable) são aços nos quais o mecanismo de endurecimento não envolve o C, mas sim a precipitação de compostos intermetálicos após um tratamento térmico de solubilização e envelhecimento. São ligas Fe-Cr-Ni com adições de Cu, Nb, Ti, Mo ou Al, que formarão os precipitados intermetálicos. O teor de C é relativamente baixo. [1]

A dureza e a resistência mecânica aumentam após a precipitação de compostos intermetálicos, pois estes restringem ou dificultam o movimento das discordâncias na matriz metálica. Ao encontrar um precipitado, a discordância deverá cortá-lo ou então contorná-lo para continuar com o movimento. [2; 3; 4]

O endurecimento por precipitação começou a ser estudado pelo metalurgista alemão Alfred Wilm, em 1906. [5] Mas o desenvolvimento dos aços inoxidáveis PH teve seu início a partir de modificações dos aços inoxidáveis austeníticos clássicos 18-8, durante a Segunda Guerra Mundial, devido à necessidade de materiais com elevadas resistências mecânica e à corrosão à um custo mais baixo em relação aos austeníticos. Foram inicialmente desenvolvidos para a indústria aeronáutica e aeroespacial. Mas são hoje amplamente utilizados em diversos segmentos, tais como nas indústrias de extração de petróleo, de química e petroquímica, de papel e celulose e de alimentos. [6]

Este aumento na utilização dos aços PHs se deve: à relativa facilidade de fabricação desses aços nas usinas siderúrgicas (geralmente há boa plasticidade a quente para os processos de forjamento e de laminação); à obtenção da alta resistência com simples tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento; à relativa alta ductilidade associada a alta resistência atingida e a alta resistência à corrosão (similar ao austenítico 304). [6]

Os aços inoxidáveis PH são subdivididos de acordo com a estrutura que apresentam a temperatura ambiente em martensíticos, austeníticos e semi-

austeníticos. Os martensíticos foram desenvolvidos a partir da redução do teor de Ni e da adição de elementos como Cu, Nb ou Al para a formação dos precipitados.

A resistência mecânica está entre as resistências dos aços inoxidáveis martensíticos e dos aços maraging. A resistência à corrosão é similar a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico 304. [7]

No tratamento térmico de solubilização, os elementos de liga são dissolvidos no campo austenítico e o rápido resfriamento posterior os mantém em solução sólida. Para os aços PH martensíticos, a estrutura martensítica apresenta baixa dureza, devido ao baixo teor de C. No tratamento térmico de envelhecimento – numa temperatura inferior à temperatura utilizada na solubilização – ocorre a precipitação dos compostos intermetálicos; responsáveis pela alteração da dureza e resistência mecânica. Esses compostos intermetálicos são extremamente pequenos – da ordem de nanômetros e até de angstrons – e não podem ser observados por metalografia. A temperatura e o tempo de envelhecimento são parâmetros essenciais. Em função desses parâmetros, define-se o tipo, a distribuição e o tamanho dos precipitados e, dessa forma, a dureza e a resistência resultantes (que podem ser maiores ou menores em relação ao estado solubilizado). [8]

Podem ser produzidos em fornos elétricos a arco, mas em função da criticidade da aplicação, geralmente passam por processos de refusão VAR ou ESR, podendo também ser fundidos em fornos VIM. [8]

As ligas mais comuns são: PH13-8Mo, 15-5PH e 17-4PH. A Tabela 2.1 contem a composição química e os valores mínimos de dureza e resistência mecânica (RT) na principal condição de envelhecimento dos principais aços inoxidáveis PH (conforme a norma ASTM A564):

Tabela 2.1: Composição Química (% em peso) e Propriedades Mecânicas dos principais Aços Inoxidáveis PH [8]

UNS S	Tipo	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Nb	Al	Mo	N	Tenv (°C)	DR (HRC)	RT (MPa)
17400	630	0,07	1,00	1,00	0,04	0,03	15,00 - 17,50	3,00 - 5,00	3,00 - 5,00	0,15 - 0,45	-	-	-	480	40	1310
15500	XM-12	0,07	1,00	1,00	0,04	0,03	14,00 - 15,50	3,50 - 5,50	2,50 - 4,50	0,15 - 0,45	-	-	-	480	40	1310
17700	631	0,09	1,00	1,00	0,04	0,03	16,00 - 18,00	6,50 - 7,75	-	-	0,75 - 1,50	-	-	510	41	1280
13800	XM-13	0,05	0,20	0,10	0,01	0,008	12,25 - 13,25	7,50 - 8,50	-	-	0,90 - 1,35	2,00 - 2,50	0,01	538	43	1415
35500	634	0,10 - 0,15	0,50 - 1,25	0,50	0,04	0,03	15,00 - 16,00	4,00 - 5,00	-	-	-	2,50 - 3,25	0,07 - 0,13	540	37	1170

Valores únicos de composição química são valores máximos. Valores únicos de dureza e de resistência são valores mínimos.

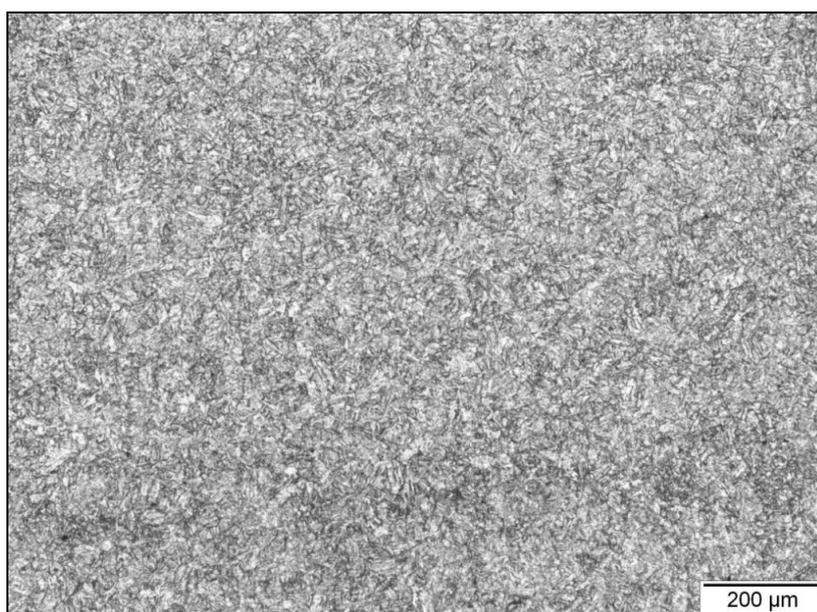


Figura 2.1: Microestrutura do aço inoxidável Endurecível por Precipitação PH13-8Mo no estado solubilizado e envelhecido a 538°C. 100X. Villela. Estrutura martensítica com granulação fina. Não é possível observar os compostos intermetálicos de NiAl. [8]

## 2.2 MECANISMO DE ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO

### 2.2.1 Definição

O endurecimento por precipitação consiste no aumento da dureza e da resistência mecânica de um material metálico através da precipitação de partículas de uma segunda fase no interior de uma matriz. [9]

O endurecimento por precipitação também é conhecido por Envelhecimento, uma vez que o endurecimento ocorre ao longo do tempo ou à medida que a liga envelhece. [4]

As ligas metálicas mais comumente endurecíveis por este mecanismo são as ligas de alumínio, de cobre, de níquel e algumas ligas ferrosas, como os aços inoxidáveis PH e Maraging. [8]

Para que o endurecimento por precipitação seja possível, é necessário: [4; 9]

- que o soluto tenha uma solubilidade máxima no solvente; e
- que a solubilidade do soluto diminua com a diminuição da temperatura.

A figura 2.2 é um diagrama de equilíbrio esquemático de uma liga que pode ser endurecida por envelhecimento. O ponto de encontro das duas curvas na região alfa corresponde à máxima solubilidade de beta em alfa. A seta vertical no ponto C, indica que a solubilidade de beta em alfa diminui com o decréscimo da temperatura. A partir de uma determinada temperatura, a fase beta não se dissolve mais completamente em alfa e precipita. [4;9]

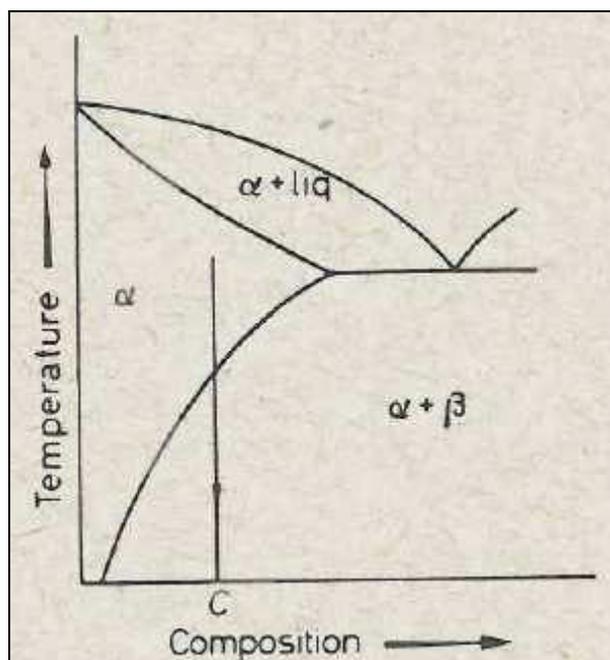


Figura 2.2: Diagrama de Equilíbrio esquemático de uma liga que pode ser endurecida por envelhecimento. [9]

O fenômeno da precipitação é uma reação no estado sólido e ocorre por nucleação e crescimento a partir de uma solução supersaturada. A operação para que a precipitação ocorra é o tratamento térmico de solubilização e envelhecimento. [9]

A força motriz do fenômeno é a supersaturação. A precipitação das partículas ocorre porque há supersaturação. Por sua vez, há supersaturação porque há um limite máximo de solubilidade, e este diminui com o decréscimo da temperatura (o soluto não é mais solúvel no solvente, precipitando-se). A supersaturação é menor em altas temperaturas de envelhecimento, portanto, ela é o processo mais lento em altas temperaturas e a precipitação é então controlada pela supersaturação. Já para baixas temperaturas de envelhecimento, a supersaturação é elevada e a difusão é baixa. Portanto, o processo de difusão é o mais lento e o fenômeno da precipitação é controlado pela difusão em baixas temperaturas. [2; 3]

Nos itens a seguir, são apresentados os tratamentos térmicos envolvidos e os mecanismos pelos quais a dureza e a resistência mecânica se elevam devido à precipitação das partículas.

### 2.2.2 Tratamentos Térmicos envolvidos

Conforme citado anteriormente, sendo as condições necessárias para o envelhecimento satisfeitas, é necessária a operação de tratamento térmico para que o fenômeno ocorra. Os tratamentos térmicos envolvidos são a solubilização e o envelhecimento.

A solubilização consiste em aquecer o material até que ele atinja o campo monofásico no seu diagrama de equilíbrio, para que todos os elementos de liga (soluto) fiquem em solução sólida. O material permanece nesta temperatura por um tempo suficiente para a dissolução dos solutos. Em seguida, o material é rapidamente resfriado até a temperatura ambiente, para que os elementos de liga (solutos) permaneçam em solução sólida. Com o rápido resfriamento, não há tempo suficiente para que os elementos saiam de solução. [4] Mesmo assim, há regiões de segregação de soluto ou agrupamentos (núcleos). Esses agrupamentos são conhecidos como zonas GP1 e provocam deformação localizada, o que faz a dureza ser ligeiramente mais elevada em relação a solução sólida. Essas zonas foram detectadas por raios-X pelos pesquisadores Guiner e Preston e por isso possuem o nome de zonas GP. [2; 3] Normalmente, o resfriamento é realizado em água. Mas, para alguns aços, pode ser em polímero, óleo ou ar. [8]

O envelhecimento consiste em aquecer o material solubilizado a uma temperatura inferior à temperatura utilizada na solubilização, dentro do campo bifásico da liga. Com o aquecimento, os elementos em solução conseguem se movimentar por difusão, precipitando-se, uma vez que a solubilidade nesta temperatura mais baixa é menor em relação à solubilidade nas temperaturas mais altas da solubilização. [4] Geralmente, o tempo para que o fenômeno do envelhecimento ocorra fica entre 1 e 4 horas. [8] O resfriamento posterior não é crítico e normalmente é realizado ao ar calmo.

A figura 2.3 é um gráfico esquemático dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento:

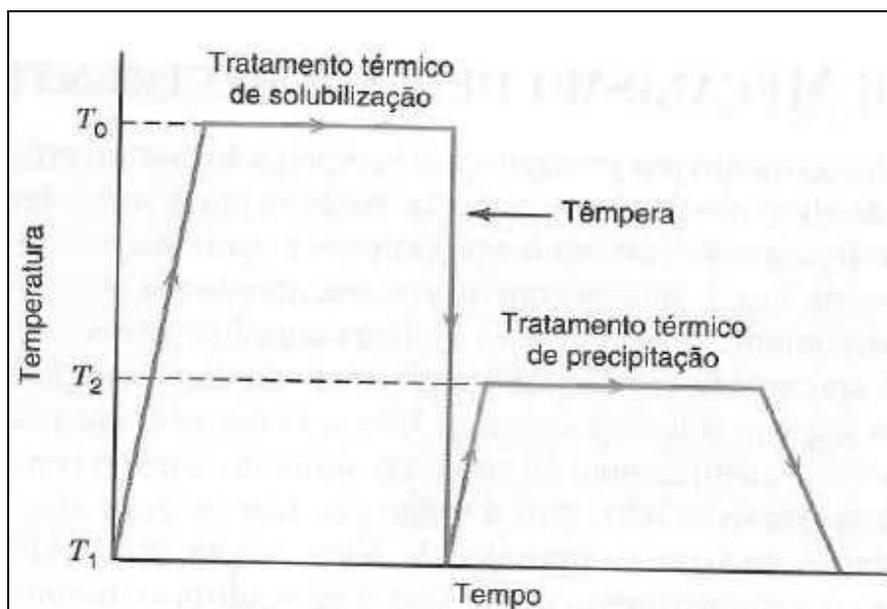


Figura 2.3: Gráfico esquemático dos tratamentos térmicos de Solubilização e Envelhecimento. [4]

A reação de precipitação pode ser dividida em três etapas: [2; 3]

- I) Formação de aglomerados ricos em soluto (zonas GP).
- II) Formação de fases de transição finamente distribuídas e coerentes com a matriz.
- III) Transformação para fases coalescidas e incoerentes com a matriz.

A temperatura e o tempo de envelhecimento são parâmetros essenciais, pois eles afetam diretamente o tamanho, a distribuição e a morfologia dos precipitados, afetando assim a dureza e a resistência mecânica finais. [4; 9]

Ao se levantar os valores de dureza ao longo do tempo de envelhecimento, para uma determinada temperatura, se observa que a dureza vai se elevando, atinge um pico (um máximo) e começa então a decair. Ao se dispor os valores de dureza em função do tempo, se obtêm a curva de envelhecimento do material. Essas curvas podem ser construídas para diversas temperaturas de envelhecimento. [9] Em relação a temperatura de envelhecimento, pode-se afirmar que, quanto maior ela for:

- mais rápido se atinge o pico de dureza (maior é a difusão);
- menor é a dureza máxima atingida; e
- maior é o tamanho dos precipitados.

A figura 2.4 ilustra os dois primeiros efeitos citados acima:

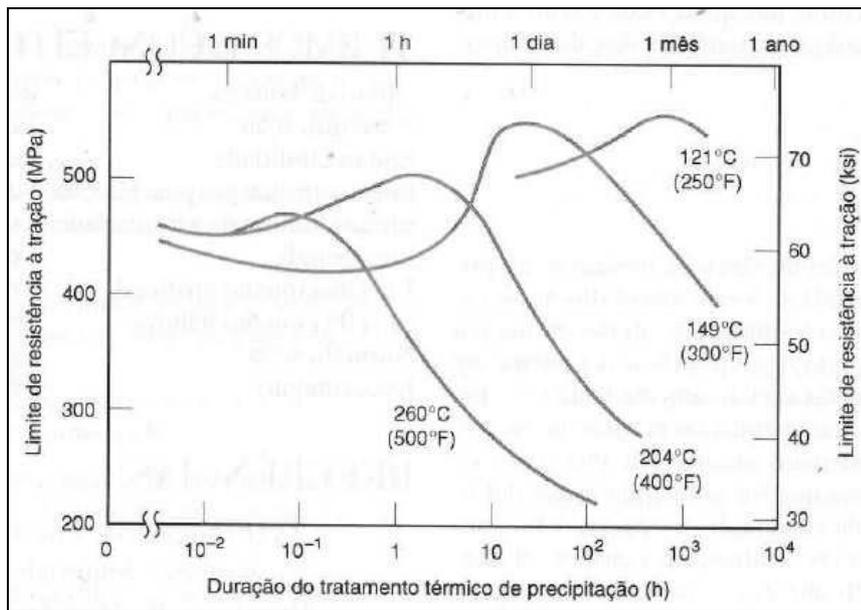


Figura 2.4: Curvas de envelhecimento a diferentes temperaturas de envelhecimento. [4]

A condição de maior dureza corresponde à um grande número de pequenas partículas homogeneamente dispersas na matriz. Geralmente, nesta condição, os precipitados são coerentes com a matriz metálica. [2; 3]

Após o pico de dureza, se o material for mantido por longos tempos de envelhecimento, os precipitados passam a perder coerência com a matriz e coalescem. As partículas menores tendem a se dissolverem e as partículas maiores tendem a crescer, ocasionando o coalescimento dos precipitados. As numerosas e pequenas partículas homogeneamente dispersas são gradualmente substituídas por poucas partículas grandes. [2; 3; 4] A explicação vem da Termodinâmica. A Energia Livre de formação de um precipitado pode ser dada pela expressão: [3]

$$G^0 = -A + (B/r) \quad [2.2]$$

Onde  $G^0$  é a Energia Livre, A e B são constantes e r é o raio médio da partícula. Ao se diminuir r, o termo positivo da equação é favorecido e  $G^0$  fica menos negativo. Ao se aumentar r, o termo positivo da equação é desfavorecido e  $G^0$  fica mais negativo (mais estável). O coalescimento dos precipitados leva a diminuição da dureza. Este fenômeno é conhecido como superenvelhecimento. [3]

### 2.2.3 Mecanismos de Endurecimento

Há três mecanismos envolvidos no aumento da dureza e da resistência mecânica devido à precipitação dos compostos intermetálicos.

O principal deles é que os precipitados por si só dificultam ou restringem a movimentação das discordâncias. Quando estão em movimento, ao encontrar uma partícula de precipitado, a discordância deverá cortá-la ou então contorná-la para seguir com o seu movimento. Partículas menores são mais fáceis de serem cortadas e, portanto, são cortadas pelas discordâncias. Partículas maiores são difíceis de serem cortadas e são, portanto, contornadas pelas discordâncias (looping). [9]

Outro mecanismo envolvido está relacionado com o campo de tensões criado pelo precipitado entre este e a matriz. Este mecanismo é conhecido como Internal Strain Hardening. Este campo de tensões distorce o reticulado cristalino e acaba também por dificultar o movimento das discordâncias. A tensão aplicada para o movimento das discordâncias deve ser de no mínimo igual às tensões internas criadas. [9]

Um terceiro mecanismo envolvido é conhecido como Chemical Hardening. Quando a discordância passa próxima à região precipitado-matriz, ocorre uma diferença local de composição química soluto-solvente no plano de deslizamento da discordância. O que gera maior necessidade de energia para a movimentação das discordâncias. [9]

## 2.3 O AÇO PH13-8Mo

### 2.3.1 Introdução

O aço PH13-8Mo (13-8) é um aço inoxidável endurecível por precipitação de alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão, e é utilizado em peças estruturais de aeronaves. [10]

Este aço foi desenvolvido no início da década de 1960, pela empresa Armco Steel Corporation, para peças de larga seção transversal e que possuísse limite de escoamento de até 1400 MPa com alta ductilidade e tenacidade transversais. [10]

Tenacidade elevada no sentido transversal pode ser obtida através de três mecanismos: restrição de ferrita delta na estrutura martensítica; baixo teor de C para evitar a formação de carbonetos em contornos de grão; e fusão e refusão á vácuo para minimizar a microsegregação. Mas, a principal diferença do PH13-8Mo para os demais aços inoxidáveis PH é a eliminação da ferrita delta da estrutura e os maiores níveis de resistência atingidos. [10] Apesar do aço 13-8 conciliar boa tenacidade com a alta resistência mecânica atingida, a literatura contém informações sobre possível fragilidade presente na mesma faixa de temperaturas utilizada para o envelhecimento da liga. [11] Entretanto, as causas dessa fragilização não foram ainda determinadas. Três hipóteses são admitidas. São elas:

- Os próprios precipitados seriam a causa, pois devido às suas características (pequeno tamanho e alta coerência com a matriz) levariam ao fenômeno de deslizamento planar grosseiro, geralmente associado com o cisalhamento dos precipitados, que leva a fragilização. [11]

- Precipitação da fase rica em Cr Alfa Linha, que ocorre em torno de 475°C, temperatura na qual muitos envelhecimentos ocorrem. [11]

- Decomposição da austenita retida e conseqüente precipitação de carbonetos. Normalmente, este fenômeno ocorre entre 250 e 350°C. Mas, devido ao elevado teor de Cr do aço 13-8, este fenômeno ocorreria a altas temperaturas, na faixa das temperaturas de envelhecimento. [11]

As duas primeiras corridas da Armco foram produzidas em forno ao ar, com teores mais elevados de S e N, que resultou em baixa ductilidade transversal. Foi aí então que a Armco propôs o processo de fusão VIM VAR e restrição aos elementos S e N. [8]

As principais nomenclaturas e normas internacionais para este aço são, respectivamente: PH13-8Mo, UNS S13800, WNr. 1.4534 e XM13; e ASTM A564, EN 10088-3 e AMS 5629. [12; 13] A sigla PH significa Precipitation Hardenable, que é o termo em inglês para Endurecível por Precipitação, conforme já citado. Os números 13 e 8 indicam os teores de Cr e Ni, respectivamente. O termo Mo indica que este aço possui Mo.

Por possuir elevadas resistências mecânica e à corrosão, é utilizado em peças e componentes de: aeronaves (fixadores, pinos, arruelas, parafusos e componentes do trem de pouso); motores de foguetes; sistemas de lançamento de foguetes; reatores nucleares; e da indústria petroquímica. Mas, a principal aplicação do aço 13-8 encontra-se na indústria aeronáutica. Uma das aplicações deste aço em aviões é como componente estrutural de trens de pouso. Ele não é o eixo principal do trem de pouso – este eixo é de aço 300M (aço construção mecânica) – mas desempenha função estrutural na peça. Outra aplicação deste aço em aviões é como pino fusível no pilone (pilone é a peça que une o motor à asa – Figura 2.5). Em caso de pouso do avião sem o trem de pouso, a primeira região do avião a tocar o solo seria o motor, que pode levar à incêndios e explosões, uma vez que ali estão o motor e o combustível no interior das asas. Sendo assim, para evitar o toque do motor preso à asa com o chão, em caso de pouso sem o trem de aterrissagem, o motor deve se soltar do restante do avião antes que ele toque o chão. O responsável pela ejeção do motor são os pinos fusíveis de aço 13-8. Para que esses pinos desempenhem corretamente a sua função, eles devem estar com uma dureza entre 44 e 46 HRC. [8]



Figura 2.5: Pilone. Os parafusos que unem o pilone à asa são de aço 13-8.

### 2.3.2 Composição Química

A composição química do aço PH13-8Mo, de acordo com a norma AMS 5629, segue na Tabela 2.2:

Tabela 2.2: Composição Química do aço PH13-8Mo (% em peso) [13]

<b>Elemento</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
C	-	0,05
Mn	-	0,10
Si	-	0,10
P	-	0,010
S	-	0,008
Cr	12,25	13,25
Ni	7,50	8,50
Mo	2,00	2,50
Al	0,90	1,35
N	-	0,010

A composição química do aço 13-8 foi projetada para evitar a formação de ferrita delta na estrutura martensítica. [10] Os principais elementos de liga são: Cr, Ni, Mo e Al.

O C é mantido em teores baixos para favorecer a resistência à corrosão e a tenacidade, buscando evitar a formação de carbonetos de Cr nos contornos de grão. Além do mais, o C não participa do mecanismo de endurecimento deste aço. [10]

O Cr confere resistência à corrosão à liga, através da formação de uma camada superficial de óxido de Cr coerente com a matriz metálica, que impede a contínua penetração de oxigênio no aço, protegendo-o contra o ataque corrosivo. [7]

O Ni e o Al participam diretamente do mecanismo de endurecimento da liga através da formação e precipitação do composto intermetálico NiAl no tratamento térmico de envelhecimento. [10]

O Mo confere resistência à corrosão e endurecimento por solução sólida. [7]

Os teores de S, N e Ti devem ser baixos para não prejudicar a tenacidade. De acordo com estudos da empresa Allvac, os limites seriam de 25, 20 e 400 ppm para S, N, e Ti, respectivamente. [14;15] A Armco recomenda S máximo de 20 ppm. A tenacidade é reduzida em função da formação de sulfetos de Al (Figura 2.6), nitretos de Al e carbonitretos de Ti (Figura 2.7). [8] Teores baixos de Mn, Si e P também são visados para melhor tenacidade e ductilidade. [14; 15]

Por este aço possuir em torno de 1% de Al, o elemento N requer atenção, devido a forte tendência para formação de nitretos de Al, que reduzem a tenacidade. Nos aços inoxidáveis, como nos aços em geral, o nitrogênio se apresenta em solução sólida intersticial tanto na austenita como na ferrita, apesar de sua solubilidade ser maior na austenita [7] Este elemento estabiliza a fase austenítica (elemento gamagênico), eleva a dureza e a resistência mecânica por solução sólida intersticial e eleva a resistência à corrosão, principalmente a corrosão por pitting [16] O N pode reagir com alguns elementos presentes no aço, sejam eles de liga ou residuais. Os principais elementos que quando presentes nos aços podem reagir com o N são o Ti, o Cr e o Al, formando nitretos ou carbonitretos desses elementos. Os nitretos desses elementos são deletérios às propriedades. Os nitretos de Ti e Al

reduzem a tenacidade, enquanto os nitretos de Cr reduzem a resistência à corrosão.

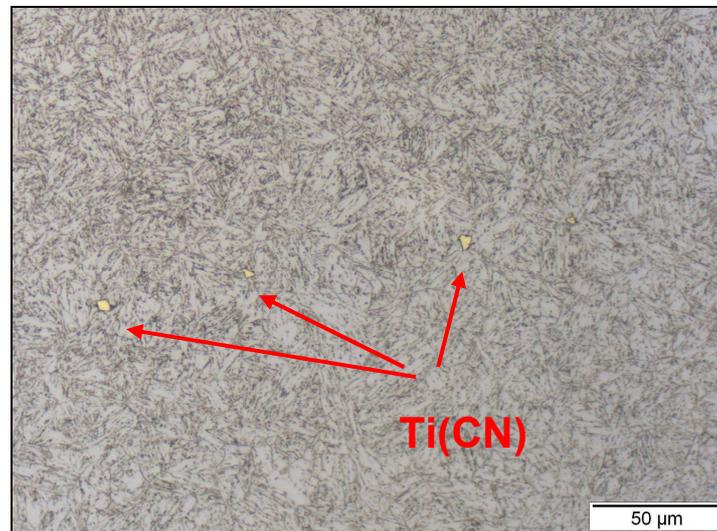


Figura 2.6: Carbonitretos de Ti (partículas laranjas) na matriz martensítica do aço 13-8 envelhecido a 538°C. 500X. Villela. [8]

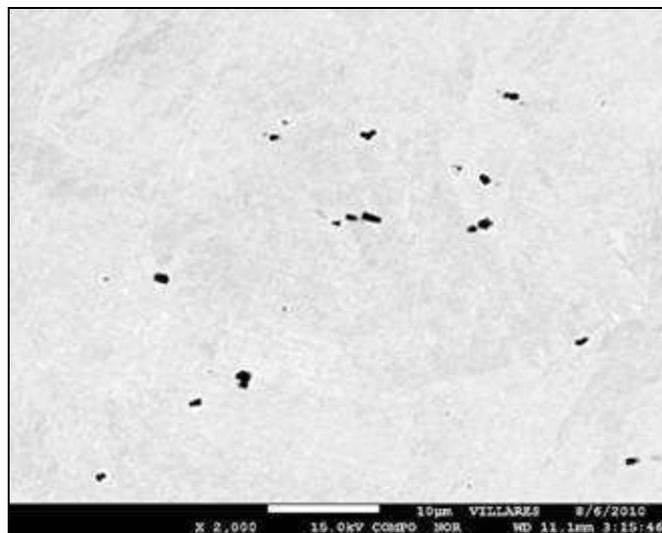


Figura 2.7: Sulfetos de Al (partículas negras) na matriz martensítica do aço 13-8 envelhecido a 538°C. 2000X. [8]

### 2.3.3 Microestrutura

#### Sequência de Solidificação

A sequência de solidificação no aço 13-8 é líquido – ferrita – austenita. De acordo com o software Thermocalc, não há a formação de carbonetos primários (Figura 2.8). [8] Analisando a Figura 2.8, é possível determinar que a ferrita começa a se formar no líquido a 1474°C; a fase líquida deixa de existir a 1448°C; a austenita começa a nuclear na ferrita a 1431°C; e a ferrita deixa de existir a 1189°C.

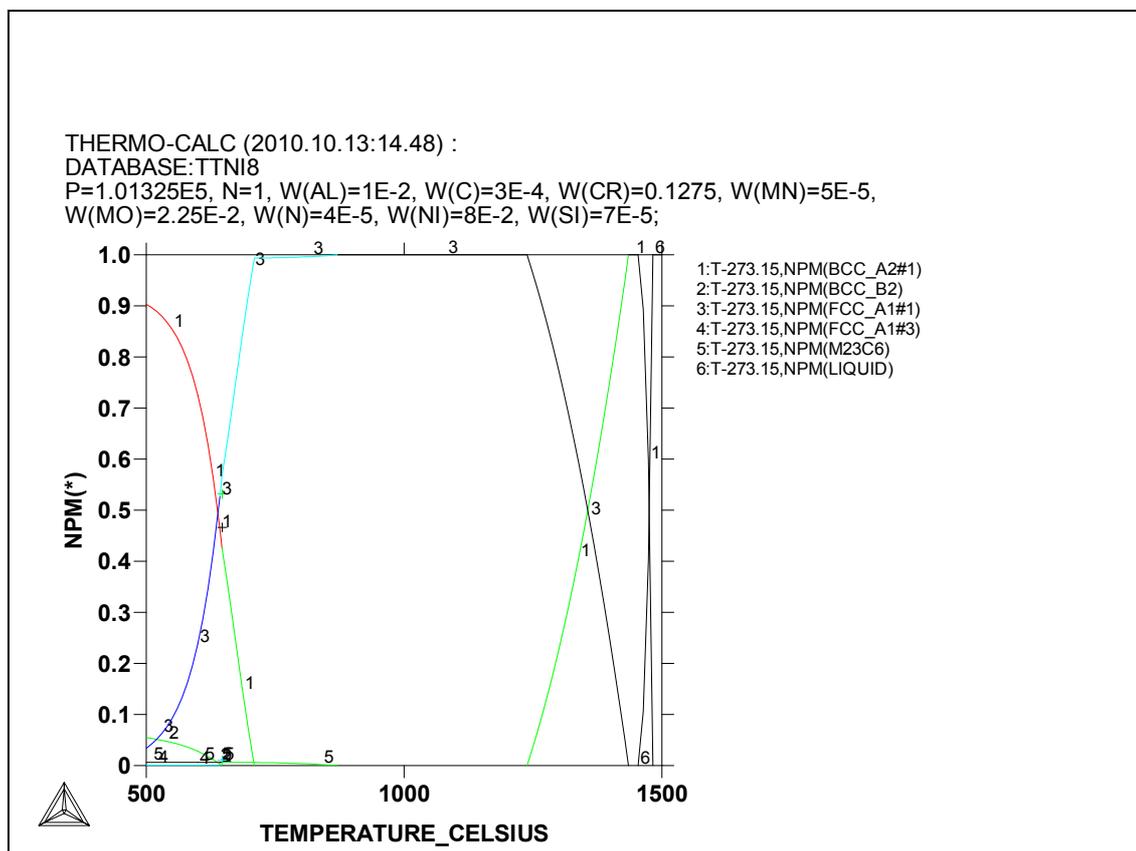


Figura 2.8: Diagrama de Equilíbrio obtido no Thermocalc para o aço 13-8 mostrando que a sequência de solidificação é líquido (linha 6) – ferrita (linha 1) – austenita (linha 3) e que não há a formação de carbonetos primários. [8]

## Microestrutura após solubilização

Após o resfriamento rápido da solubilização, o material se transforma completamente para martensita. Esta martensita está isenta de austenita retida, ferrita delta e carbonetos de Cr e/ou Mo. [17]

A martensita formada possui estrutura cristalina CCC (cúbica de corpo centrado) e um parâmetro de rede de 2,878 Å. [17]

A microestrutura é constituída de pacotes irregulares de martensita. Cada pacote possui um tamanho médio de 20 a 50  $\mu\text{m}$  para temperaturas de solubilização entre 900 e 1100°C, e é formado por várias ripas paralelas de martensita (Figuras 2.9 e 2.10). [17]

O tamanho dos pacotes de martensita aumenta com o aumento da temperatura de solubilização. [17]

As ripas possuem uma largura da ordem de 0,25  $\mu\text{m}$  e uma alta densidade de discordâncias ( $3 \text{ a } 5 \times 10^{14} / \text{m}^2$ ). As finas ripas e a alta densidade de discordâncias são responsáveis pelo alto limite de escoamento mesmo no estado solubilizado. [17; 18]

Não há diferença significativa de orientação entre as ripas paralelas, e os contornos entre elas são de baixo ângulo. [17]

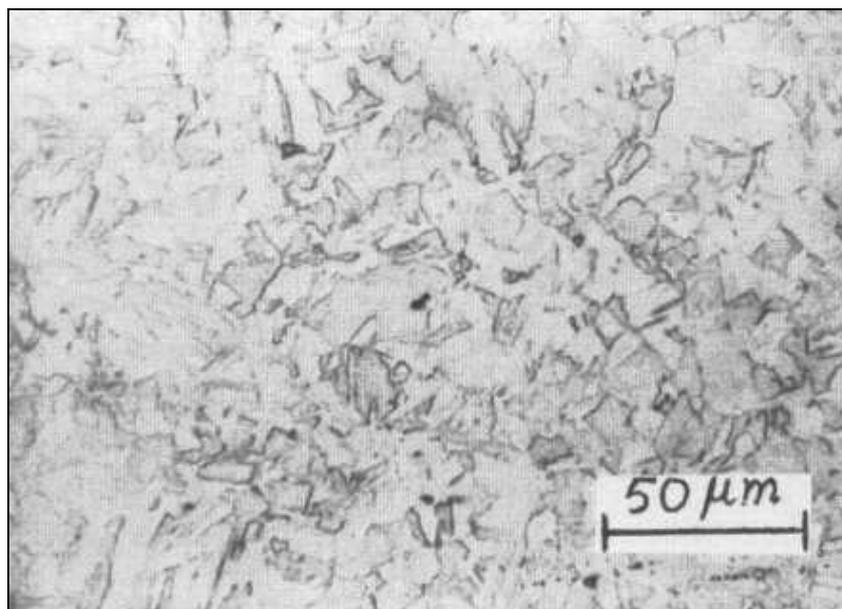


Figura 2.9: Microestrutura do aço 13-8 após solubilização constituída de pacotes irregulares de martensita. 500X. Villela. [17]

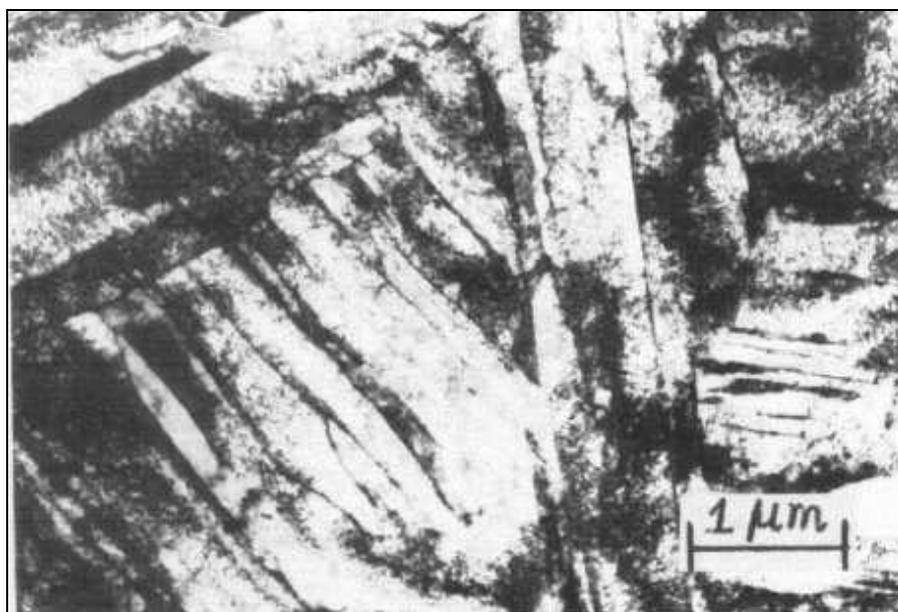


Figura 2.10: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando os pacotes de martensita do aço 13-8 após solubilização. Cada pacote de martensita é constituído de várias ripas paralelas de martensita. [17]

Entretanto, há na literatura estudos que mostram a presença de austenita retida e de carbonetos de Mo do tipo MC no material solubilizado. [19; 20]

A austenita retida observada possui morfologia acicular. Já os carbonetos de Mo possuem dimensões de 900 nm de comprimento por 400 nm de largura e morfologia de blocos e de carbonetos primários. A estrutura cristalina é hexagonal compacta (HCP). [19; 20]

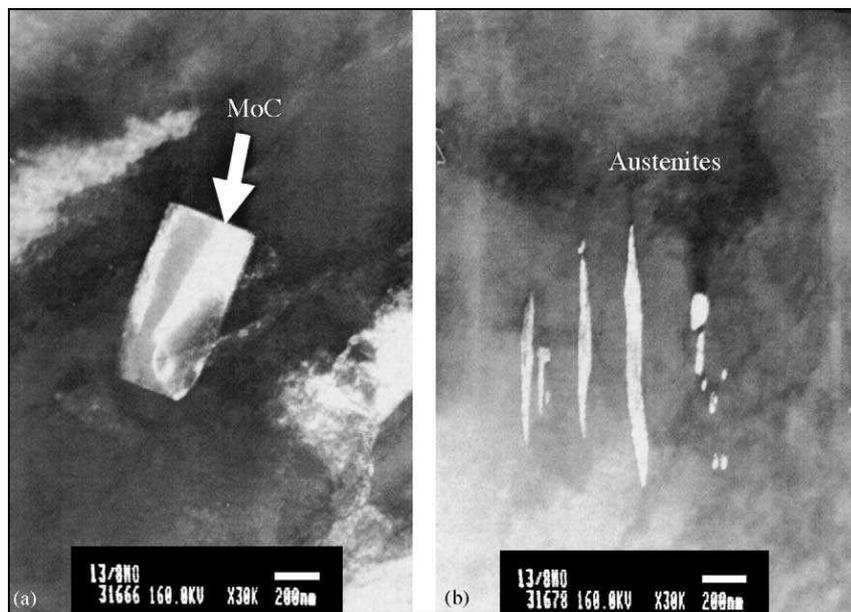


Figura 2.11: (a) Carboneto de Mo do tipo MC e (b) austenita retida no aço 13-8 após solubilização. [20]

A presença de austenita retida e de carbonetos de Cr do tipo  $M_{23}C_6$  após solubilização também possuem citação na literatura. [18]

A austenita retida também possui morfologia acicular. Os carbonetos de Cr são largos e irregulares e se formam entre os contornos da martensita e da austenita retida. [18]

A presença de austenita retida também foi detectada por difração de raios-X. [11] A morfologia também é lamelar, entre as ripas de martensita (Figura 2.12). Esta austenita não sofre decomposição no envelhecimento, através das medições do teor de austenita por raios-X.

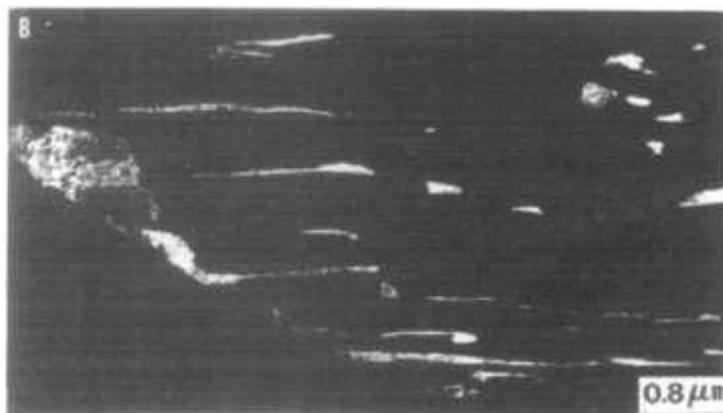


Figura 2.12: Morfologia acicular da austenita retida no aço 13-8 no estado solubilizado. [11]

É importante citar que a presença de austenita retida e de carbonetos de Cr e/ou Mo após a solubilização é devida à desvios de tratamento térmico ou à microsegregação, uma vez que o balanceamento químico do aço 13-8 é projetado para evitar a formação de tais fases no estado solubilizado. [8]

As temperaturas inicial ( $M_i$ ) e final ( $M_f$ ) de formação de martensita no aço 13-8 são 60 e 20°C, respectivamente. [10] Portanto, tratamentos sub-zero garantem a transformação da austenita retida em martensita. [10]

A presença dos carbonetos de Cr do tipo  $M_{23}C_6$  está associada ou à temperatura insuficiente de solubilização ou então a um resfriamento lento após a solubilização. De acordo com o software Thermocalc, no aço 13-8, os carbonetos  $M_{23}C_6$  se dissolvem a 870°C (Figura 2.13). [8] Portanto, eles são completamente dissolvidos quando solubilizados na temperatura especificada pela norma AMS 5629 (927°C).

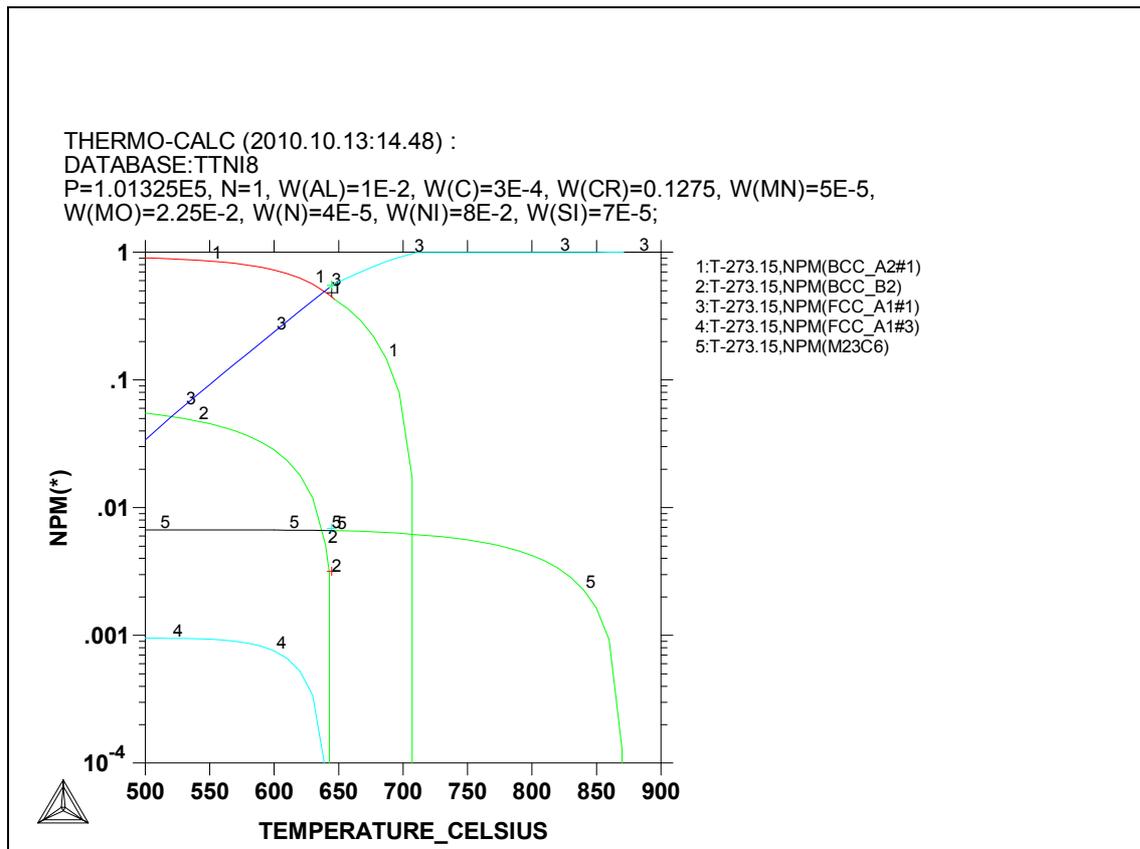


Figura 2.13: Diagrama de Equilíbrio obtido no Thermocalc para o aço 13-8 mostrando que os carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  se dissolvem acima de  $870^{\circ}\text{C}$  (linha n°5). [8]

Já a formação de carbonetos primários de Mo do tipo MC está associada à presença de microsegregação. Conforme citado anteriormente, o software Thermocalc não prevê a formação de nenhum carboneto primário (Figura 2.8).

Portanto, na ausência de microsegregação e quando corretamente submetida aos tratamentos de homogeneização (lingote) e de solubilização (barras), a estrutura é completamente martensítica no estado solubilizado. [8]

### Microestrutura após envelhecimento

A estrutura martensítica é mantida após o tratamento térmico de envelhecimento, mas ocorre a formação de duas novas fases na matriz martensítica. São elas: precipitados intermetálicos de NiAl e austenita revertida [10; 17; 18; 19; 20]

Ambas as fases foram confirmadas pelo software Thermocalc. Na Figura 2.13, a fase NiAl é indicada pela linha 2 para temperaturas de até 640°C e a austenita revertida é indicada pela linha 4 para temperaturas de até 637°C.

### Fase NiAl

Os precipitados intermetálicos NiAl possuem estrutura cristalina B2, que é a estrutura cristalina do tipo CsCl (Figura 2.14). O Ni ocupa a posição no centro do cubo (esfera cinza) e o Al ocupa cada um dos vértices (esferas verdes). O parâmetro de rede é de 2,882 Å. [10; 17; 18]

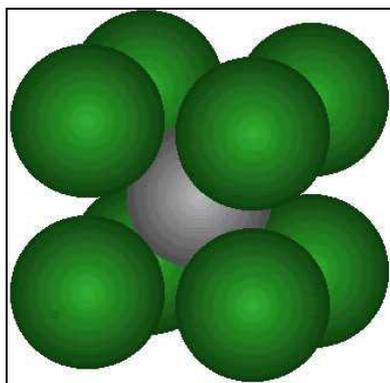


Figura 2.14: Estrutura cristalina do tipo CsCl (B2), que é a estrutura do composto intermetálico NiAl. [8]

Os precipitados NiAl são esféricos e extremamente finos. Possuem diâmetro médio de 50 Å quando envelhecidos a 538°C (condição mais utilizada – H1000) e, obviamente, não são possíveis de serem observados por microscopia ótica. [10]

A precipitação ocorre por nucleação homogênea, e não em contornos de grão e/ou discordâncias, apesar de que algumas discordâncias estão associadas a alguns precipitados; mas isso se deve ao fato da densidade de precipitados ser muito maior que a de discordâncias. Os precipitados são extremamente coerentes com a matriz martensítica, finos e homogêneamente distribuídos. [17; 21]

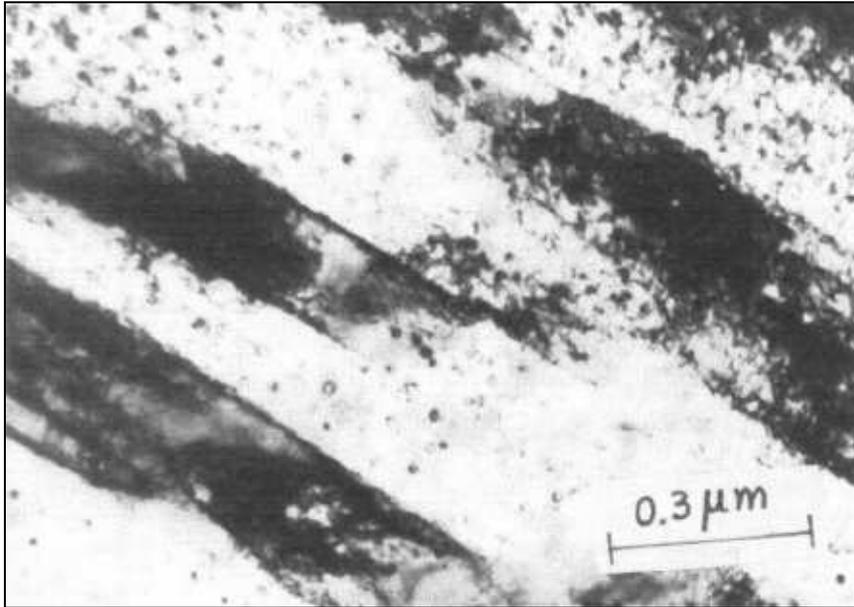


Figura 2.15: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando os precipitados finos e esféricos de NiAl no aço 13-8 solubilizado e envelhecido a 575°C por 4 horas. [17]

A coerência entre os precipitados e a matriz é mantida mesmo após altas temperaturas (625°C) e longos tempos de envelhecimento (4 horas). A Figura 2.16 mostra os precipitados de NiAl (pontos pretos) após envelhecimentos por 4h a 450, 510, 550 e 620°C. Não se observa diferença significativa entre os precipitados para as diferentes temperaturas de envelhecimento. [17; 21]

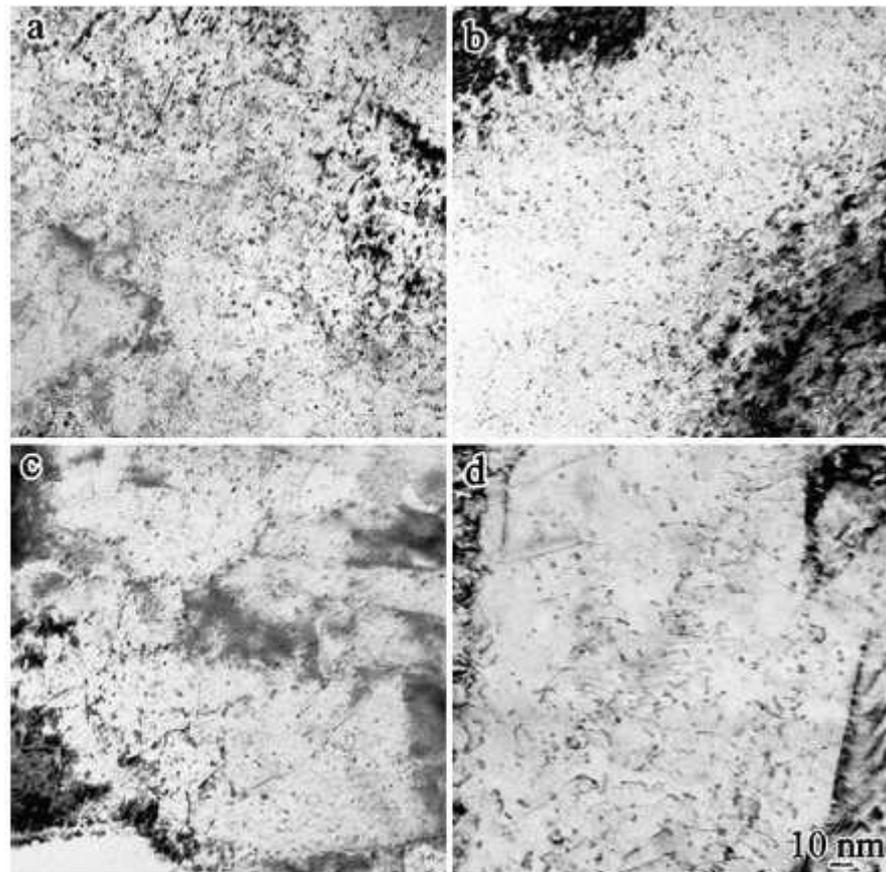


Figura 2.16: Microscopia eletrônica de transmissão do aço 13-8 envelhecido por 4h a (a) 450°C, (b) 510°C, (c) 550°C e (d) 620°C. [21]

A ocorrência e a manutenção da forte coerência possuem explicações distintas na literatura. A alta coerência seria devido à pequena diferença entre os parâmetros de rede da martensita e dos precipitados de NiAl ( $\epsilon$ ), que é de apenas 0,0009: [17]

Parâmetro de rede da martensita ( $\alpha_{\text{mart}}$ ) = 2,878 Å

Parâmetro de rede da fase NiAl ( $\alpha_{\text{NiAl}}$ ) = 2,882 Å

Diferença ou Incompatibilidade de redes ( $\epsilon$ ), dada pela fórmula [2.3]:

$$\epsilon = 2/3 \left( (\alpha_{\text{NiAl}} - \alpha_{\text{mart}}) / (\alpha_{\text{mart}}) \right) \quad [2.3]$$

Substituindo os valores de  $\alpha$ :

$$\epsilon = 2/3 \left( (2,882 - 2,878) / (2,878) \right) \rightarrow \epsilon = 0,0009$$

Entretanto, há estudos que mostram que a forte coerência é devido à segregação de Cr e Mo na interface precipitados / matriz, o que impede o crescimento dos precipitados. [21] Na Figura 2.17 é possível observar a concentração de Cr e Mo nas interfaces precipitado NiAl / matriz.

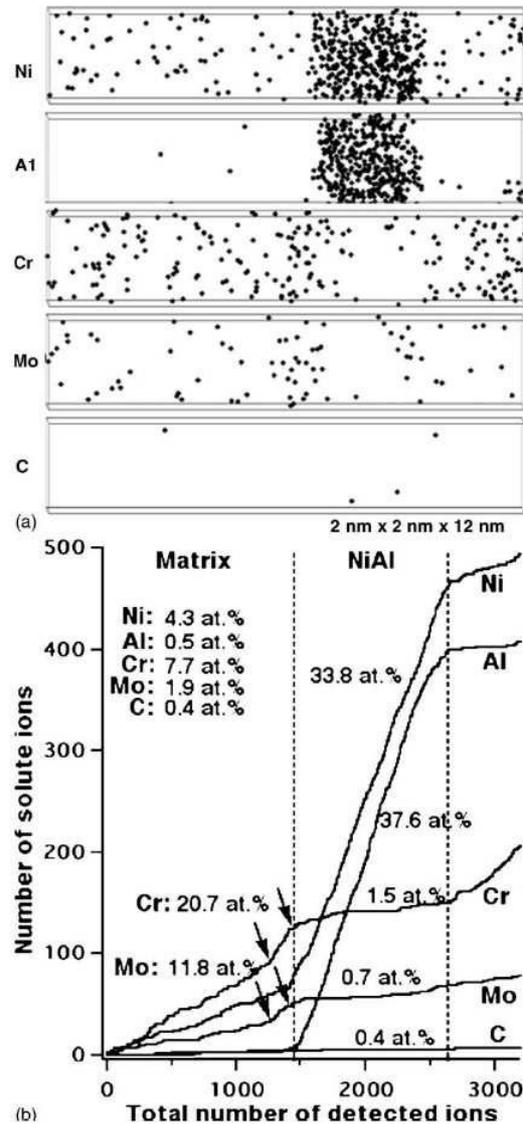


Figura 2.17: Análise 3DAP mostrando segregação de Cr e Mo na interface precipitado NiAl / matriz no aço 13-8. [21]

A manutenção da coerência indica que o aço 13-8 possui alta resistência ao superenvelhecimento. Uma evidência desta elevada resistência ao superenvelhecimento é o tamanho médio de 70 Å dos precipitados NiAl após

envelhecimento a 625°C por 4 horas (lembrando que após envelhecimento a 538°C o tamanho médio dos precipitados é de 50 Å). [17]

Ainda, envelhecimentos acima de 625°C por 4 horas levam a formação de finos precipitados de Ni<sub>3</sub>Mo ou Ni<sub>4</sub>Mo, não previstos pelo software Thermocalc. [17]

### Austenita revertida ( $\gamma_{rev}$ )

Envelhecimentos acima de 525°C levam a reversão da martensita em austenita, gerando a austenita revertida, que se mantém mesmo após resfriamento até a temperatura ambiente. [10; 11; 17; 18; 19; 20]

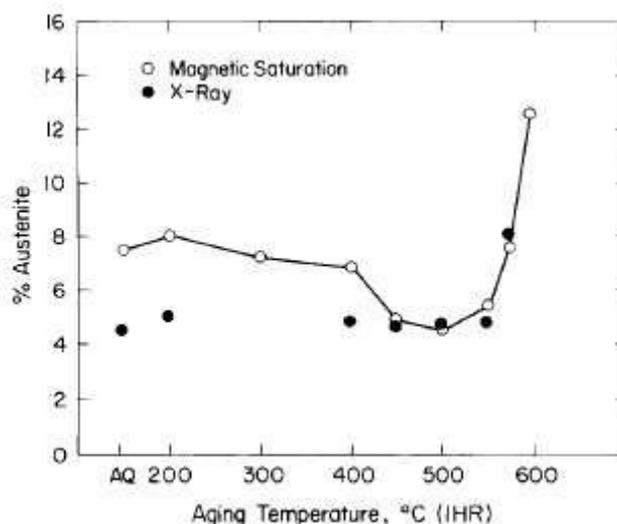


Figura 2.18: Teor de austenita revertida no aço 13-8 em função da temperatura de envelhecimento. [11]

O gráfico da Figura 2.18 mostra que o teor de austenita retida permanece constante em torno de 5% até a temperatura de envelhecimento de 550°C. A partir desta temperatura, o teor de austenita aumenta, evidenciando a reversão da martensita para austenita (austenita revertida).

A austenita revertida se mantém devido à dois fatores [17]:

- I) ela é rica em C e Ni, que a estabilizam;

- II) as partículas de austenita revertida são finas, o que diminui a temperatura de transformação para martensita (as partículas tornam-se grossas para envelhecimentos a 625°C).

A fração de austenita revertida se eleva com o aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento. Ao contrário da fase NiAl, ela coalesce rapidamente. Esta fase eleva a resistência mecânica e a dureza do material devido à diferença de orientação dos sistemas de escorregamento dela e da martensita. [17]

As Figuras 2.19 e 2.20 mostram a presença de austenita revertida (partículas brancas) no aço 13-8 após envelhecimentos a 625°C e 600°C, respectivamente.

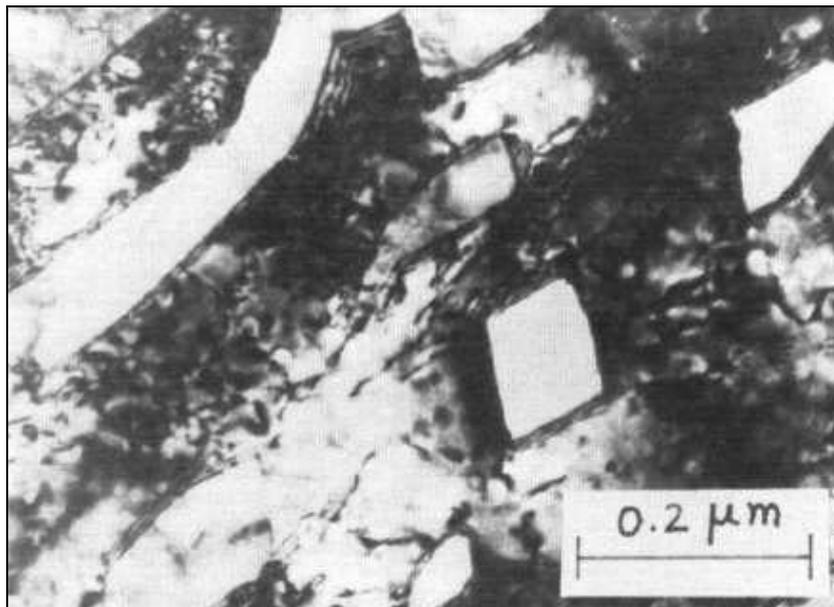


Figura 2.19: Microestrutura do aço 13-8 solubilizado e envelhecido a 625°C por 4 horas mostrando os blocos de austenita revertida na matriz martensítica. [17]



Figura 2.20: Morfologia da austenita revertida (partículas brancas) no aço 13-8 envelhecido a 600°C. [11]

O envelhecimento também provoca a migração dos contornos entre as ripas de martensita, levando à contração de algumas delas. [17]

Também foi observado que a microestrutura se torna mais refinada a medida que se aumenta a temperatura de envelhecimento. As micrografias a, b e c da Figura 2.21 correspondem a temperaturas de envelhecimento de 425, 525 e 600°C, respectivamente. [17]

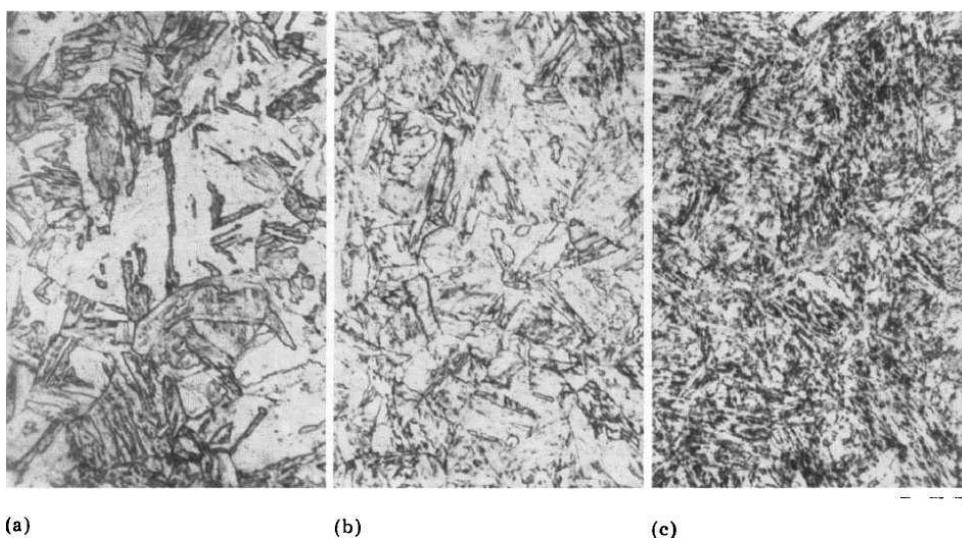


Figura 2.21: Microestrutura do aço 13-8 após envelhecimento a: (a) 425°C, (b) 525°C e (c) 600°C. 500X. [17]

## Ferrita

Se houver desvio no balanceamento químico ou então microsegregação acentuada e, também, excesso de temperatura no forjamento ou na laminação (acima de 1180°C) haverá formação de ferrita delta. [8] Esta ferrita possui cinética extremamente lenta para dissolução (Figura 2.22).



Figura 2.22: Ferrita delta (fase alongada e branca) na matriz martensítica do aço 13-8 envelhecido a 538°C. 200X. Villela. [8]

Resumidamente, no estado solubilizado, o aço 13-8 possui uma estrutura martensítica; isenta de austenita retida e de carbonetos. No estado envelhecido, a estrutura é constituída de martensita envelhecida com finos precipitados homoganeamente distribuídos de NiAl e também de austenita revertida.

Solubilizado: Martensita

Envelhecido: Martensita envelhecida + NiAl +  $\gamma_{rev}$

### 2.3.4 Processo de Fusão

O aço 13-8 é fundido em forno VIM (Vacuum Induction Melting) e refundido em forno VAR (Vacuum Arc Remelting). Este processo de fusão é um dos processos permitidos pela norma AMS 5629, que também permite refusão por ESR (a fusão deve ser no VIM). E, conforme citado anteriormente, é o processo proposto pela Armco para corrigir os elevados teores de N e a baixa ductilidade transversal. Ele também é necessário para garantir um baixo nível de inclusões, principalmente de óxidos globulares, e também de gases. Como este aço possui elevada resistência mecânica, o nível de inclusões, de gases e de outras impurezas deve ser o mais baixo possível, para que as propriedades dúcteis não sejam afetadas. É bem conhecido o efeito deletério que as inclusões não metálicas exercem nas propriedades mecânicas, principalmente na ductilidade, tenacidade e fadiga. [22; 23]. O efeito das inclusões nas propriedades de tração pode ser verificado na Figura 2.23.

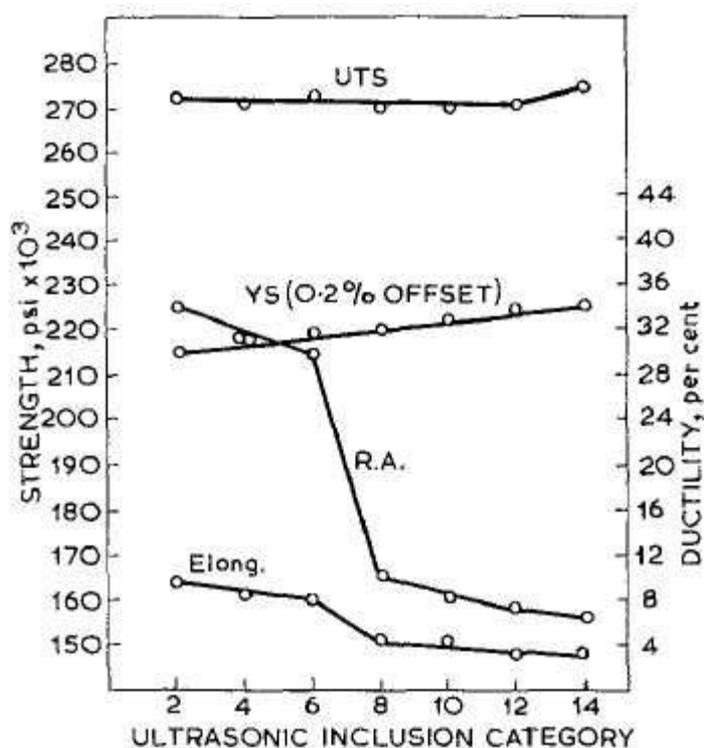


Figura 2.23: Efeito do teor de inclusões nas propriedades a tração do aço 4340. [22]

O efeito das inclusões pode ser corrigido, e as propriedades mecânicas como tenacidade até melhoradas, apenas com alterações nas próprias inclusões, principalmente na sua morfologia. Alterações nas inclusões de Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e Sulfetos ( $\text{MnS}$ ) são possíveis através da adição de terras raras ao aço, como o Cério ( $\text{Ce}$ ). As inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnS}$  são prejudiciais a tenacidade devido à morfologia que apresentam. As partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , além de duras, possuem morfologia irregular e facetada, com cantos vivos, que atuam como concentradores de tensão. As partículas de  $\text{MnS}$  são alongadas, que também geram os mesmos prejuízos das inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O  $\text{Ce}$  altera a morfologia da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para esférica e a de  $\text{MnS}$  para elíptica, que não possuem efeitos nocivos às propriedades. A resistência ao impacto Charpy V num aço inoxidável martensítico tratado com  $\text{Ce}$  é até 20% maior em relação ao mesmo aço sem adição de  $\text{Ce}$ . [24]

Como se sabe, o processo de refusão ainda confere redução da anisotropia, através da redução da microsegregação. A estrutura obtida é mais fina e mais homogênea. [25]

Os lingotes devem sofrer um tratamento de homogeneização por um tempo suficientemente longo para dissolução de qualquer ferrita que possa ter se formado devido à segregação. [8]

### **2.3.5 Processo de Tratamento Térmico**

O aço 13-8 é utilizado após um tratamento térmico de solubilização e envelhecimento.

A solubilização é realizada a  $927^\circ\text{C}$ , conforme a norma AMS 5629. Nesta temperatura, a liga é totalmente austenítica. O resfriamento pode ser em água, polímero, óleo ou até ao ar. [8]

O envelhecimento pode ser realizado de  $510$  a  $621^\circ\text{C}$ , dependendo da dureza e da resistência desejadas. [10; 13] Sendo o tratamento a  $538^\circ\text{C}$  o mais usual (condição H1000). Os tratamentos de envelhecimento citados na norma AMS 5629 com os respectivos valores mínimos de dureza seguem na Tabela 2.3:

Tabela 2.3: Tratamentos de Envelhecimento para o aço PH13-8Mo [13]

<b>Designação</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Dureza Mínima (HRC)</b>
H950	510	45
H1000	538	43
H1025	552	41
H1050	566	40
H1100	593	34
H1150	621	30

As temperaturas críticas de transformação  $Ac_1$  e  $Ac_3$  do aço 13-8 são 635°C e 685°C, respectivamente. [10]

### 2.3.6 Propriedades

O aço 13-8 se caracteriza pela elevada resistência mecânica e elevada resistência à corrosão. A resistência à corrosão é similar à resistência à corrosão apresentada pelo aço inoxidável austenítico 304. [10]

A seguir, são apresentadas as principais propriedades mecânicas e metalúrgicas do aço 13-8 disponíveis na literatura e no banco de dados da Engenharia de Produto da Villares Metals.

#### Dureza no estado solubilizado

Após solubilização, a dureza máxima especificada pela norma AMS 5629 é de 363 HB, sendo que os valores se concentram entre 320 e 340 HB. [8]

A dureza no estado solubilizado aumenta com a redução da temperatura de solubilização. Provavelmente, devido à redução do tamanho das ripas de martensita. [17]

### Dureza no estado envelhecido – Curvas de Envelhecimento

Após o envelhecimento, a dureza se eleva consideravelmente. A Tabela 2.3 do item 2.3.5 contém os valores mínimos de dureza especificados pela norma AMS 5629 com as respectivas temperaturas de envelhecimento.

O pico de dureza ocorre a 525°C para um tempo de tratamento de 4 horas. Tratamentos acima de 575°C levam à uma rápida queda da dureza e a 625°C a dureza é praticamente a mesma do material solubilizado. [10; 17]

Quanto maior a temperatura de solubilização, menor é a dureza no estado envelhecido, para quaisquer valores de temperatura e tempo de envelhecimento. Este resultado é coerente com a dureza na condição solubilizada em função da temperatura de solubilização. [10; 17]

### Propriedades de Tração

A Tabela 2.4 contém os valores mínimos especificados de limite de resistência (RT), limite de escoamento (LE), redução de área (RA) e alongamento (AL) pela norma AMS 5629 para diferentes condições de envelhecimento.

Tabela 2.4: Propriedades de Tração [13]

Condição	Orientação	RT (MPa)	LE (MPa)	RA (%)	AL (%)
H950	Long.	1517	1413	10	45
	Transv.	1517	1413	10	35
H1000	Long.	1413	1310	10	50
	Transv.	1413	1310	10	40
H1025	Long.	1276	1207	11	50
	Transv.	1276	1207	11	45
H1050	Long.	1207	1138	12	50
	Transv.	1207	1138	12	45
H1100	Long.	1034	931	14	50

	Transv.	1034	931	14	50
H1150	Long.	931	621	14	50
	Transv.	931	621	14	50

A Figura 2.24 contém curvas tensão-deformação para diferentes condições de envelhecimento.

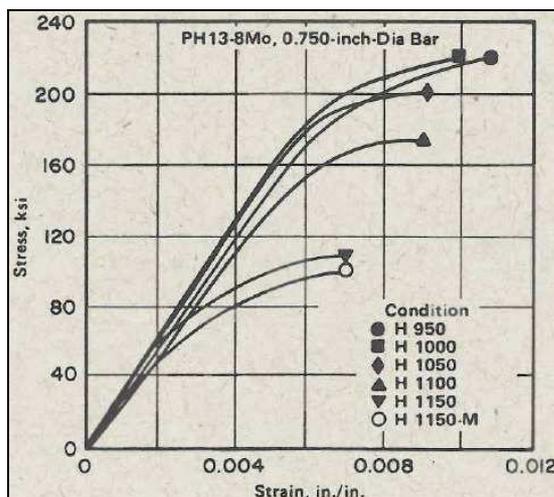


Figura 2.24: Curvas tensão-deformação para diferentes condições de envelhecimento. [10]

O limite de resistência aumenta e o limite de escoamento diminui para envelhecimentos abaixo de 525°C. Por outro lado, envelhecimentos realizados em temperaturas cada vez mais elevadas, a partir de 525°C, provocam redução do limite de resistência e um aumento do limite de escoamento [17] Este fenômeno é explicado pela característica peculiar da fase NiAl de elevar o limite de escoamento com o aumento da temperatura. [17]

A Figura 2.25 mostra o limite de escoamento em função da temperatura de envelhecimento para o aço 13-8:

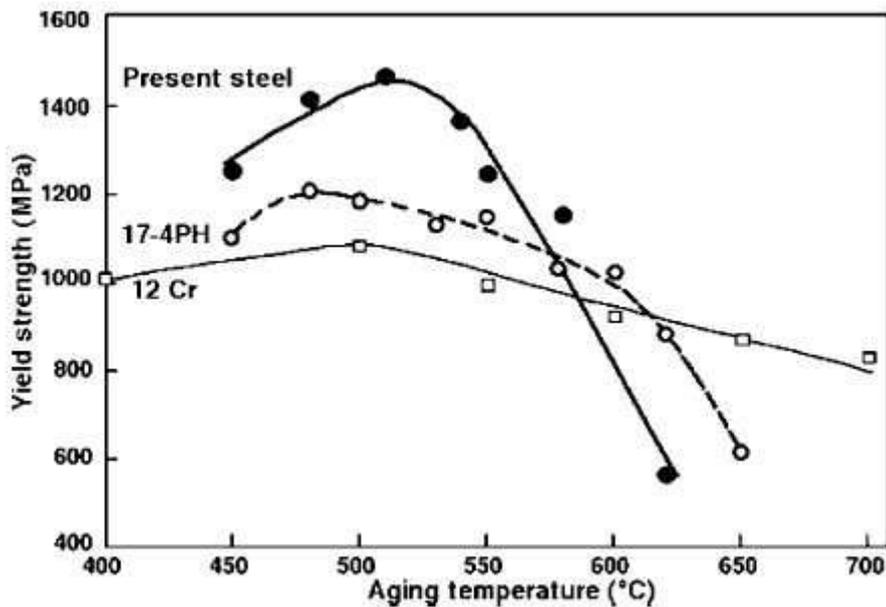


Figura 2.25: Limite de escoamento versus temperatura de envelhecimento para o aço 13-8. [23]

O gráfico da Figura 2.25 mostra que o limite de escoamento atinge um pico máximo por volta de 510°C. Esta temperatura corresponde exatamente a temperatura da condição de envelhecimento de maior dureza do aço 13-8 prevista pelas normas (condição H950 – 510°C).

### Resistência ao Impacto

A norma AMS 5629 não exige ensaio de impacto para o aço 13-8. Por outro lado, normas de empresas fabricantes de trens de pouso de aeronaves especificam mínimo de 30 a 50 J na longitudinal e de 15 J na transversal, em ensaio de impacto Charpy V a temperatura ambiente, para material envelhecido na condição H1000. Ensaio sub-zero (a -40°C), com mínimo de 20 J, também é especificado por algumas dessas empresas (também para material envelhecido na condição H1000).

A Tabela 2.5 contém típicos valores de resistência ao impacto a temperatura ambiente para diferentes condições de envelhecimento para barras redondas de 25,40 a 76,20 mm.

Tabela 2.5: Resistência ao Impacto para diferentes condições de envelhecimento [10]

Condição	Energia Absorvida (J)	
	Longitudinal	Transversal
Solubilizado	81	54
H950	27	20
H1000	41	27
H1050	68	41
H1100	81	54
H1150	108	81

Como pode ser observado na Tabela 2.5, quanto maior a temperatura de envelhecimento, maior é a resistência ao impacto.

A Figura 2.26 também ilustra a resistência ao impacto em função da temperatura de envelhecimento.

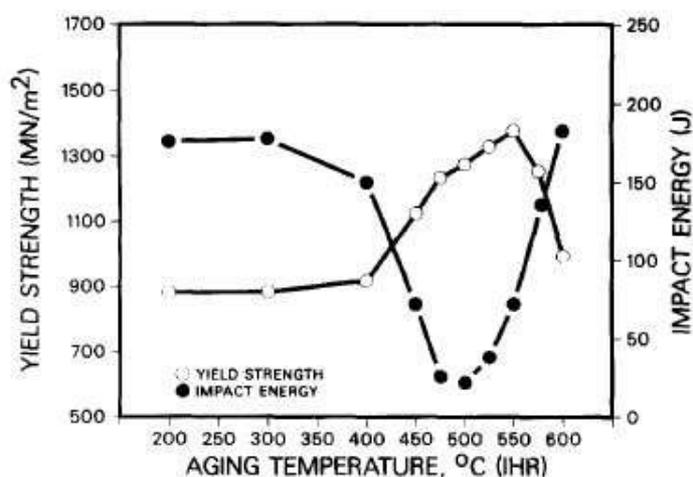


Figura 2.26: Resistência ao impacto e limite de escoamento do aço 13-8 em função da temperatura de envelhecimento. [11]

A resistência ao impacto cai bruscamente a partir de 400°C e atinge seu mínimo a 500°C. A partir desta temperatura, a resistência ao impacto começa a aumentar a medida que a temperatura de envelhecimento aumenta. Situação esta registrada nos modos de fratura de cada uma dessas situações. Até 400°C, a fratura é totalmente dúctil, constituída somente por dimples (Figura

2.27 (a)). A 500°C, a fratura é totalmente frágil, constituída somente por clivagem (Figura 2.27 (b)). Já a 550°C, quando a resistência ao impacto volta a aumentar, a fratura já é mista (dúctil e frágil), constituída de dimples e clivagem (Figura 2.27 (c)).

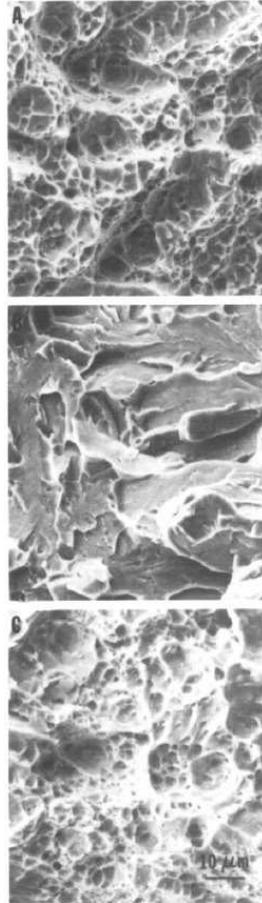


Figura 2.27: Modos de fratura dos corpos de prova de impacto Charpy V a 400°C (a), 500°C (b) e 550°C (c). [11]

Na Figura 2.28, verifica-se que quanto maior a temperatura de solubilização, maior também será a resistência ao impacto. [10]

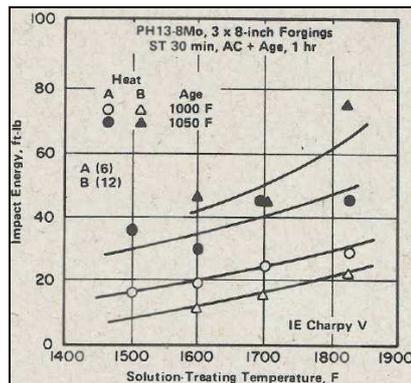


Figura 2.28: Resistência ao Impacto em função da temperatura de solubilização para diferentes condições de envelhecimento. [10]

Conforme já citado neste trabalho, a empresa norte-americana Allvac, através de restrições nos teores de S, N e Ti, otimizou a tenacidade e a ductilidade do aço 13-8. [14]; [15]. A Figura 2.29 mostra o incremento na resistência ao impacto em função da redução dos elementos S e N (Figura 2.29).

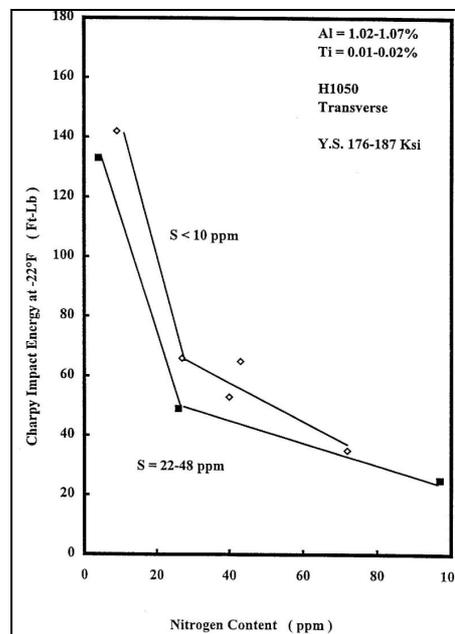


Figura 2.29: Resistência ao Impacto na transversal do aço 13-8 envelhecido na condição H1050 em função dos teores de S e de N. [14]

A resistência ao impacto de aços inoxidáveis com estrutura martensítica pode ser aumentada com a introdução de austenita retida na estrutura. O gráfico da Figura 2.30 mostra a resistência ao impacto Charpy V em função do teor de austenita retida para um aço inoxidável endurecível por precipitação de matriz martensítica com composição similar ao 13-8, mas também com cobre [21]

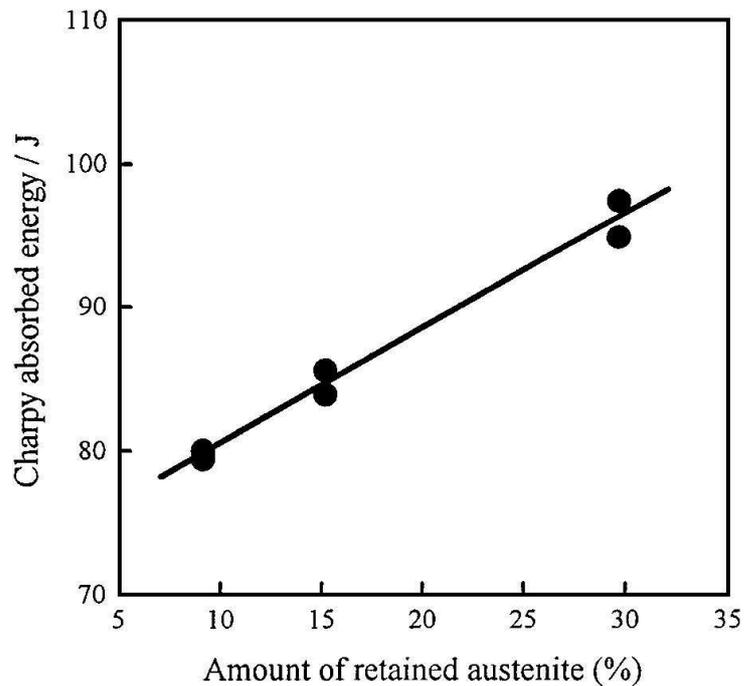


Figura 2.30: Resistência ao impacto Charpy V versus teor de austenita retida. [21]

O gráfico da Figura 2.30 mostra que há um aumento linear da resistência ao impacto com o aumento do teor de austenita retida. Entretanto, dois efeitos adversos da presença de austenita retida devem ser considerados:

- estabilidade da austenita retida. Se ela for instável, por temperatura ou deformação, ela se transformará para martensita, o que pode resultar em perda de propriedades locais e distorções dimensionais;
- redução da dureza e da resistência mecânica. O ganho de tenacidade se dá para teores consideráveis de austenita retida (10 a 30%). Esta austenita retida também exerce efeito nos limites de resistência e escoamento em tração, reduzindo-os. [8]

### **Tamanho de Grão**

A norma AMS 5629 especifica tamanho de grão de 5 ASTM ou mais fino para barras com dimensão acabada de até 76,20 mm; e de 4 ASTM ou mais fino para barras com dimensão maior que 76,20 mm. Obviamente, esta propriedade é fortemente afetada pela dimensão da barra produzida. De forma geral, quanto menor a dimensão do material, mais fino é o tamanho de grão obtido.

Para uma faixa de diâmetros de 9,53 a 152,40 mm, o tamanho de grão varia de 5 a 9 ASTM, sendo 7 ASTM o valor típico. Esses valores são referentes ao material solubilizado a 927°C e envelhecido na condição H1000. [8]

### **Teor de Ferrita**

A norma AMS 5629 especifica um teor máximo de ferrita de 2%, sendo 0% o teor tipicamente encontrado. [8]



### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Levantamento das curvas de envelhecimento**

Construiu-se as curvas de envelhecimento, para diferentes temperaturas, do aço 13-8 da Villares Metals (N4534QA).

As amostras para o estudo foram retiradas de lotes industriais já solubilizados a 927°C. Essas amostras foram envelhecidas em laboratório a 530, 540, 550 e 560°C. Para cada uma destas temperaturas, realizou-se o envelhecimento por 1, 2, 4 e 8 horas. O tratamento foi realizado em forno estacionário da marca INDUSTRIAL HEATING, Modelo Temper R30 (forno Elétrico Classe 2 conforme AMS 2750E, isto é, atende uma variação de temperatura máxima de 6°C).

Em seguida, mediu-se dureza Rockwell C para cada uma dessas condições de tempo e temperatura, e plotou-se a curva dureza versus tempo de envelhecimento para cada uma das temperaturas estudadas. A dureza foi medida em durômetro Rockwell da marca WILSON ROCKWELL Modelo 4DT P conforme a norma ASTM A370.

#### **3.2 Efeito da temperatura de envelhecimento**

Verificou-se o efeito da temperatura de envelhecimento na resistência ao impacto, na dureza e na microestrutura do aço 13-8.

Corpos de prova de impacto Charpy V longitudinais, usinados a partir de amostras de um lote industrial já solubilizado a 927°C, foram envelhecidos em laboratório a 535, 540 e 545°C por um tempo de 4 horas. Para cada temperatura, foram tratados 3 corpos de prova. A média desses 3 corpos de prova foi considerada como a resistência ao impacto de cada temperatura. O envelhecimento foi realizado no mesmo forno do item 3.1.

Realizou-se ensaio de impacto Charpy V a temperatura ambiente conforme norma ASTM E23. O ensaio foi realizado numa máquina de Impacto

Charpy V da marca TIME GROUP INC Modelo JB-W800 (máquina com escala de 5J por divisão)

Mediu-se dureza Rockwell C conforme norma ASTM A370 de cada um dos corpos de prova de impacto. Foram realizadas 05 medições por corpo de prova e considerou-se a média desses valores como a dureza do corpo de prova de impacto. A dureza foi medida no mesmo durômetro do item 3.1.

Em seguida, plotou-se as médias de impacto e dureza versus a temperatura de envelhecimento.

Realizou-se análise metalográfica dos corpos de prova de impacto para cada uma das 3 temperaturas de envelhecimento utilizadas. O ataque foi realizado com Villela. O microscópio utilizado é da marca ZEISS Modelo 47 3012 – 9902.

### **3.3 Efeito dos processos de conformação a quente**

Em uma análise metalográfica de rotina de um lote industrial, detectou-se a presença de ferrita na matriz martensítica. Utilizou-se o reagente Villela para a metalografia. Com isto, o ciclo de homogeneização dos lingotes foi revisto utilizando-se informações da empresa Armco Steel Corporation e o software Thermocalc.

### **3.4 Efeito do processo de refusão**

Estudou-se o efeito dos processos de refusão nas propriedades mecânicas do aço 13-8. Este estudo foi realizado através da comparação de uma corrida industrial padrão, cuja rota de fusão é VIM+VAR, com uma corrida também industrial, mas experimental, com rota de fusão VIM+ESR+VAR. A corrida experimental foi fundida inicialmente no forno VIM, refundida no forno ESR e, por fim, refundida no VAR. Os dois lingotes foram forjados para barras redondas de 180 mm de diâmetro na prensa de 5000 t da Villares Metals, solubilizadas a 927°C e então usinadas para dimensão final de 165,10 mm. Amostras para usinagem de corpos de prova de tração foram retiradas no

sentido longitudinal das barras solubilizadas. Em laboratório, os corpos de prova de tração foram envelhecidos a 538°C por 4 horas (condição H1000). Ensaios de tração foram realizados conforme a norma ASTM A370 numa máquina da marca MTS Modelo 661. 23A-02 (com capacidade de 50 t). Nos corpos de prova de tração quebrados, realizou-se análise dos níveis de Microinclusão conforme a norma ASTM E45. O mesmo procedimento experimental foi adotado para avaliação do lote industrial com a rota de fusão padrão (VIM+VAR).

### **3.5 Efeito do Al e do S**

Verificou-se o efeito dos teores de Al e S na resistência ao impacto Charpy V a temperatura ambiente de lotes industriais do aço 13-8 da Villares Metals. Levantou-se os resultados de impacto para diversas corridas já produzidas. Os valores de resistência ao impacto foram plotados versus os teores de Al e S das corridas. Os ensaios de impacto Charpy V a temperatura ambiente foram realizados conforme norma ASTM E23, no mesmo equipamento citado no item 3.2.

### **3.6 Efeito do N**

Verificou-se o efeito do teor de N nas propriedades mecânicas do aço 13-8. Em uma primeira análise, verificou-se os resultados de resistência ao impacto Charpy V e de redução de área (RA) em tração em função do teor de N de lotes industriais do aço 13-8 da Villares Metals. Levantou-se os resultados dessas propriedades para diversas corridas até então já produzidas. Os valores de resistência ao impacto e RA foram plotados versus o teor de N das corridas.

Nesta análise, o N não é a única variável. Partiu-se, então, para a fusão de corridas em escala piloto, nas quais o N seria a única variável do estudo.

Duas corridas, variando-se apenas o teor de N entre elas, foram fundidas no forno VIM do Centro de Pesquisa & Desenvolvimento da Villares Metals.

Os lingotes de 55 kg e seção transversal quadrada de 141 mm (Figura 3.1) foram forjados para barras quadradas de 80 mm de seção transversal (Figura 3.2) na prensa de 2000 t da Forjaria da Villares Metals.



(a)



(b)

Figura 3.1: Lingotes de PH13-8Mo fundidos no forno VIM do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Villares Metals: (a) Corrida 1106741 – de baixo N (27 ppm); (b) Corrida 1106717 – de alto N (110 ppm)



Figura 3.2: Barras forjadas de PH13-8Mo (Qd. 80,00 mm)

As amostras para o estudo foram retiradas das barras forjadas, na posição meio-raio, e então submetidas aos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento (no mesmo forno do item 3.1). A solubilização foi realizada a 927°C, por 60 minutos e com resfriamento em água. O envelhecimento foi realizado a 538°C, por 4 horas e com resfriamento ao ar calmo (condição H1000). O tratamento térmico aplicado é o tratamento usual para o aço 13-8 conforme a norma AMS 5629.

A composição química das corridas produzidas consta na Tabela 4.6. Os teores de N escolhidos para o estudo foram baseados em normas internacionais do aço 13-8 e em indicações da literatura. Para a corrida de baixo N, foi visado um valor máximo de 20 ppm, que é o valor recomendado pela literatura. Para a corrida de alto N, foi visado um valor em torno de 100 ppm, que é o limite máximo aceitável pelas normas. Vale lembrar que o teor de N tipicamente obtido em corridas industriais do aço 13-8 da Villares Metals é da ordem de 40 ppm.

Inicialmente, analisou-se a microestrutura das duas corridas no estado solubilizado. A microestrutura foi observada no mesmo microscópio ótico citado no item 3.2. O ataque utilizado foi Villela. Mediu-se o tamanho de grão pelo método comparativo conforme norma ASTM E112. Por fim, mediu-se o teor de

austenita na matriz martensítica através de Difração de Raios-X num equipamento da marca RIGAKU Modelo MSF.3M/PSF-3M.

De forma análoga, analisou-se a microestrutura das duas corridas após envelhecimento a 538°C, por 4 horas e com resfriamento ao ar calmo, (condição H1000). O teor de austenita também foi medido por Difração de Raios-X.

Em seguida, realizou-se ensaios de tração longitudinal e transversal a temperatura ambiente na condição de envelhecimento H1000. Para cada corrida, foram realizados 5 ensaios com corpos de prova retirados na direção longitudinal e 5 ensaios com corpos de prova retirados na transversal. O resultado de cada corrida é a média desses 5 ensaios. O ensaio de tração foi realizado conforme norma ASTM A370 na mesma máquina citada no item 3.4.

Realizou-se ensaios de impacto Charpy V longitudinal e transversal, tanto a temperatura ambiente como a temperatura sub-zero de -40°C, na condição de envelhecimento H1000. Para cada corrida e temperatura de ensaio, foram realizados 3 ensaios com corpos de prova retirados no sentido longitudinal e 3 ensaios com corpos de prova retirados na transversal, cada ensaio contendo 3 corpos de prova. O resultado de cada corrida é a média desses 3 ensaios. O ensaio foi realizado conforme norma ASTM E23 na mesma máquina citada no item 3.2.

Realizou-se MEV das fraturas dos corpos de prova de impacto para caracterização do tipo de fratura (dúctil ou frágil) e também para verificar a presença de partículas e/ou fases. Com este mesmo objetivo, realizou-se também FEG. O MEV utilizado é da marca JEOL Modelo JXA-8230 do Centro de Pesquisa & Desenvolvimento da Villares Metals. O FEG é da marca PHILIPS Modelo XL30 FEG do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar (Universidade Federal de São Carlos).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Levantamento das curvas de envelhecimento

Ao se estudar ligas endurecíveis por precipitação, é importante se conhecer as curvas de envelhecimento (gráficos dureza versus tempo de envelhecimento para diferentes temperaturas) da liga. A literatura possui curvas de envelhecimento do aço 13-8, mas é importante se conhecer as curvas da composição exatamente estudada, uma vez que essas curvas são função da composição química. As curvas levantadas do aço 13-8 da Villares Metals seguem no gráfico da Figura 4.1.

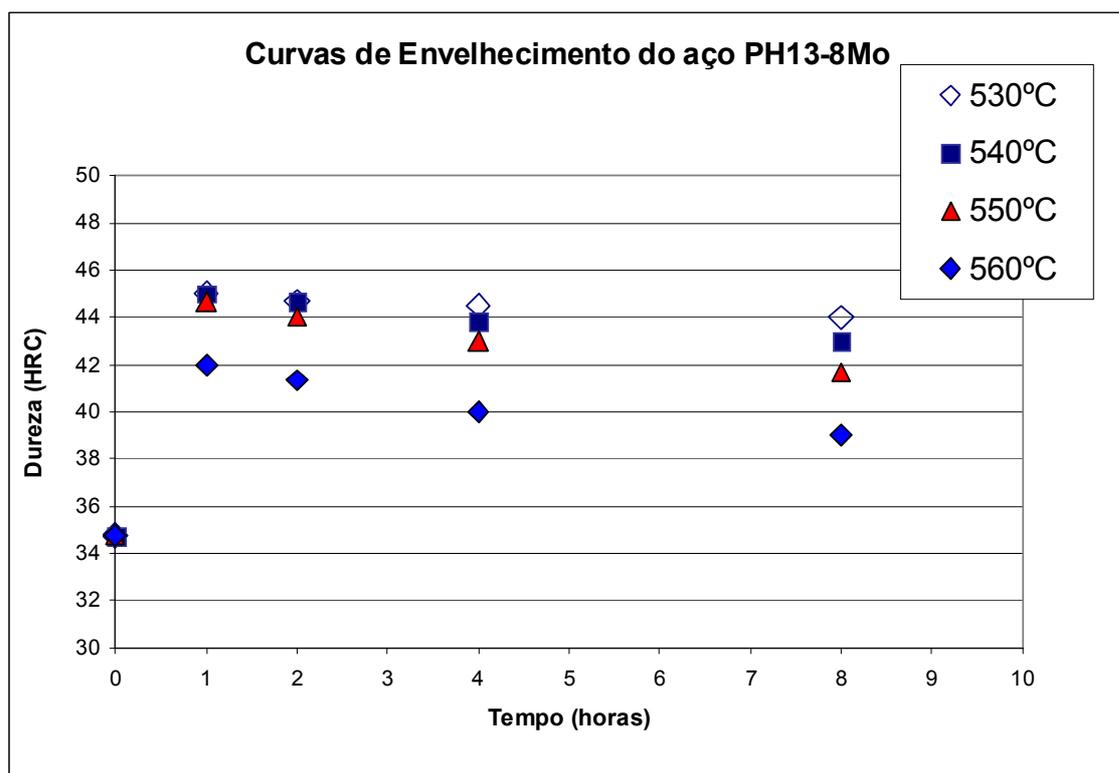


Figura 4.1: Curvas de Envelhecimento do aço N4534QA

É possível observar na Figura 4.1 que quanto menor é a temperatura de envelhecimento, maior é a dureza obtida. Os valores de dureza são sempre mais elevados para temperaturas mais baixas, para qualquer tempo de envelhecimento, o que está de acordo com a teoria de endurecimento por precipitação.

Os valores de dureza obtidos para as quatro temperaturas de envelhecimento estudadas estão bem coerentes com os valores de dureza previstos pelas normas e literatura (Tabela 2.3).

Entretanto, não se observa que envelhecimentos a temperaturas mais baixas levam mais tempo para atingir a dureza máxima. Os resultados acima mostram que o pico de dureza foi atingido no mesmo tempo (1 hora) para as quatro temperaturas. Provavelmente, a causa disso seja a pequena diferença de temperatura entre as temperaturas estudadas. Por outro lado, o pico de dureza observado a 530°C condiz com trabalhos da literatura, que indicam pico de dureza em 525°C.

Mesmo para tempos mais longos de envelhecimento (8 horas) a queda de dureza, para cada uma das temperaturas estudadas, não é acentuada; o que evidencia a forte resistência ao coalescimento dos precipitados NiAl, conforme indicado pela literatura.

#### **4.2 Efeito da temperatura de envelhecimento**

Após a dureza máxima no envelhecimento ser atingida, a dureza sofre um decréscimo a medida que a temperatura de envelhecimento aumenta. Isto ocorre devido à perda de coerência dos precipitados em relação à matriz, fenômeno este conhecido como super-envelhecimento.

No tratamento térmico de envelhecimento do aço 13-8 é permitida uma variação de até 6°C na temperatura de envelhecimento. Sendo assim, para a condição de envelhecimento mais empregada (condição H1000 – 538°C) o tratamento pode ocorrer a 532°C ou a 544°C. Dessa forma, investigou-se se a tenacidade poderia ser afetada por variações de apenas 5°C na temperatura de envelhecimento.

Os resultados constam no gráfico da Figura 4.2, que relaciona a resistência ao impacto e a dureza versus a temperatura de envelhecimento. Verificou-se também o efeito desta variação de temperatura na dureza.

Observa-se que uma variação de 5°C na temperatura de envelhecimento não provoca variação significativa na dureza, que permaneceu mais ou menos constante em torno de 45 HRC para as três temperaturas de envelhecimento estudadas. Mas provoca uma variação de até 6J na resistência ao impacto.

Uma hipótese para explicar tal fenômeno é a alta coerência dos precipitados NiAl, que manteriam a dureza constante; e a faixa de temperatura de envelhecimento em torno de 500°C, na qual se observam alterações na resistência ao impacto. Entretanto, maiores estudos precisam ser realizados para explicar o porque deste comportamento.

Na Figura 4.3, é possível observar que não há diferença na microestrutura em função da variação de 5°C na temperatura de envelhecimento. Para as 3 temperaturas estudadas, a microestrutura é constituída apenas de martensita envelhecida.

Tabela 4.1: Dureza e impacto do N4534QA versus temperatura de envelhecimento

<b>CP</b>	<b>Tenv (°C)</b>	<b>DR (HRC)</b>	<b>KV (J)</b>
1		44,7	65
2	545	44,7	42
3		44,4	40
4		45,4	44
5	540	45,2	52
6		45,2	35
7		45,7	34
8	535	45,9	45
9		45,6	32

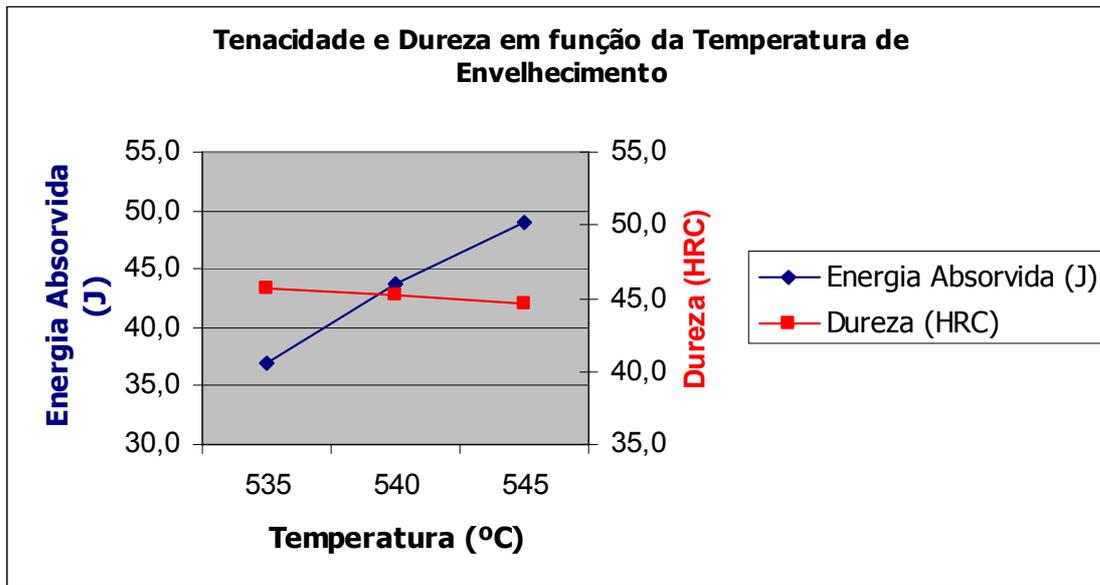
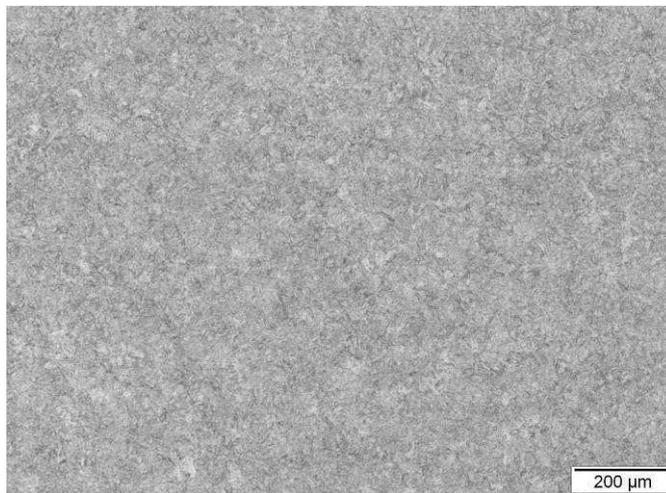
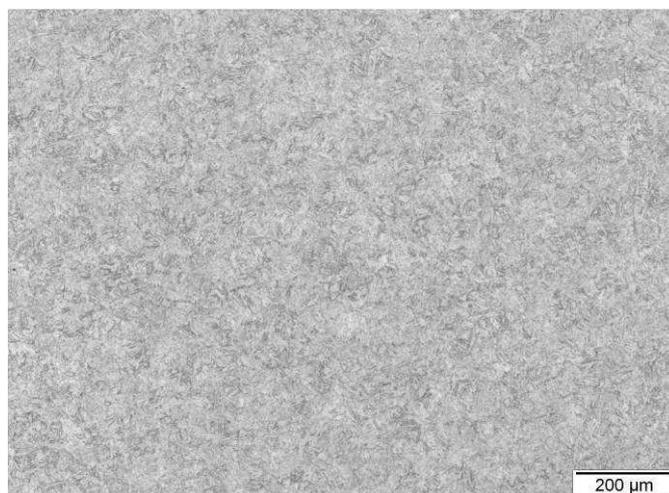


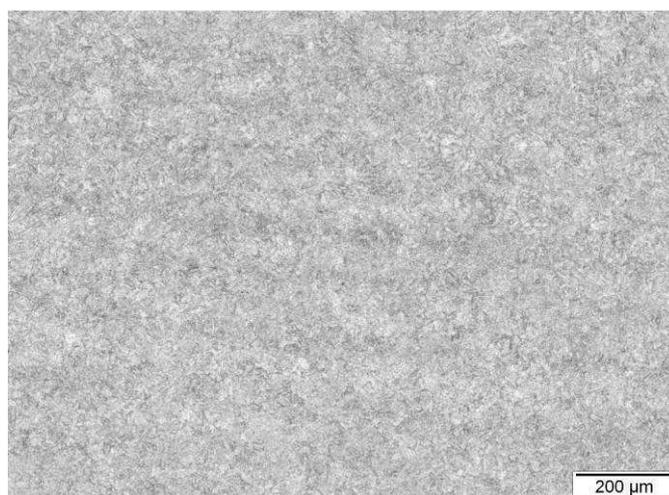
Figura 4.2: Dureza e impacto do N4534QA versus temperatura de envelhecimento



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3: Microestrutura do N4534QA envelhecido a: (a) 535°C; (b) 540°C; (c): 545°C. 100X. Villela.

### 4.3 Efeito dos processos de conformação a quente

Os lingotes de 13-8 da Villares Metals são conformados a quente por forjamento e/ou por laminação. Previamente ao forjamento, os lingotes são submetidos a tratamento de homogeneização para evitar a formação de ferrita por segregação.

Entretanto, foram detectados traços de ferrita na matriz martensítica em alguns lotes industriais do aço 13-8 da Villares Metals (Figura 4.4). Sabe-se que a ferrita observada na Figura 4.4 é oriunda de segregação pois ela é

transgranular. Se esta ferrita tivesse se originado durante o forjamento ou laminação, ela estaria presente nos contornos de grão da martensita, uma vez que ela teria nucleado e crescido nos contornos de grão recristalizados durante a conformação.

A ferrita, apesar de dúctil, causa fragilidade quando presente em pequenas quantidades na matriz martensítica. Toda a tensão ou esforço aplicado ao material será concentrado nesta fase. Com isso, ela acaba atuando como um concentrador de tensão.



Figura 4.4: Ferrita delta (fase alongada e branca) na matriz martensítica do aço N4534QA envelhecido a 538°C. 200X. Villela.

Para evitá-la, o ciclo de homogeneização dos lingotes foi revisto. Esta revisão consistiu em aumentar o tempo de patamar do ciclo de homogeneização. Outra alteração importante foi limitar a temperatura de laminação em 1180°C. Esta orientação é da ARMCO STEEL CORPORATION, empresa que desenvolveu o aço 13-8 e está de acordo com o previsto pelo software Thermocalc, que, em condições de equilíbrio, prevê que abaixo de 1189°C não há mais ferrita (ou, de outra maneira, que acima de 1189°C haverá a presença de ferrita, Figura 4.5).

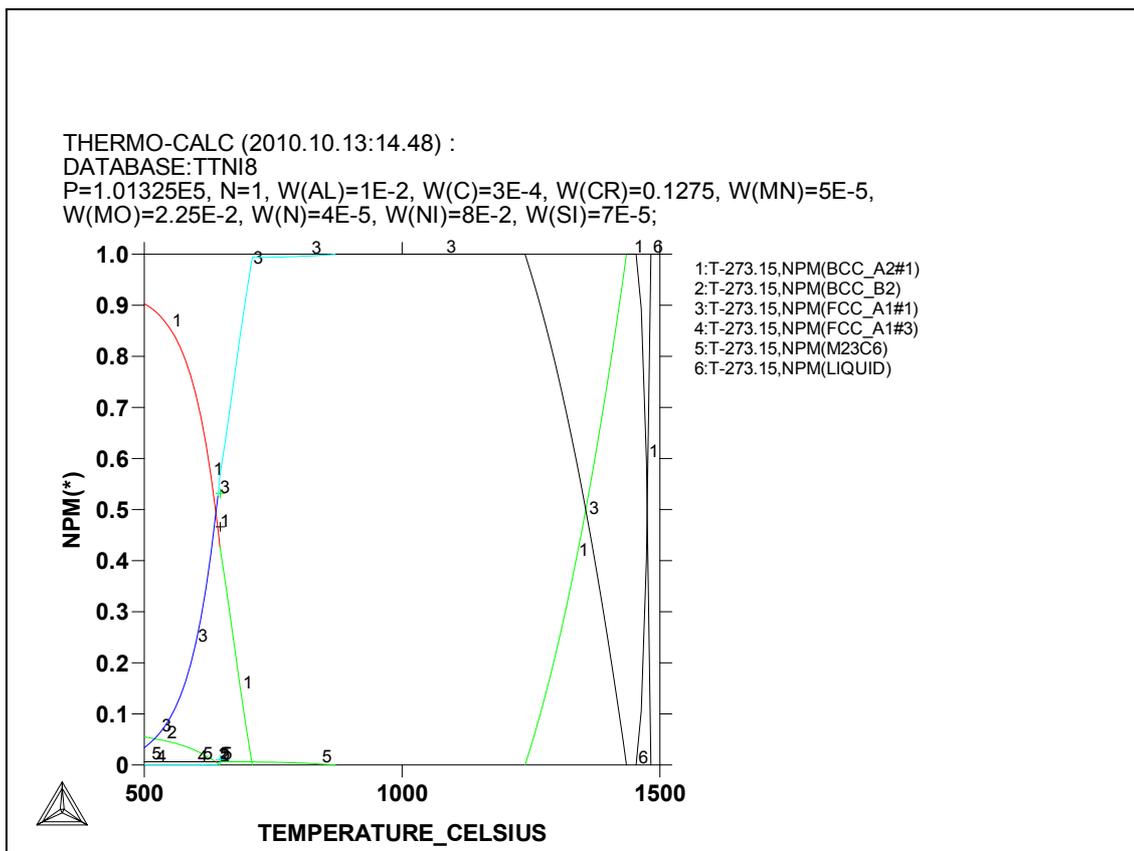


Figura 4.5: Diagrama de Equilíbrio obtido no Thermocalc para o aço 13-8 mostrando que a sequência de solidificação é líquido (linha 6) – ferrita (linha 1) – austenita (linha 3) e que não há a formação de carbonetos primários. [18]

#### 4.4 Efeito do processo de refusão

Os processos de refusão consistem em fundir novamente o lingote por uma ou mais vezes. Esses processos conferem vários benefícios ao material. Entre eles, pode-se citar a redução da segregação, que acarreta em maior homogeneidade estrutural e, conseqüentemente, de propriedades. Além deste benefício, os processos de refusão possibilitam a obtenção de um material mais limpo em termos de inclusões.

O processo de refusão VAR (Vacuum Arc Remelting) é mais indicado para redução de inclusões de óxidos. Já a refusão por ESR (Electro-Slag Remelting) é mais indicada para redução de sulfetos. Ao se aplicar os dois processos, é possível de se obter os benefícios de ambos e, dessa forma, uma variedade maior de tipos de inclusões pode ser reduzida.

A presença de inclusões afeta a tenacidade e a ductilidade dos aços. Geralmente, quanto menor o teor de inclusões, maiores são os valores de impacto, redução de área e alongamento.

O aço 13-8 é fundido em forno VIM e pode ser refundido tanto por VAR ou ESR. A norma AMS 5629 exige fusão em forno VIM, e a refusão pode ser por VAR ou ESR. Já a norma AMS 5934 exige fusão e refusão à vácuo (VIM+VAR). O aço 13-8 da Villares Metals é produzido com a rota VIM+VAR.

Conforme discutido anteriormente, a aplicação de múltiplas refusões é benéfica para aumentar o grau de limpeza, que pode favorecer a tenacidade e a ductilidade. Sendo assim, estudou-se uma corrida industrial experimental fundida no VIM, refundida no ESR e por fim refundida no VAR. Os seus resultados foram comparados com uma corrida padrão VIM+VAR. A Tabela 4.2 contem os níveis de microinclusões de cada uma das corridas, determinados de acordo com a norma ASTM E45 Método A (método do pior campo).

Tabela 4.2: Índices de microinclusões das corridas VIM+ESR+VAR e VIM+VAR

<b>Série Fina</b>				
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>VIM+ESR+VAR</b>	0,0	0,0	0,0	0,5
<b>VIM+VAR</b>	0,0	1,0	0,0	0,5

<b>Série Grossa</b>				
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>VIM+ESR+VAR</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>VIM+VAR</b>	0,0	0,0	0,0	0,0

Verifica-se pela Tabela 4.2 que o material com dupla refusão possui o índice de microinclusão do tipo B fina (0,0) inferior ao do material com apenas uma refusão (1,0) – a escala vai de 0,0 a 5,0. Isto significa que as inclusões detectadas possuem uma espessura de 2 a 9  $\mu\text{m}$  e 7,7 mm de comprimento (no mínimo). Também foi realizada a contagem de inclusões conforme a norma DIN 50602. De acordo com esta norma, ambas as corridas apresentaram o

mesmo índice de microinclusões, de  $K1 = 1,0$ . Para inclusões de série grossa, ambas as corridas não apresentaram indicações.

A Tabela 4.3 contém a composição química dessas corridas. É possível observar que a principal diferença entre elas está no teor de S. Na corrida com dupla refusão, o teor de S, abaixo de 10 ppm, é consideravelmente menor em relação ao teor de S da corrida VIM+VAR, que possui 30 ppm. A obtenção de teores mais baixos de S está atrelada à aplicação da refusão ESR, que é capaz de remover o S, transferindo-o do banho para a escória.

Tabela 4.3: Composição Química das corridas (% em peso)

	Corrida	
	VIM+ESR+VAR (5701977)	VIM+VAR (5701965)
<b>C</b>	0,025	0,021
<b>Si</b>	0,02	0,02
<b>Mn</b>	0,04	0,03
<b>P</b>	0,005	0,005
<b>S</b>	< 0,0010	0,0030
<b>Cr</b>	12,50	12,60
<b>Ni</b>	8,22	8,19
<b>Mo</b>	2,14	2,08
<b>Al</b>	0,99	1,11
<b>Ti</b>	0,005	0,005
<b>N</b>	0,0026	0,0031

Os valores de RA e AL dessas corridas constam na Tabela 4.4. Verifica-se que o material com dupla refusão possui RA e AL mais elevados em relação ao material com apenas uma refusão.

Tabela 4.4: Resultados de Tração - material VIM+ESR+VAR versus VIM+VAR

	<b>RT</b>	<b>LE</b>	<b>RA</b>	<b>AL</b>
	<b>(MPa)</b>	<b>(MPa)</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
	1384	1339	56,7	15,3
<b>VIM+ESR+VAR</b>	1406	1381	55,3	14,9
<b>(OS 1462517)</b>	1416	1377	58,8	14,4
	1413	1382	55,8	12,3
	1464	1427	44,7	11,5
<b>VIM+VAR</b>	1467	1435	45,9	12,1
<b>(OS 1463725)</b>	1465	1427	42,1	9,6
	1471	1434	39,1	10,3
Valores Médios				
<b>VIM+ESR+VAR</b>	1405	1370	56,7	14,2
<b>(OS 1462517)</b>				
<b>VIM+VAR</b>	1467	1431	43,0	10,9
<b>(OS 1463725)</b>				

Muito provavelmente, os valores mais elevados de RA e de AL no material com dupla refusão estão associados a dois fatores: I) ao nível de microinclusão do tipo B fina mais baixo e; II) ao teor de S mais baixo em relação ao material VIM+VAR.

A presença de inclusões do tipo B (morfologia da Alumina) prejudica a ductilidade e a tenacidade. São inclusões com dureza elevada e morfologia irregular e facetada, que atuam como concentradores de tensão. O efeito do teor de S será abordado no item 4.6.

#### 4.5 Efeito do Al

No aço 13-8, o Al participa diretamente do mecanismo de endurecimento, através da formação do composto intermetálico NiAl no envelhecimento (fase Beta). Quanto mais elevado o teor de Al, maior é a quantidade da fase NiAl e, dessa forma, maior é a dureza e a resistência

mecânica após o envelhecimento. Quanto mais elevadas são essas propriedades, mais baixas serão a ductilidade e a tenacidade. Isto ocorre porque os fenômenos envolvidos são antagônicos. Para aumento da dureza e da resistência, restringe-se o movimento das discordâncias. Por outro lado, para aumento da ductilidade e da tenacidade, o movimento das discordâncias não deve ser restringido. Como já citado, quanto mais Al, maior a quantidade de precipitados NiAl. E, quanto mais precipitados presentes na matriz, mais difícil se torna o movimento das discordâncias. Como as partículas de NiAl são pequenas (50Å), as discordâncias terão que cortá-las para seguir o seu movimento. Portanto, com a redução do teor de Al, espera-se uma diminuição da dureza e da resistência e um aumento da ductilidade e da tenacidade. A Figura 4.6 mostra o efeito do Al na resistência ao impacto:

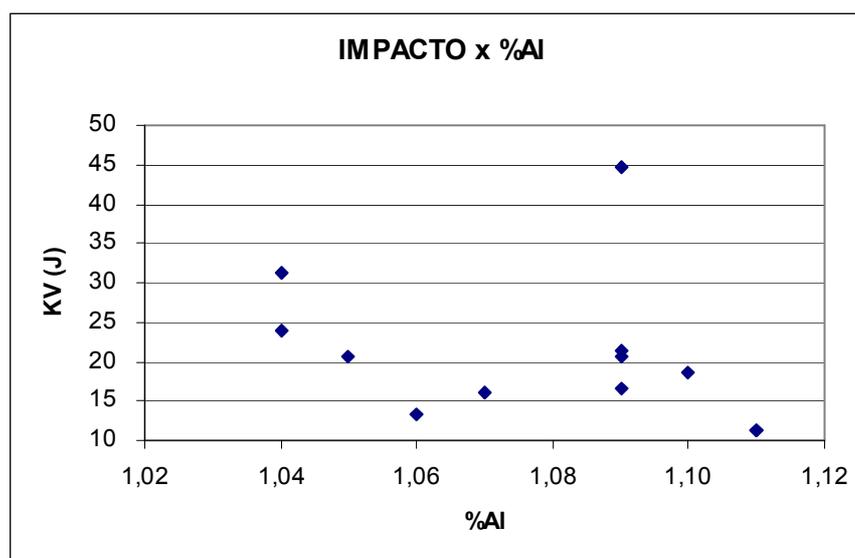


Figura 4.6: Gráfico Impacto Charpy V a temperatura ambiente versus teor de Al

O gráfico da Figura 4.6 foi obtido através de ensaios de impacto Charpy V a temperatura ambiente na longitudinal de diferentes corridas do aço 13-8 da Villares Metals. É possível observar que a resistência ao impacto diminui com o aumento do teor de Al.

A faixa de Al até então utilizada pela Villares Metals era de 1,05 – 1,15%, com valor visado de 1,10%. Esta faixa foi alterada para 0,95 – 1,05%, com valor visado de 1,00%, que é a faixa atualmente utilizada (desde 09/06/2010). A Tabela 4.5 contem os resultados de resistência ao impacto, redução de área e alongamento, todos na transversal, após a redução do teor de Al:

Tabela 4.5: Propriedades após redução do teor de Al

Al (%)	KV (J)	RA (%)	AL (%)
1,00 - 1,10	15,0	40,0	10,0
0,95 - 1,05	27,9	52,8	11,4

Com a redução do teor visado de Al de 1,10 para 1,00%, observa-se um aumento significativo de KV, RA e AL. Os resultados da Tabela 4.5 são médias dos valores de lotes de 13-8 da Villares Metals. Provavelmente, conforme já citado, este aumento de KV, RA e AL pode estar associado com uma menor quantidade de precipitados NiAl na matriz, devido ao teor de Al mais baixo, que permitem às discordâncias se movimentarem com maior facilidade. Houve redução da dureza e da resistência mecânica, mas que ainda estão de acordo com os valores mínimos especificados pelas normas.

#### 4.6 Efeito do S

No aço 13-8, o S é considerado como um elemento residual. A patente Nº US 5,888,449, da empresa norte-americana ALLVAC, recomenda teores de S abaixo de 25 ppm para obtenção de valores mais elevados de KV, RA e AL. As normas AMS 5629 e 5934 o limitam em 80 ppm máximo.

O gráfico da Figura 4.7 mostra o efeito do S na redução de área (pontos azuis) e no alongamento (pontos vermelhos). Observa-se uma leve tendência de queda na redução de área para valores mais elevados de S. No alongamento, este efeito já não é observado.

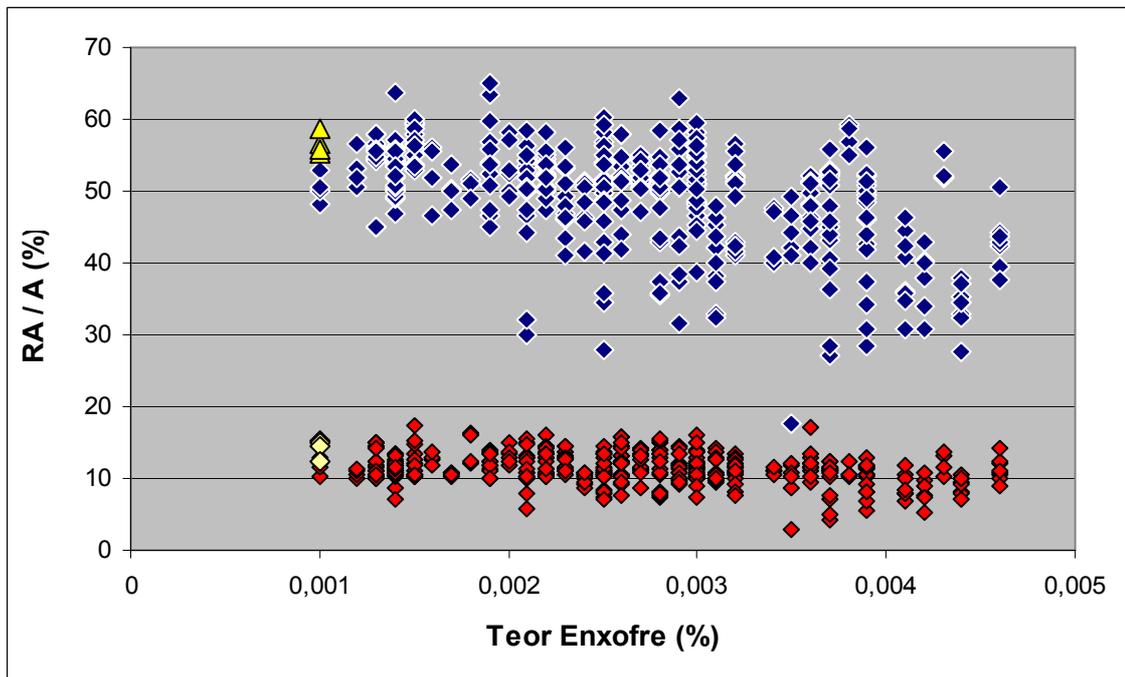


Figura 4.7: Gráfico RA/AL versus teor de S

No gráfico da Figura 4.8 observa-se o efeito do S na resistência ao impacto Charpy V a temperatura ambiente, na longitudinal e na transversal. Em ambos os casos, observa-se uma queda da resistência ao impacto para valores mais altos de S.

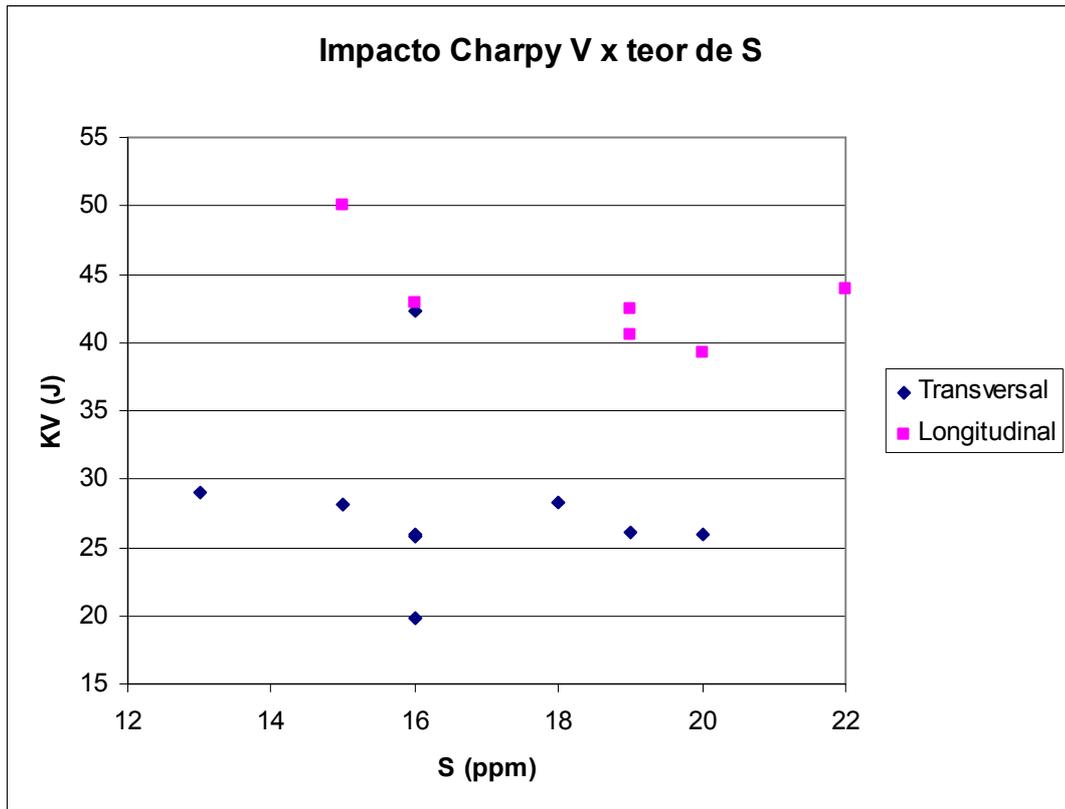


Figura 4.8: Gráfico Impacto Charpy V a temperatura ambiente versus teor de S

Entretanto, a patente da empresa ALLVAC não informa como o S influencia tais propriedades. É muito provável que o S esteja associado à formação de microinclusões de sulfetos de Al. Sulfetos de Al foram encontrados em corpos de prova de tração do lote número 1.466.330 do aço 13-8 da Villares Metals, com RA e AL mais baixos (RA = 41,6% e AL = 10,1%, na transversal). Vide Figura 4.9.

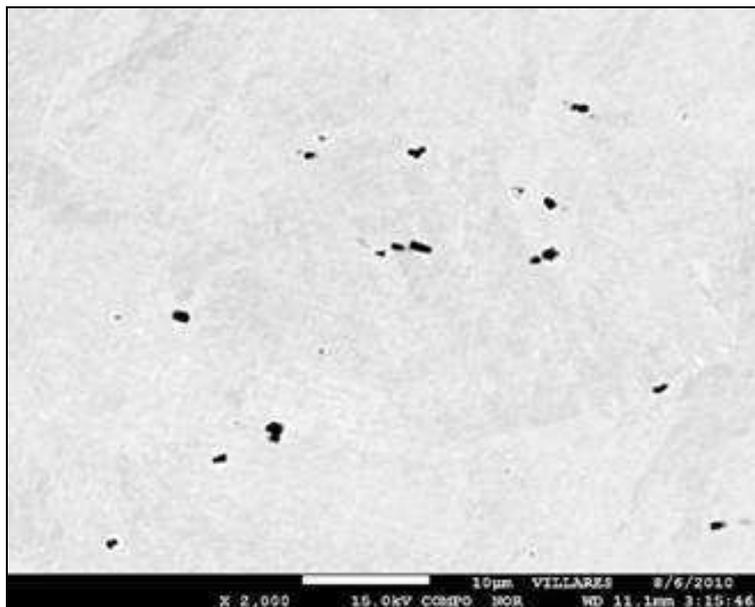
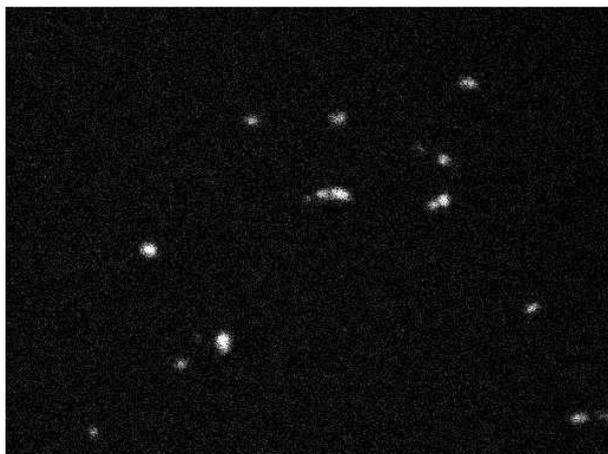
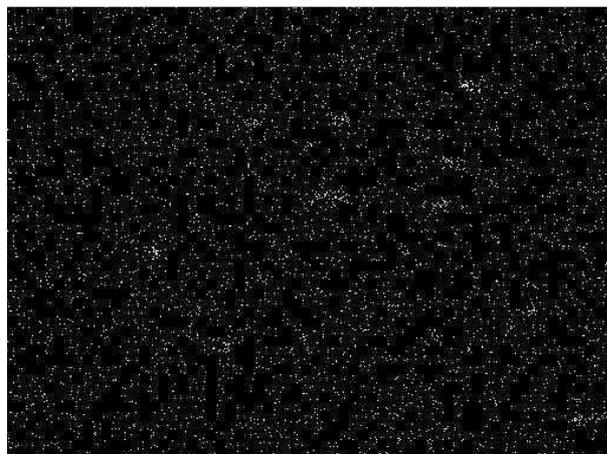


Figura 4.9: Sulfetos de Al no lote 1.466.330 do aço 13-8. Sem ataque. 2000X.



(a): Raios X Al. 2000X.



(b): Raios X: S. 2000X.

Figura 4.10: Raios X que detectaram a presença de Al e S nas inclusões. (a): Raios X do Al. (b): Raios X do S.

Corroborando com este dado observável, o aço 13-8 possui baixo teor de Mn (0,10% máximo). É conhecido que o S possui maior afinidade com o Mn em relação ao Fe, formando inclusões de sulfeto de Mn, que melhoram a usinabilidade dos aços (AG<sup>o</sup> de formação do sulfeto de Mn é sempre mais

negativa que o  $\Delta G^\circ$  de formação do sulfeto de Fe, para qualquer temperatura). Entretanto, como o aço 13-8 possui baixo teor de Mn, o S combinar-se-ia com o Al, em maior quantidade neste aço (em torno de 1,00%).

#### 4.7 Efeito do Ti

No aço 13-8, o Ti também é considerado como um elemento residual. A mesma patente da empresa ALLVAC, citada em 4.6, sugere teores de Ti abaixo de 400 ppm para obtenção de valores mais elevados de KV, RA e AL. As normas AMS 5629 e 5934 não possuem limites máximos para este elemento. O Ti prejudica a tenacidade e a ductilidade através da formação de carbonitretos de Ti. Essas inclusões possuem dureza elevada (da ordem de 3000 HV) e endurecem a matriz martensítica. Carbonitretos de Ti já foram encontrados em corpos de prova de impacto de um lote de 13-8 da Villares Metals (Figura 4.11). O teor de Ti típico do aço 13-8 da Villares Metals é de 50 ppm.

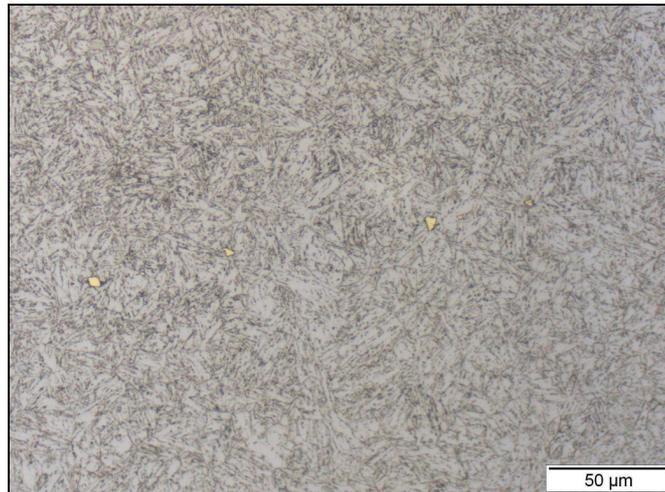


Figura 4.11: Carbonitretos de Ti (partículas laranjas) na matriz martensítica do aço 13-8 envelhecido a 538°C. 500X. Villela.

## 4.8 Efeito do N

Assim como o S e o Ti, o N também é um elemento residual no aço 13-8. A patente citada anteriormente, além de propor teores máximos para S e Ti, também propõe um teor máximo para o N. Este teor máximo proposto é o mesmo limite máximo especificado pela norma AMS 5934, que é de 20 ppm. Já a norma AMS 5629 permite teores de N de até 100 ppm. O teor típico de N do aço 13-8 da Villares Metals é entre 40 e 50 ppm.

Não é conhecido o mecanismo pelo qual o N exerce a sua influência na resistência ao impacto, na redução de área e no alongamento do aço 13-8. Além de se verificar o efeito do N nessas propriedades, tentar-se-á determinar este mecanismo, ou apresentar um modelo de como o N atua. Nos aços inoxidáveis Duplex, por exemplo, o N diminui a tenacidade através da formação de nitretos de Al nos contornos de grão. Neste grupo de aços, o N é elemento de liga (presente na ordem de 0,10 a 0,30%) e o Al é controlado como residual (limitado em 100 ppm). A fragilização também pode se manifestar através do endurecimento da matriz martensítica, uma vez que o N atua como endurecedor por solução sólida intersticial; ou então pela restrição do movimento das discordâncias pelo N, que pode se alojar debaixo delas. Uma outra possibilidade é a interação e/ou efeito do N nas partículas de NiAl, que podem passar a afetar essas propriedades devido à interação do N.

### 4.8.1 Verificação do efeito do N através de resultados de lotes industriais do aço 13-8 da Villares Metals

Inicialmente, se verificou o efeito do N no impacto e na redução de área em lotes industriais do aço 13-8 da Villares Metals.

No gráfico da Figura 4.12 é possível verificar o efeito do N na resistência ao impacto, medida através de ensaio de impacto Charpy V a temperatura ambiente. Observa-se uma redução da resistência ao impacto a medida que o teor de N aumenta.

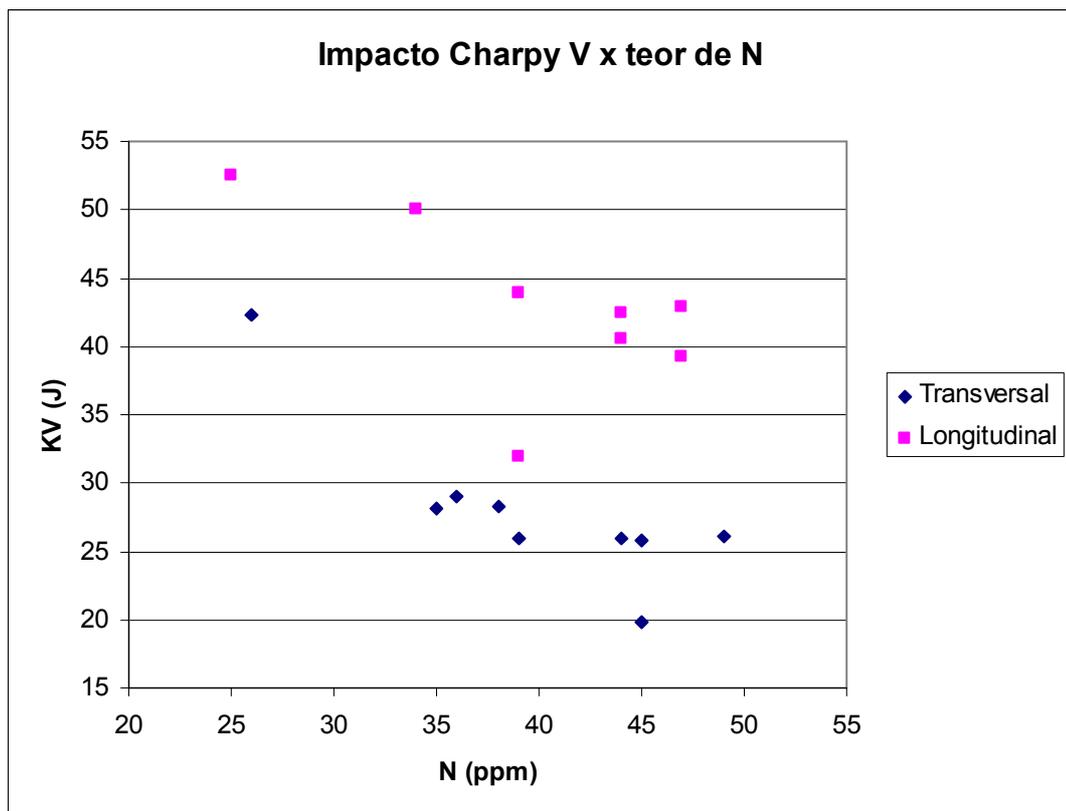


Figura 4.12: Gráfico Impacto Charpy V a temperatura ambiente versus teor de N

No gráfico da Figura 4.13 é possível verificar o efeito do N na redução de área, medida através de ensaio de tração a temperatura ambiente. Observa-se que a redução de área diminui a medida que o teor de N aumenta.

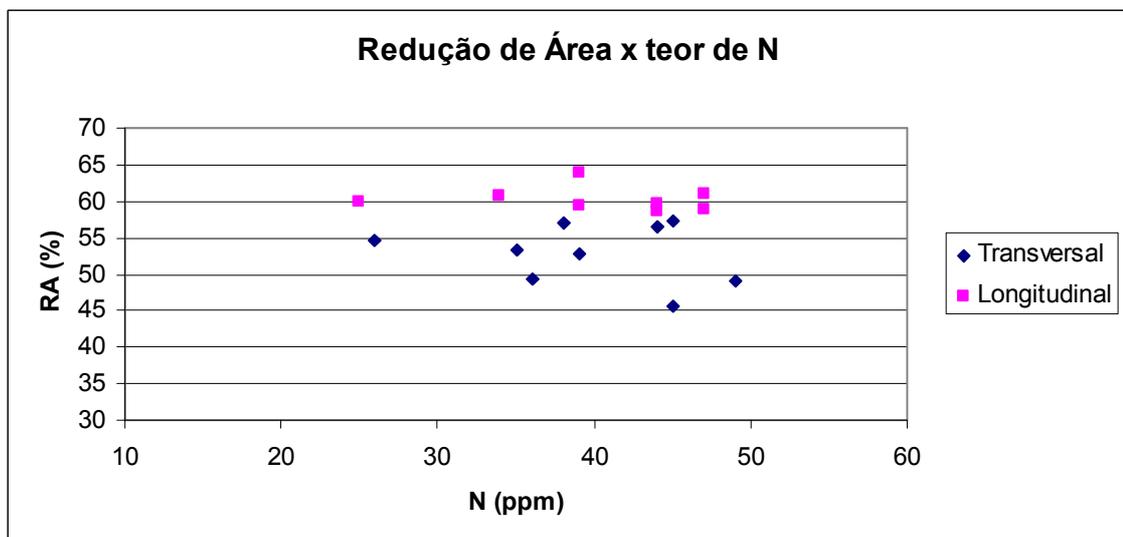


Figura 4.13: Gráfico Redução de Área versus teor de N

Os resultados mostrados nos gráficos das Figuras 4.12 e 4.13 são de lotes industriais do aço 13-8 da Villares Metals, nos quais o N não é a única variável. Estes lotes possuem dimensões (seções transversais) variadas (12 a 100 mm de diâmetro), são de campanhas de laminação distintas, foram solubilizados e envelhecidos em cargas de tratamento térmico também distintas, o N não é o único elemento que varia entre as diversas corridas e, também, a diferença entre os teores de N das corridas é relativamente pequena. Sendo assim, para verificar com mais precisão o efeito deste elemento, partiu-se para análise dessas propriedades onde o teor de N fosse a única variável. Isto é possível através da fusão de corridas piloto (no forno VIM do Centro de P&D da Villares Metals). Os resultados seguem no item 4.8.2.

#### **4.8.2 Verificação do efeito do N através do estudo de corridas fundidas no Centro de P&D**

Com a fusão de corridas com baixo N (27 ppm) e alto N (110 ppm), além da verificação do efeito do N nas propriedades mecânicas após o tratamento térmico de envelhecimento, também verificou-se a presença ou não de austenita no material após solubilização e após envelhecimento. O objetivo desta verificação é comprovar o que a literatura informa a respeito da presença de austenita. Segundo a literatura, para envelhecimentos acima de 525°C, parte da martensita se reverte em austenita. A presença de austenita poderia elevar a tenacidade e a ductilidade.

##### **4.8.2.1 Composição Química das corridas**

A composição química das corridas fundidas no forno VIM do Centro de P&D consta na Tabela 4.6. É possível observar que o N é o único elemento com variação significativa. Todos os demais elementos, inclusive os principais elementos de liga, se encontram praticamente nos mesmos teores.

Tabela 4.6: Composição Química das corridas (% em peso)

	<b>Corrida</b>	
	<b>1106741</b>	<b>1106717</b>
<b>C</b>	0,047	0,039
<b>Si</b>	0,12	0,08
<b>Mn</b>	0,08	0,04
<b>P</b>	0,009	0,007
<b>S</b>	0,0022	0,0022
<b>Cr</b>	12,52	12,48
<b>Ni</b>	8,38	8,37
<b>Mo</b>	2,10	2,10
<b>Al</b>	1,05	1,09
<b>Ti</b>	0,008	0,007
<b>Nb</b>	0,01	0,01
<b>B</b>	0,0017	0,0016
<b>Sn</b>	0,005	0,005
<b>N</b>	<b>0,0027</b>	<b>0,011</b>

#### 4.8.2.2 Análise no material solubilizado

A microestrutura do material no estado solubilizado, para as duas corridas, observada por microscopia ótica, é constituída apenas de martensita e está isenta de ferrita e austenita retida (Figuras 4.14 e 4.15). Apesar de não ter sido detectado nenhum traço de austenita retida por metalografia, mediu-se o teor de austenita retida por Difração de Raios X, para comparação com dados da literatura [22]. Os teores encontrados constam na Tabela 4.7:

Tabela 4.7: Teor de Austenita no estado solubilizado

<b>Corrida</b>	<b>N (ppm)</b>	<b>% Austenita Retida</b>
1106741	27	6,6
1106717	110	3,2

O teor de 6,6% está coerente com os teores indicados pela literatura [22], indicados no item 2.3.3. O tamanho de grão, para as duas corridas, está fino (6 ASTM) e homogêneo. Não foram observados precipitados nos contornos de grão.

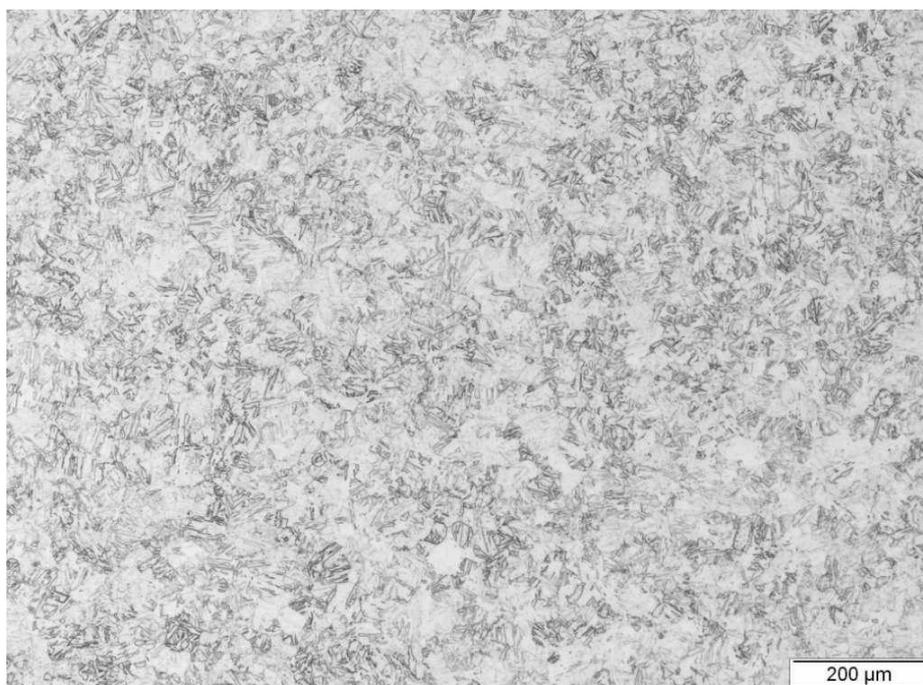


Figura 4.14: Corrida 1106741 (N = 27 ppm). 100X. Villela.

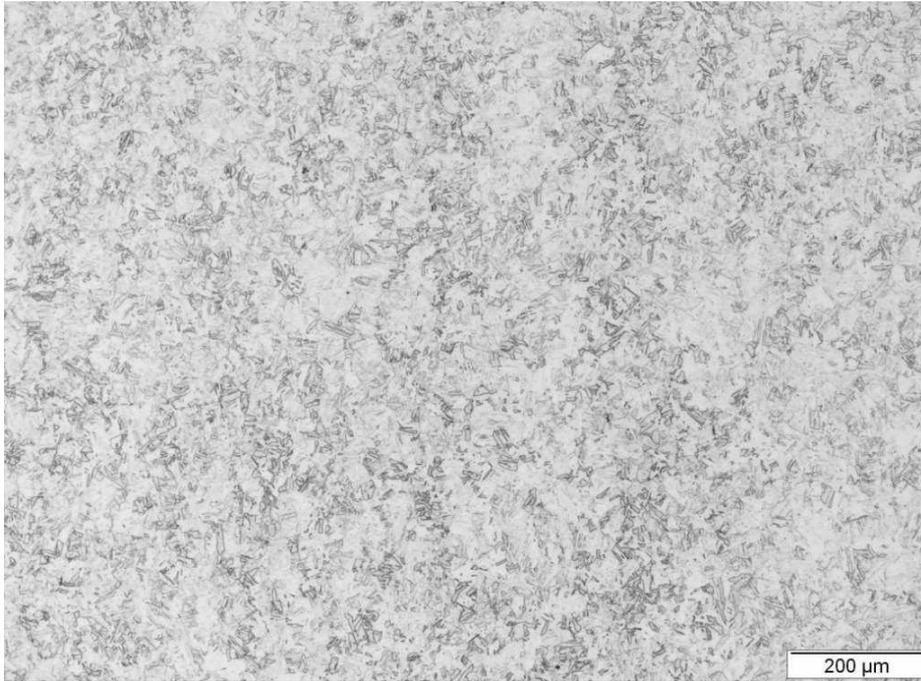


Figura 4.15: Corrida 1106717 (N = 110 ppm). 100X. Villela.



Figura 4.16: Corrida 1106741 (N = 27 ppm). 500X. Villela.

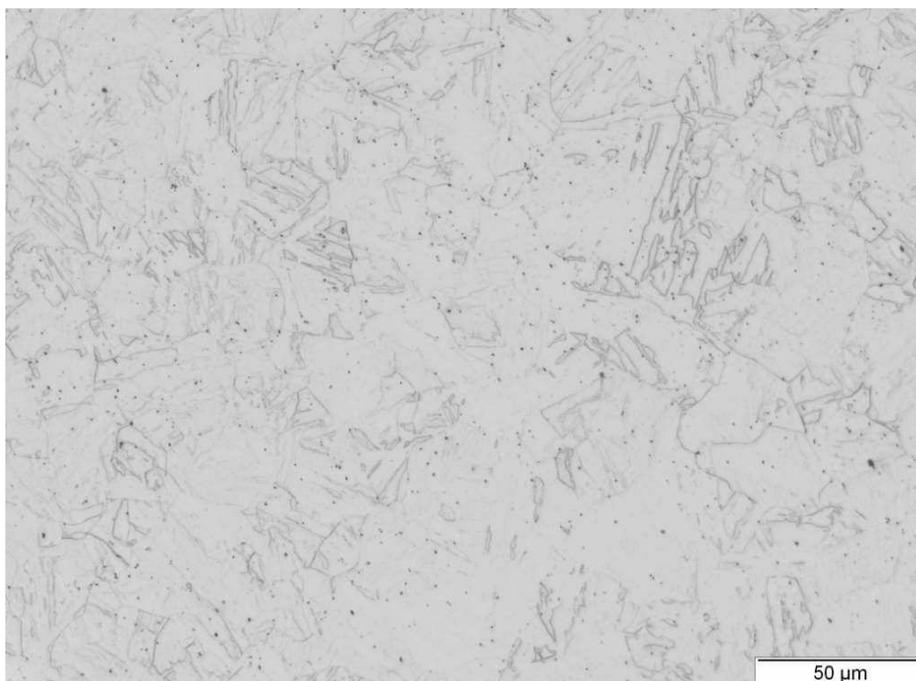


Figura 4.17: Corrida 1106717 (N = 110 ppm). 500X. Villela.

#### 4.8.2.3 Análise do material no estado envelhecido (condição H1000)

A microestrutura do material no estado envelhecido a 538°C (condição H1000), para as duas corridas, observada por microscopia ótica, é constituída apenas de martensita envelhecida e está isenta de ferrita e austenita (Figuras 4.18 e 4.19). Apesar de não ter sido detectado nenhum traço de austenita por metalografia, mediu-se o teor de austenita por Difração de Raios X. Os teores encontrados constam na Tabela 4.8:

Tabela 4.8: Teor de Austenita no estado envelhecido

<b>Corrida</b>	<b>N (ppm)</b>	<b>% Austenita</b>
1106741	27	6,6
1106717	110	4,2

Os teores de austenita encontrados no material envelhecido são praticamente os mesmos teores de austenita retida encontrados no material

solubilizado. Isto é uma evidência de que a austenita encontrada no material envelhecido é a austenita retida do tratamento de solubilização; e não a austenita proveniente da reversão de parte da martensita em envelhecimentos a partir de 525°C (austenita revertida), como consta na literatura. É interessante notar que o teor de austenita está mais elevado para a composição de N mais baixo, quando se esperava a situação oposta, uma vez que o N estabiliza a fase austenítica (elemento gamagênico). Estas observações – maior teor de austenita para a corrida com N mais baixo e ausência de austenita na metalografia – associadas ao valor obtido de austenita em torno de 5%, levam a crer que estes valores obtidos estão dentro da margem de erro do equipamento de Raios X e é mais provável que o material esteja isento desta fase.

O tamanho de grão, para as duas corridas, está fino (6 ASTM) e homogêneo. Não foram observados precipitados nos contornos de grão.



Figura 4.18: Corrida 1106741 (N = 27 ppm). 100X. Villela.

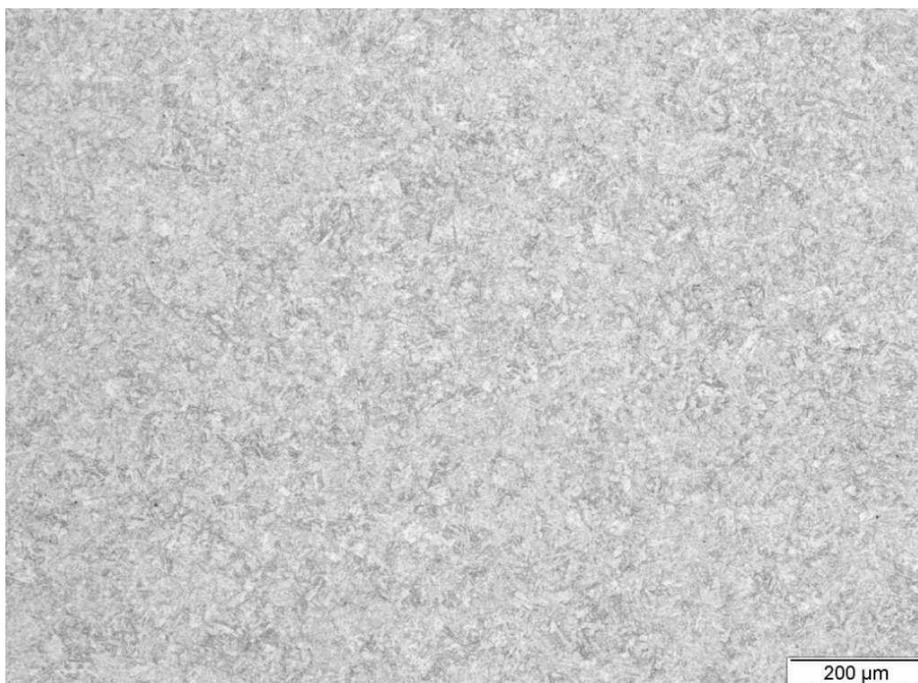


Figura 4.19: Corrida 1106717 (N = 110 ppm). 100X. Villela.

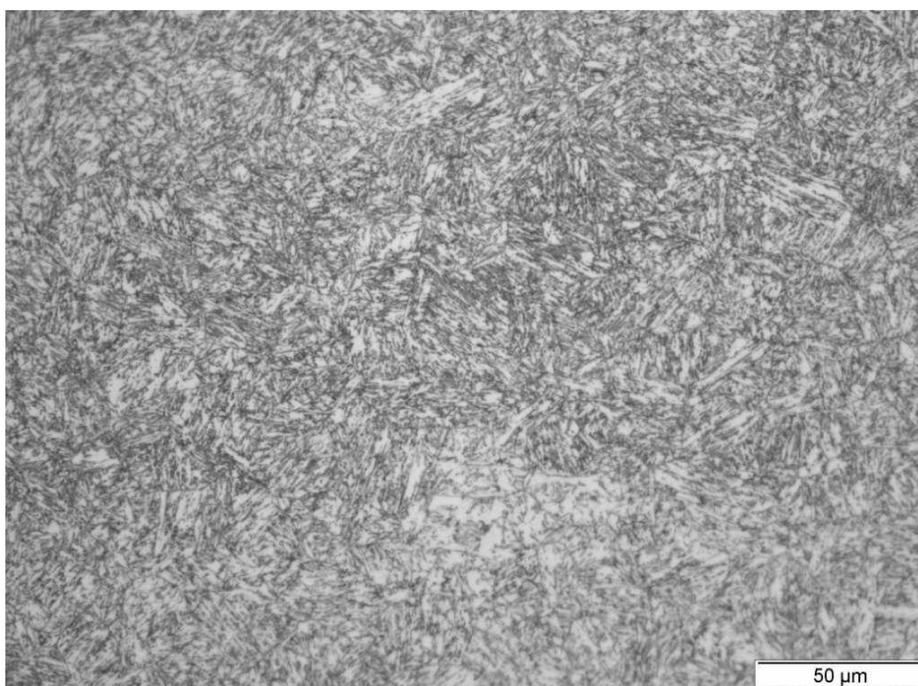


Figura 4.20: Corrida 1106741 (N = 27 ppm). 500X. Villela.

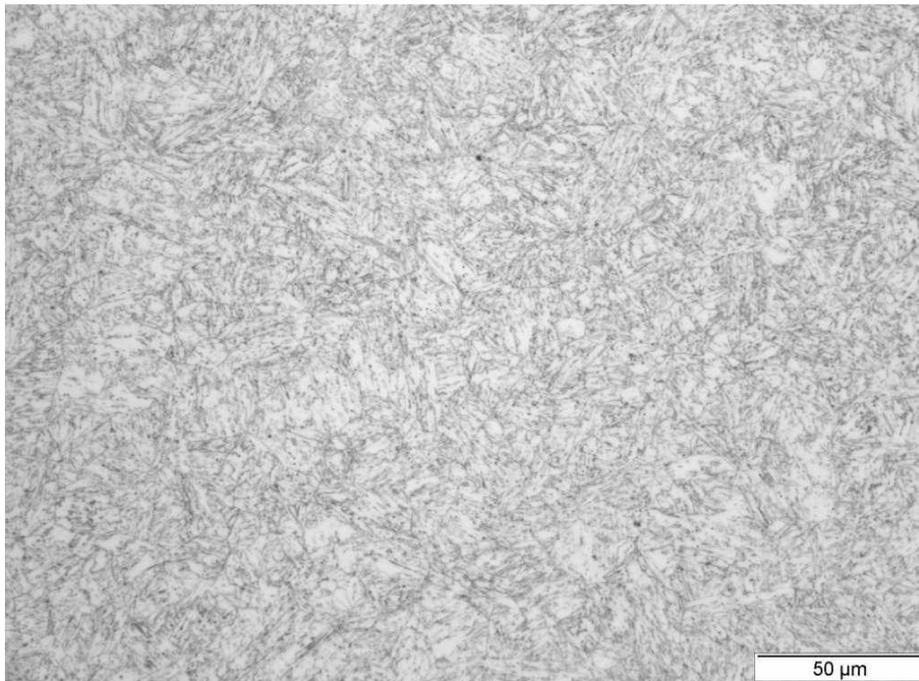


Figura 4.21: Corrida 1106717 (N = 110 ppm). 500X. Villela.

### Propriedades de Tração

Os resultados de tração na longitudinal e na transversal seguem nas Tabelas 4.9 e 4.10, respectivamente, e também nas Figuras 4.22 e 4.23, respectivamente.

Tabela 4.9: Propriedades de Tração – Longitudinal

<b>Corrida</b>	<b>N (ppm)</b>	<b>RT (MPa)</b>	<b>LE (MPa)</b>	<b>RA (%)</b>	<b>AL4D (%)</b>
1106741	27	1534	1465	55,3	14,4
1106717	110	1493	1426	49,2	12,9
<i>AMS</i>					
5629	≤ 100	≥ 1413	≥ 1310	≥ 50,0	≥ 10,0

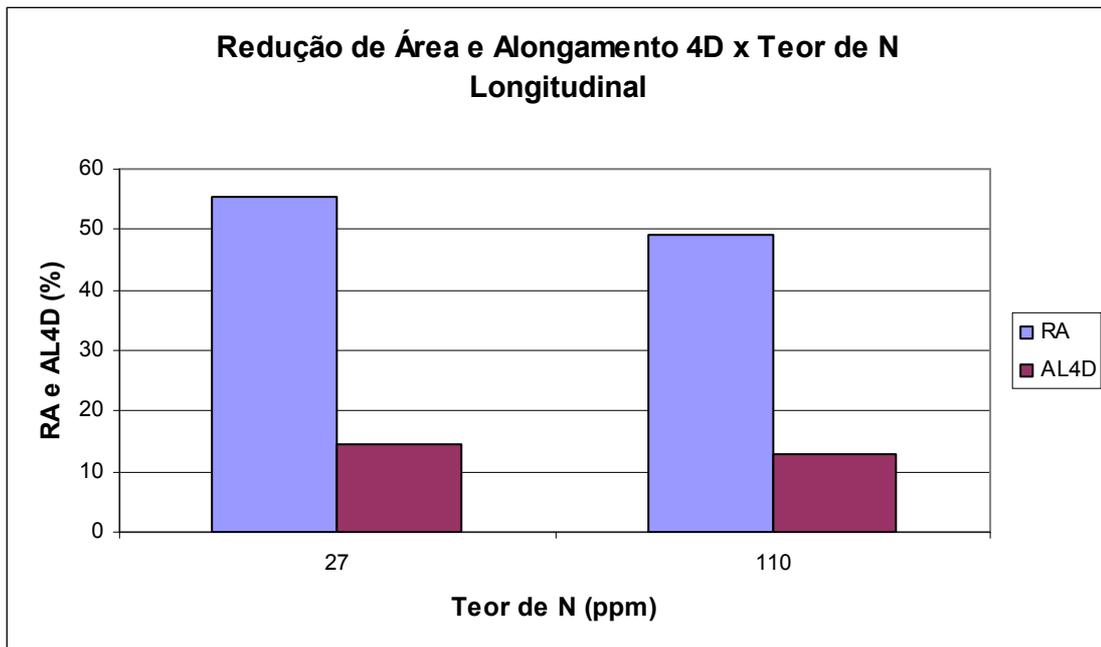


Figura 4.22: Gráfico Redução de Área e Alongamento na longitudinal versus Teor de N

Tabela 4.10: Propriedades de Tração – Transversal

<b>Corrida</b>	<b>N (ppm)</b>	<b>RT (MPa)</b>	<b>LE (MPa)</b>	<b>RA (%)</b>	<b>AL (%)</b>
1106741	27	1459	1398	50,0	13,4
1106717	110	1437	1384	40,0	11,5
<i>AMS</i>					
5629	≤ 100	≥ 1413	≥ 1310	≥ 40,0	≥ 10,0

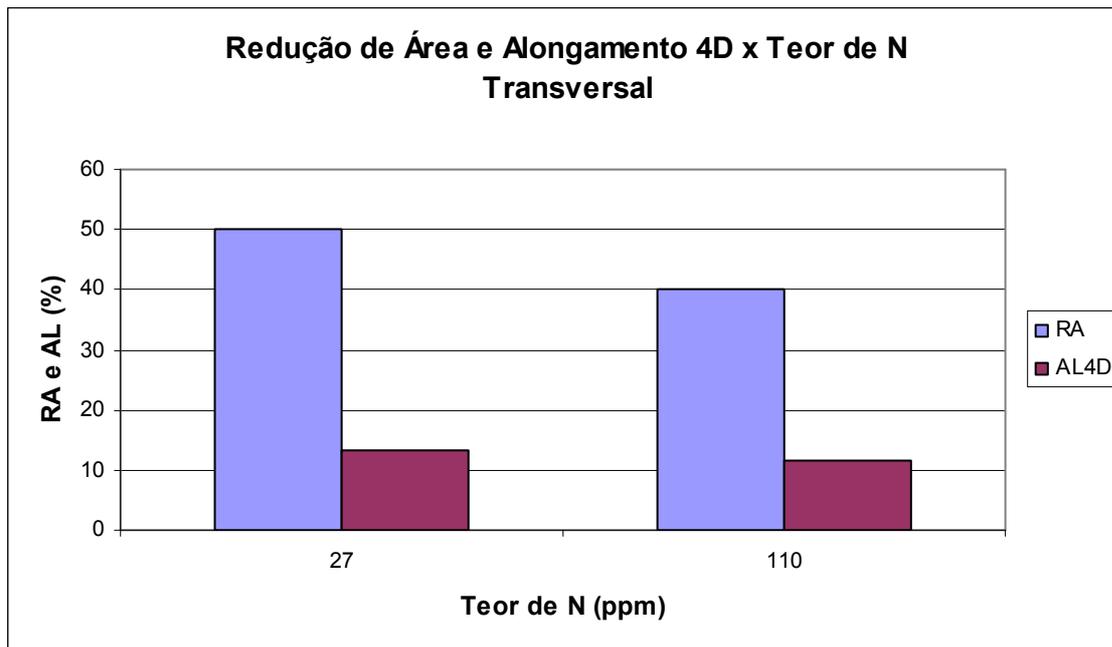


Figura 4.23: Gráfico Redução de Área e Alongamento na transversal versus Teor de N

O resultado de cada uma das corridas é uma média de 05 ensaios.

Os resultados mostram que RA e AL são mais baixos quando o teor de N é mais elevado. Esta diferença é mais acentuada na RA e mais pronunciada no sentido transversal.

#### Resistência ao Impacto (Charpy V)

A Tabela 4.11 e a Figura 4.24 contem os valores de resistência ao impacto Charpy V a temperatura ambiente na longitudinal e na transversal.

Tabela 4.11: Impacto Charpy V a temperatura ambiente – Longitudinal e Transversal

Corrida	N (ppm)	KV <sub>long</sub> (J)	KV <sub>trans</sub> (J)
1106741	27	48,8	30,0
1106717	110	26,3	21,1
<i>LAT 1-</i>			
9048	≤ 100	≥ 30,0	≥ 15,0

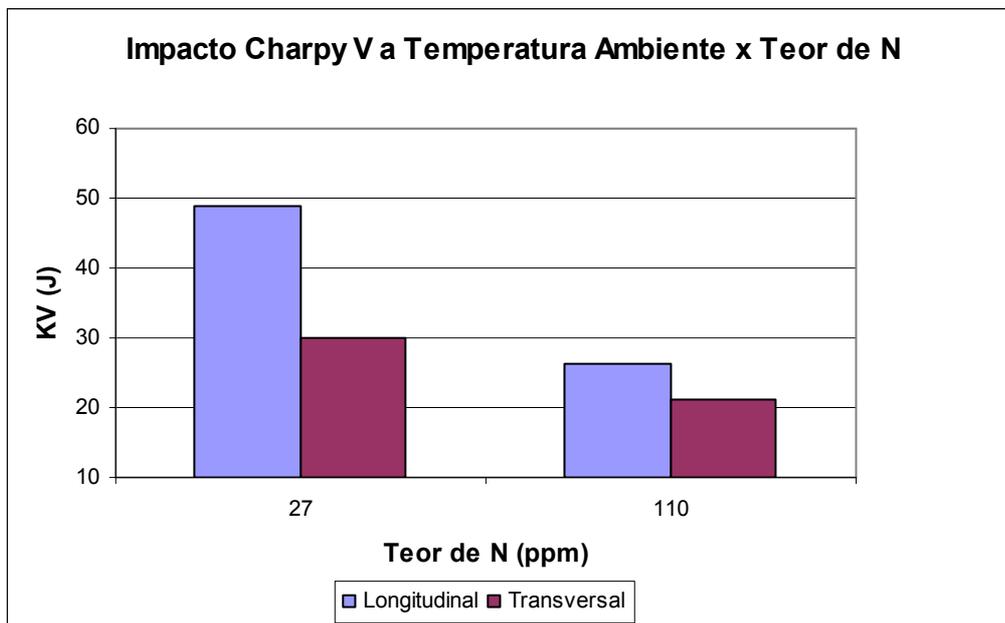


Figura 4.24: Impacto Charpy V a temperatura ambiente versus Teor de N (Longitudinal e Transversal)

O resultado de cada uma das corridas é uma média de 03 ensaios.

Os resultados de resistência ao impacto Charpy V na temperatura de -40°C constam na Tabela 4.12 e Figura 4.25:

Tabela 4.12: Impacto Charpy V @ - 40°C – Longitudinal e Transversal

Corrida	N (ppm)	KV <sub>long</sub> (J)	KV <sub>trans</sub> (J)
1106741	27	27,5	18,5
1106717	110	13,7	12,2

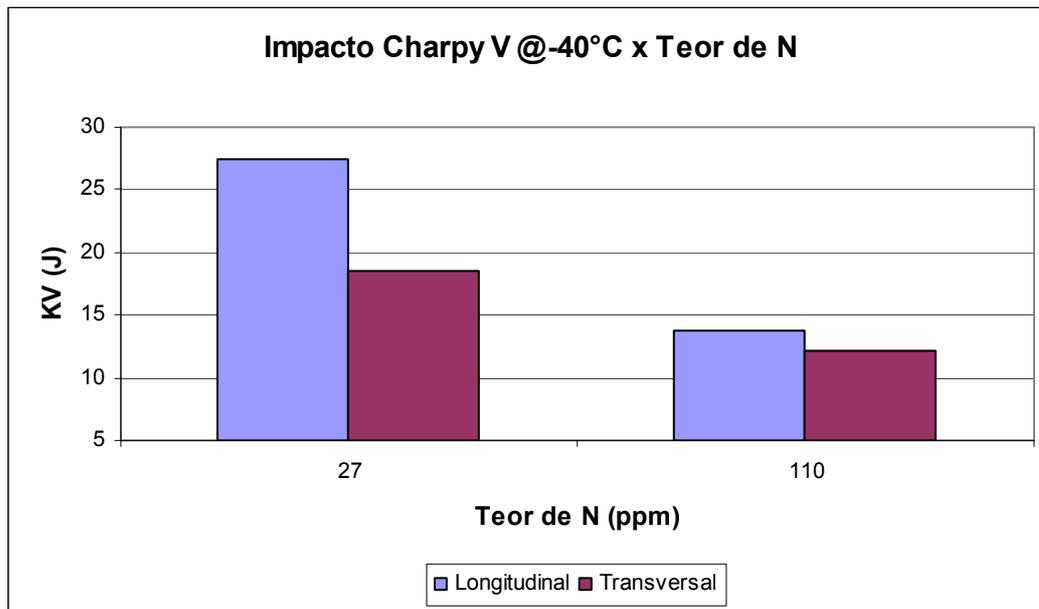


Figura 4.25: Impacto Charpy V @ - 40°C versus teor de N (Longitudinal e Transversal)

O resultado de cada uma das corridas é uma média de 03 ensaios.

Os resultados mostram que a resistência ao impacto Charpy V, tanto a temperatura ambiente como a -40°C, é menor quando o teor de N é mais elevado. A diferença é considerável tanto na longitudinal quanto na transversal. A influência do N é mais significativa na resistência ao impacto em relação a redução de área e ao alongamento.

#### 4.8.3 Determinação do mecanismo de atuação do N

Com o objetivo de se tentar determinar o mecanismo pelo qual o N afeta as propriedades mecânicas, foram realizadas:

- análise da fratura por MEV de corpos de prova de impacto com alto e baixo valores de impacto e;
- análise da fratura desses mesmos corpos de prova por FEG.

#### **4.8.3.1 Análise da fratura de corpos de prova de impacto por MEV**

No corpo de prova com alto valor de impacto (corpo de prova 399-08 com 64,3J da corrida 1106741 com N = 27 ppm) a fratura é predominante dúctil. Observam-se muitos dimples e pouquíssima clivagem (Figuras 4.26 e 4.28). Por outro lado, no corpo de prova com baixo valor de impacto (corpo de prova 405-09 com 19,8J da corrida 1106717 com N = 110 ppm) a fratura é composta de fratura dúctil e frágil. Observam-se dimples e clivagem, praticamente na mesma proporção (Figura 4.27 e 4.29). Estes resultados estão coerentes com os modos de fratura indicados na literatura [22], que descreve uma fratura mista, composta de dimples e clivagem, para envelhecimentos entre 500 e 550°C.

Não se observa nenhuma fratura intergranular, o que é uma evidência da ausência de precipitados nos contornos de grão que pudessem prejudicar a ductilidade e a tenacidade.

Não foi observada nenhuma diferença em termos da presença de precipitados e inclusões que pudessem levar ao N. Não foram observados precipitados e inclusões. Por este motivo, foi realizado FEG.

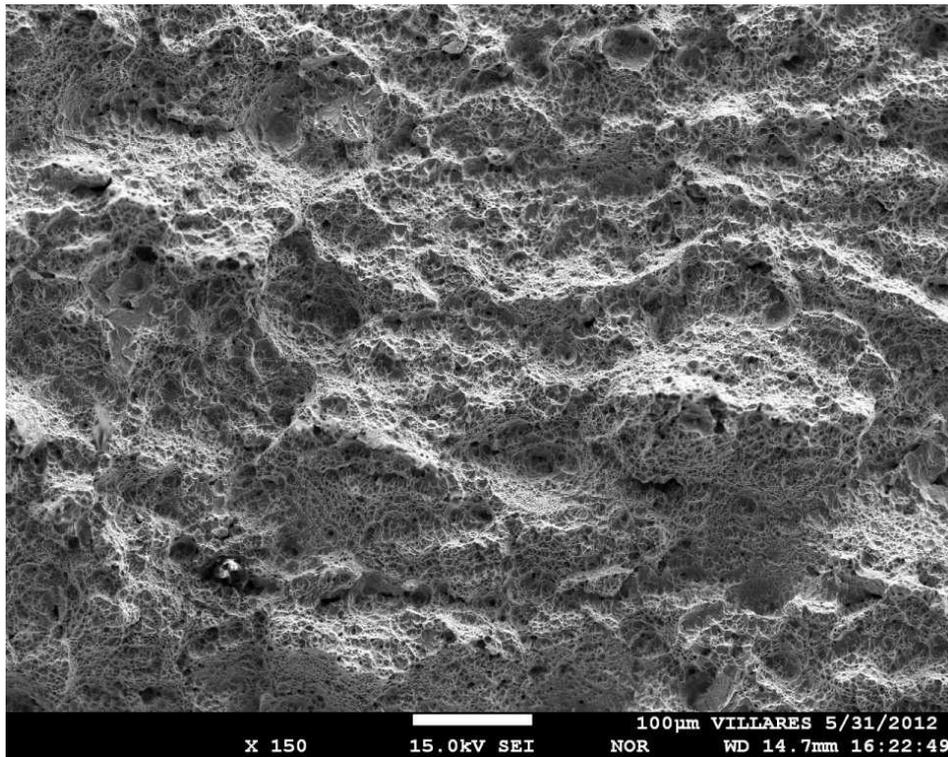


Figura 4.26: Região da fratura do corpo de prova de impacto 399-08 (64,3J - corrida 1106741 – N = 27 ppm). 150X

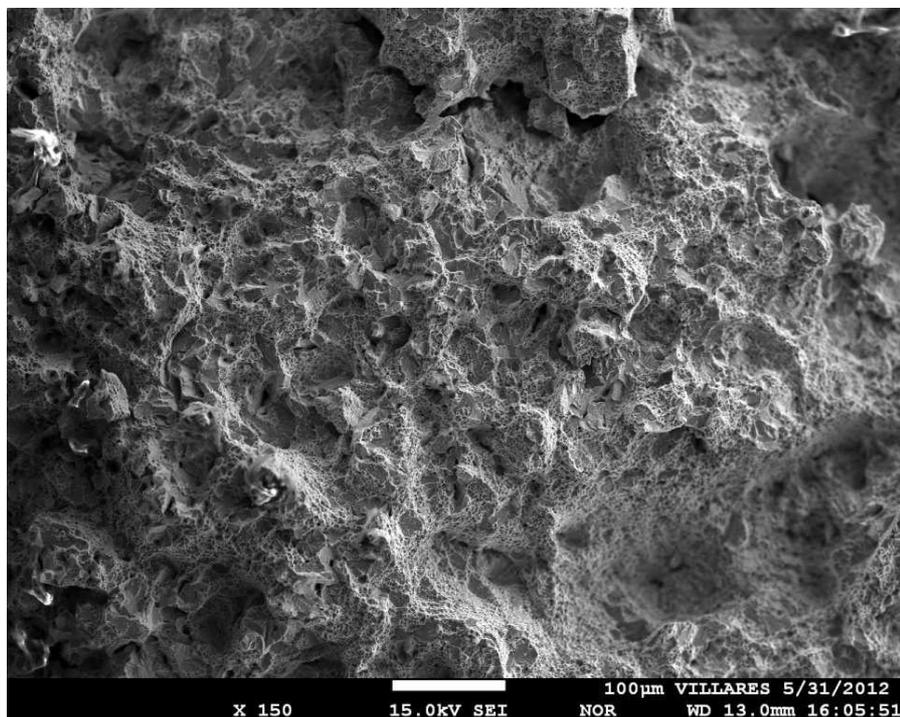


Figura 4.27: Região da fratura do corpo de prova de impacto 405-09 (19,8J - corrida 1106717 – N = 110 ppm). 150X.

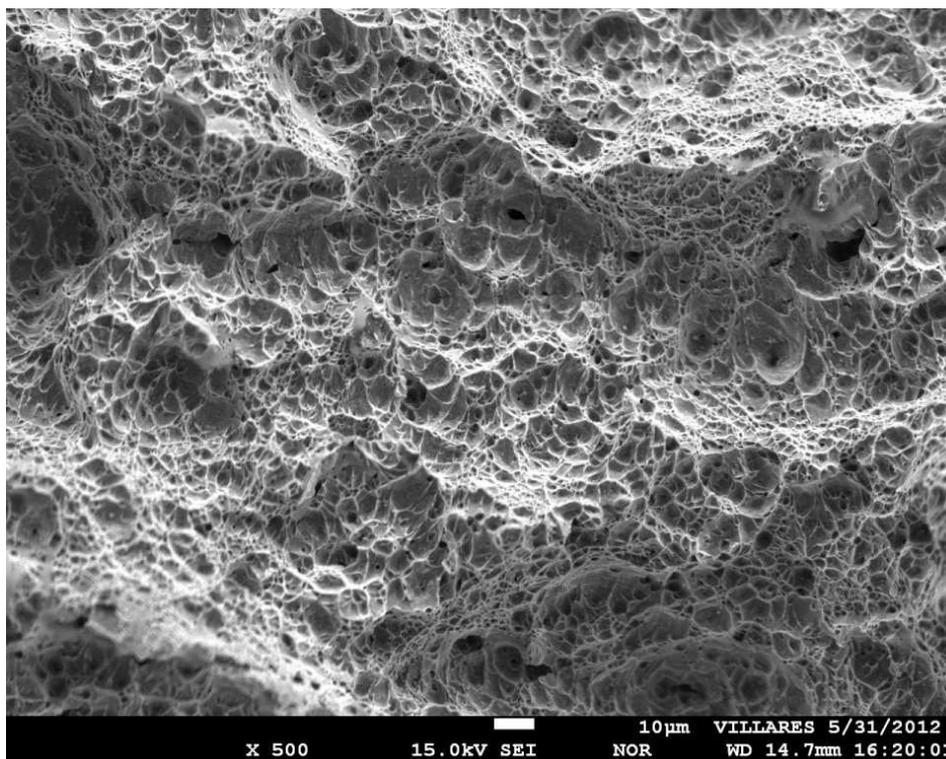


Figura 4.28: Região da fratura do corpo de prova de impacto 399-08 (64,3J - corrida 1106741 – N = 27 ppm). Composta principalmente de dimples. 500X.

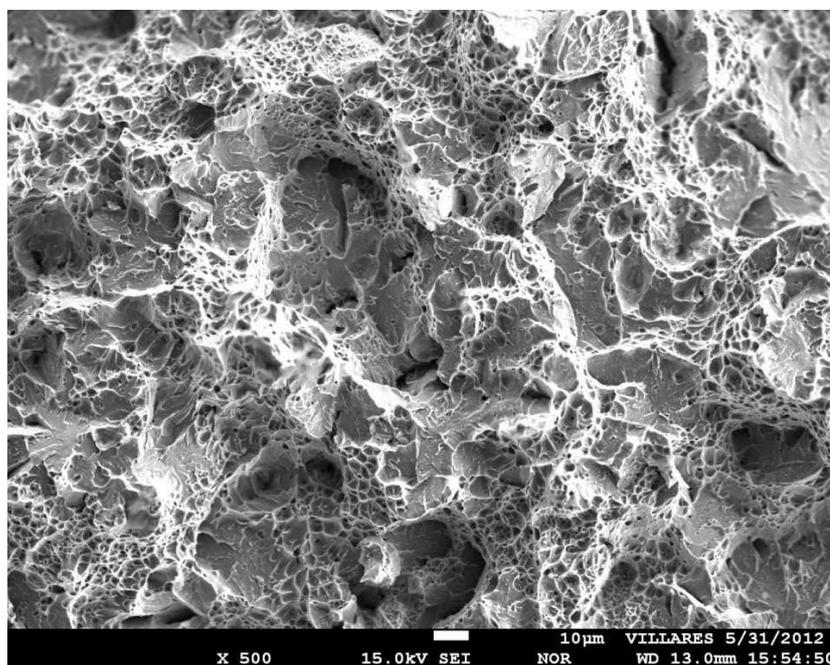


Figura 4.29: Região da fratura do corpo de prova de impacto 405-09 (19,8J - corrida 1106717 – N = 110 ppm). Composta de dimples e planos de clivagem. 500X

#### 4.8.3.2 Análise da fratura dos corpos de prova de impacto por FEG

A análise por FEG, dos mesmos corpos de prova de impacto, teve como objetivo encontrar partículas responsáveis pela fragilização no corpo de prova com teor de N mais elevado.

Esta análise também não detectou a presença de partículas que pudessem estar relacionadas ao baixo valor de energia de impacto. Não foram encontradas partículas no corpo de prova sem e com ataque, o que facilitaria a detecção das partículas. As imagens obtidas podem ser observadas nas Figuras 4.30 e 4.32 a seguir.

Os elementos detectados na matriz (Fe, Cr, Ni, Mo e Al) são os principais elementos presentes no aço 13-8. Nenhum outro elemento fora detectado. As curvas EDS levantadas podem ser observadas nas Figuras 4.31 e 4.33 a seguir.

#### FEG e EDS no corpo de prova com baixo impacto (cp 405\_09)

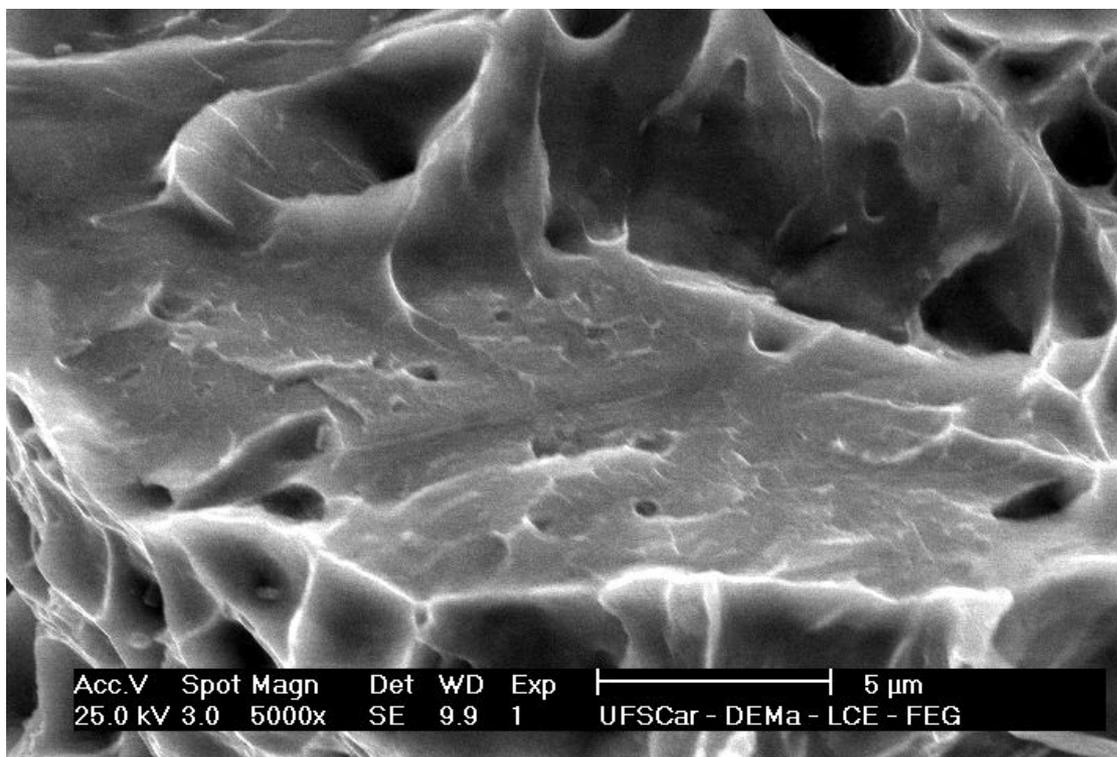


Figura 4.30: FEG da matriz em corpo de prova com baixo impacto. 5000X.

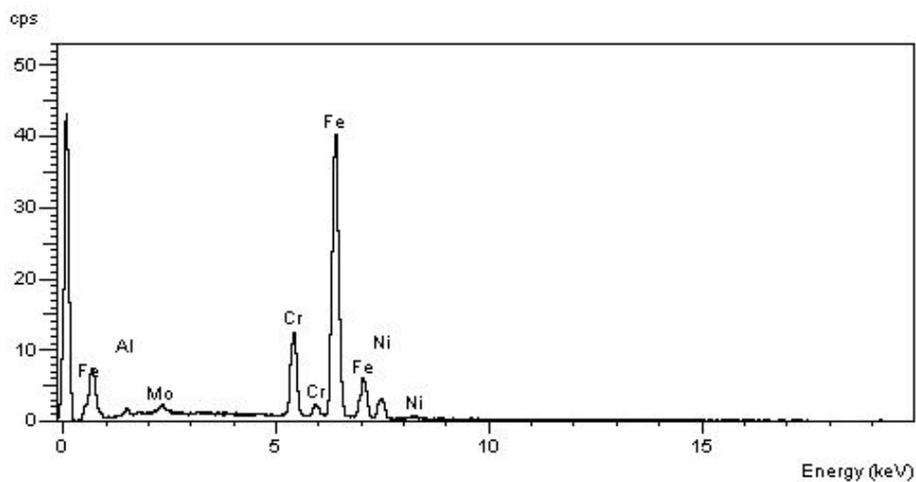


Figura 4.31: EDS da matriz mostrada na Figura 4.30

#### FEG e EDS no corpo de prova com alto impacto (cp 399\_08)

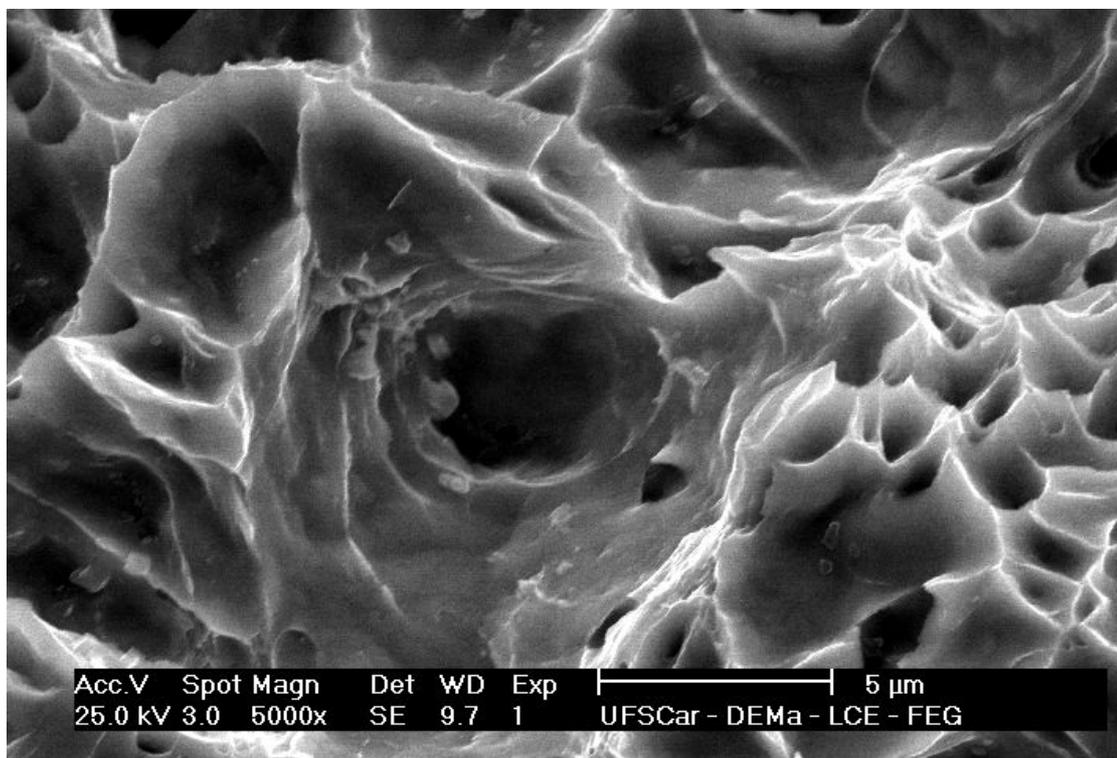


Figura 4.32: FEG da matriz em corpo de prova com alto impacto. 5000X.

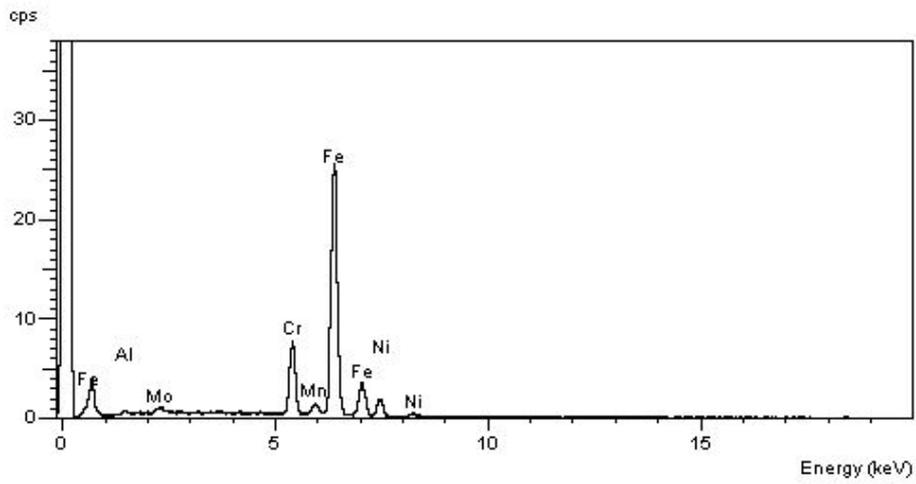


Figura 4.33: EDS da matriz mostrada na Figura 4.32

## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu se conhecer o efeito de fatores composicionais e de processamento nas propriedades mecânicas do aço inoxidável endurecível por precipitação PH13-8Mo. Verificou-se o efeito dos elementos S, Ti, N e Al, e dos processos de fabricação de refusão, de conformação a quente e de tratamento térmico de envelhecimento.

Foi possível concluir:

Os valores de resistência ao impacto, redução de área e alongamento podem ser controlados através da dosagem do teor de Al, uma vez que este elemento participa diretamente no mecanismo de endurecimento da liga.

Teores mais elevados de S acarretam em valores mais baixos de resistência ao impacto e redução de área. No alongamento, seu efeito não é tão pronunciado. Provavelmente, seu efeito se dá através da formação de sulfetos de Al.

Teores mais elevados de N também acarretam em valores mais baixos de resistência ao impacto, redução de área e alongamento.

A análise da fratura de corpos de prova de impacto mostrou uma fratura dúctil para o corpo de prova com alto valor de impacto e baixo teor de N, e uma fratura mista (dúctil e frágil), composta de dimples e clivagem, para o corpo de prova com baixo valor de impacto e alto teor de N. Em nenhum dos corpos de prova foi observada fratura intergranular, o que exclui a possibilidade da fragilização estar sendo causada por precipitados nos contornos de grão. Tanto por MEV como por FEG, não foram observados precipitados e inclusões que contenham N. Dessa forma, não foi determinado o mecanismo pelo qual o teor elevado de N reduz as propriedades dúcteis.

É importante citar que o teor de austenita, detectado por Difração de Raios X, nos estados solubilizado e envelhecido, foi praticamente o mesmo para ambos os teores de N, o que é uma evidência de que esta austenita é provavelmente austenita retida do tratamento térmico de solubilização. E não proveniente da reversão de parte da martensita em envelhecimentos a partir de 525°C (austenita revertida), como consta na literatura.

O processo de dupla refusão, com ESR seguido de VAR, resultou em valores mais elevados de redução de área e alongamento, muito provavelmente devido aos teores mais baixos de S e de micro-inclusões do Tipo B (Alumina).

Os lingotes devem ser submetidos a tratamento de homogeneização para evitar a formação de ferrita. Quando presente, ela reduz a tenacidade e a ductilidade. Ainda, mesmo após homogeneização, a temperatura de conformação não deve exceder 1180°C, pois acima desta temperatura há formação de ferrita.

Variações de 5°C na temperatura de envelhecimento provocam uma variação de até 6J na resistência ao impacto; e nenhum efeito sob a dureza. Esta conclusão é importante uma vez que é permitida, pelas normas, uma variação de 6°C na temperatura de envelhecimento.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Sugere-se para trabalhos futuros:

- *Microscopia Eletrônica de Transmissão para verificação da presença de nitretos de Al.*

Como o mecanismo pelo qual o N afeta as propriedades dúcteis não foi determinado, recomenda-se para futuros trabalhos a realização de microscopia eletrônica de transmissão para verificação da existência de partículas compostas por N. Na presença de Al, que é o caso do aço 13-8, pode haver a formação de nitretos de Al. Sabe-se que eles são extremamente finos e podem, somente, serem observados por MET.

- *Estudo da adição de terras raras ao aço 13-8 para melhora da tenacidade.*

A literatura [25] indica que a adição de terras raras possui efeito benéfico na tenacidade, através de alterações na morfologia das inclusões de  $Al_2O_3$  e MnS. Sugere-se verificar tal condição no aço 13-8.

- *Entendimento do efeito da variação na temperatura de envelhecimento na resistência ao impacto e não na dureza.*

Variações de 5°C na temperatura de envelhecimento provocam variação de até 6J na resistência ao impacto e não provocam nenhuma alteração nos valores de dureza. Sugere-se o entendimento dos mecanismos envolvidos e das causas que levam a este fenômeno no aço 13-8.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] WASHKO, S. D.; AGGEN, G. **ASM Metals Handbook Volume 1**. 10. ed. Materials Park, OH. ASM, 1990. p. 2004–2007.

[2] REED HILL, R. E. **Princípios de Metalurgia Física**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ. Guanabara Dois, 1982. p. 304-317.

[3] DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ. Guanabara Dois, 1981. p. 191-196.

[4] CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro, RJ. LTC, 2002. p. 236-239.

[5] BATTRUM, D.; *Stainless Steel and Molybdenum*. 2008.

[6] CLARKE JR, W. C.; GARVIN, H. W. Effect of Composition and Section Size on Mechanical Properties of Some Precipitation Hardening Stainless Steels. **Advanced in the Technology of Stainless Steels**, p. 151-158, Apr. 1965.

[7] PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M.; **Handbook of Stainless Steels**. 1. ed. New York, NY. McGraw-Hill, 1977. p. 1-1—1-10; 7-2—7-16; 14-7—14-9.

[8] ISORÉ, A. J.; MORENO, R. F. Banco de dados da Engenharia de Produto da Villares Metals.

[9] SMMALMAN, R. E. **Modern Physical Metallurgy**. 1. ed. London. Butterworths, 1962. p. 405-435.

[10] KLOPP, W. D. Ferrous Alloys – PH13-8Mo. ASM Handbook, v.1510, p. 1-32, 1988.

[11] GARRISON, Jr., W. M.; BROOKS, J. A. The thermal and mechanical stability of austenite in the low carbon martensitic steel PH 13-8. **Materials Science and Engineering**, A149, p. 65-72, 1991.

[12] American Society for Testing and Materials Specification A564/04. **American Society for Testing and Materials**. 2004. p. 2-5.

[13] Aerospace Material Specification 5629E. SAE Aerospace. 2002. p. 3-7.

[14] KENNEDY, R. L.; CAO, W. D. Stainless Steel. **United States Patent Number US 5,888,449**. 1999.

[15] ATI 13-8 Supertough Alloy. **Allvac Technical Data Sheet**. 2008.

[16] GUNN, R. N.; **Duplex Stainless Steels – Microstructure, Properties and Applications**. 1. ed. Cambridge, England. Abington Publishing, 1999. p. 17-18.

[17] SEETHARAMAN, V.; SUNDARARAMAN, M.; KRISHNAN, R. Precipitation Hardening in a PH13-8Mo Stainless Steel. **Materials Science and Engineering**, v. 47, p. 1-11, 1981.

[18] RENTERGHEM, W. V.; MAZOUZI, A. A.; VAN den BERGHE, S. Defect Structure of Irradiated PH13-8MO Steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 360, p. 128-135, 2007.

[19] MITTRA, J.; DEY, G. K.; SEN, D.; PATRA, A. K.; MAZUMDER, S.; DE, P. K. Solution Quenched Structure of Wrought PH13-8Mo Stainless Steel. **Scripta Materialia**, v.51, p. 349-353, 2004.

[20] SEN, D.; PATRA, A. K.; MAZUMDER, S.; MITTRA, J.; DEY, G. K. DE, P. K. Morphology of Carbide Precipitates in Solution Quenched PH13-8Mo

Stainless Steel: A small-angle neutron scattering investigation. **Materials Science and Engineering**, v. 397, p. 370-375, 2005.

[21] NAKAGAWA, H.; MIYAZAKI, T. Effect of retained austenite on the microstructure and mechanical properties of martensitic precipitation hardening stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 3901-3908, 1999.

[22] THORNTON, P. A. The Influence of Nonmetallic Inclusions on the Mechanical Properties of Steel: A Review. **Journal of Materials Science**, v. 6, p. 347-356, 1971.

[23] HOLAPPA, L. E. K.; HELLE,, A. S. Inclusion Control in High Performance Steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 53, p. 177-186, 1995.

[24] XIAO, L.; CHUN, Y. J.; LIN, Y.; ZHONG, G. X. Effect of Ce on Inclusions and Impact Property of 2Cr13 Stainless Steel. **International Journal of Iron and Steel Research**, v. 17, p. 59-64, 2010.

[25] COSTA E SILVA, A. L.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2. ed. São Paulo, SP. Edgard Blucher, 2006. p. 407-431.

[26] PING, D. H.; OHNUMA, M.; HIRAKAWA, Y.; KADOYA, HONO, K. Microstructural evolution in 13Cr-8Ni-2.5Mo-2Al martensitic precipitation-hardened stainless steel. **Materials Science and Engineering**, A394, p. 285-295, 2005.

[27] HOCHONADEL, P. W.; EDWARDS, G. R.; RABINO C. V.; CRESLAK, M. J. Heat Treatment of Investment Cast PH13-8MO Stainless Steel Part 1: Mechanical Properties and Microstructure. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 25, p. 789-798.