



INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NA ESTABILIDADE DA FASE G
PRESENTE EM AÇOS HP FUNDIDOS POR CENTRIFUGAÇÃO – AVALIAÇÃO POR
TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

Renato Affonso de Lima

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Leonardo Sales Araújo

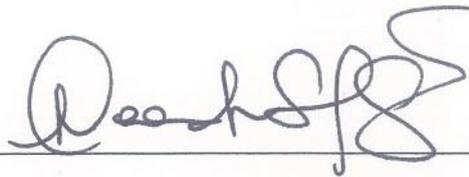
Rio de Janeiro
Agosto de 2019

INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NA ESTABILIDADE DA FASE G
PRESENTE EM AÇOS HP FUNDIDOS POR CENTRIFUGAÇÃO – AVALIAÇÃO POR
TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

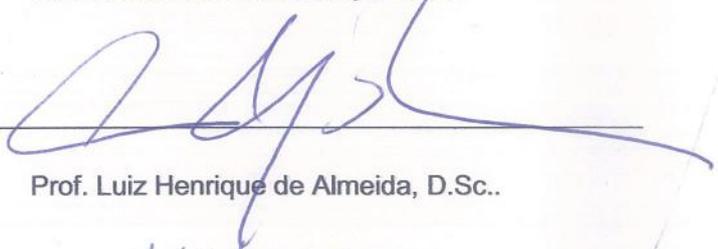
Renato Affonso de Lima

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

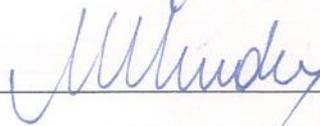
Examinada por:



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc..



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc..



Prof. Matheus Campolina Mendes, D.Sc..

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
AGOSTO DE 2019

Lima, Renato Affonso de

Influência dos elementos de liga na estabilidade da fase γ presente em aços hp fundidos por centrifugação – Avaliação por termodinâmica computacional / Renato Affonso de Lima. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

VIII, 114 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Leonardo Sales Araújo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 77-82.

1. Aço HP. 2. Thermo-calc. 3. Análises de imagens. I. Araújo, Leonardo Sales. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Agradecimentos

E primeiro lugar quero agradecer a deus e aos espíritos de luz e força que coordenados por vovó Maria Conga me permitiram ter o foco e a tranquilidade mesmo nos momentos de estresse e desespero.

À minha mãe Marcia Lucia Affonso por ser meu pilar e porto seguro em toda minha vida.

À minha companheira Julia Moura por sua compreensão nos momentos de estresse e por suas dezenas de revisões realizadas ao texto.

Aos meus amigos Willerme Correa, Bruno Muller Osorio, Patrick Porto, Herick Correa e todos os outros que formam a família que pude escolher e muitas vezes compreenderam a minha ausência para que pudesse alcançar meu objetivo.

Aos meus colegas Caroline Slikta, Mariana Gaudencio, Nicole Villalva que estiverem ao meu lado durante todo o curso me dando suporte nos momentos mais difíceis e foram parceiras em diversos trabalhos.

Aos todos meus companheiros de laboratório em especial a Mario Nascimento e Fabio Queiroz por todas as discussões enriquecedoras e pelo cotidiano leve e acolhedor.

Ao meu orientador Leonardo Sales por sempre requisitar de mim a excelência.

A CAPES pelo financiamento do trabalho, à Petrobras pelas amostras cedidas e ao IME pela possibilidade de uso de seu MEV/EDS.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NA ESTABILIDADE DA FASE G
PRESENTE EM AÇOS HP FUNDIDOS POR CENTRIFUGAÇÃO – AVALIAÇÃO POR
TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

Renato Affonso de Lima

Agosto/2019

Orientador: Leonardo Sales Araújo

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Aços da classe HP compõem os tubos dos fornos de reforma a vapor. Estes são submetidos a temperaturas de parede de aproximadamente 950°C. Queimadores externos fornecem a energia necessária para a reação de reforma que sendo endotérmica mantém a temperatura controlada com o resfriamento interno. Em serviço, sofrem modificações microestruturais acarretando uma menor resistência à fluência. Este trabalho analisa a influência dos elementos de liga à fração volumétrica de fase G obtida e desenvolve uma metodologia de utilização do programa Thermo-Calc® que simula as fases presentes em tubos de aços HP mesmo com a ocorrência de segregação inerente ao processo de fabricação através da fundição por centrifugação. Através de tratamentos térmicos e caracterização microestrutural em microscópio eletrônico de varredura, utilizando técnicas de processamento de imagens, quantificaram-se as fases presentes e utilizando a espectroscopia de energia dispersiva ratificaram-se as fases observadas nas simulações. Construiu-se diagramas de Scheil e diagramas de fração das fases estáveis. Quantificação das fases mostrou um patamar próximo de 1000h de tratamento térmico onde se estabiliza a quantidade de fase G. A técnica metalográfica utilizando ataques profundos permitiu quantificar o percentual de área da matriz e da região interdendrítica. A espectroscopia de energia dispersiva, caracterizou as fases $Cr_{23}C_6$, NbC e (Nb,Ti)C, fase G e matriz austenítica. Estes ensaios validaram os dados obtidos pela metodologia de utilização de diagramas de Scheil para gerar uma composição enriquecida que mimetiza a composição da região interdendrítica e então utilizar estes teores para gerar diagramas de estabilidade de fases. Pela análise fatorial foi possível constatar uma grande influência de Si na formação da fase G, a concentração de outros elementos como C e Nb afetam também a sua estabilidade.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

THE INFLUENCE OF ALLOY ELEMENTS IN THE STABILITY OF G PHASE
PRESENT IN THE HP STEEL PRODUCED BY CENTRIFUGAL CASTING –
COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS EVALUATION

Renato Affonso de Lima

August/2019

Advisor: Leonardo Sales Araújo

Department: Metallurgical and Material Engineering

HP-class steels are used in tubes used in steam-powered reform furnace. These tubes are submitted to wall temperatures around 950°C. Burners provide the external heating and internal cooling due endothermic reform reaction. In service microstructural modifications provide less fluency resistance. The present work analyses the influence of the alloy elements in the value of the phase G obtained and develops a methodology of utilization of the software Thermo-Calc® that simulates the phases present in HP steel tubes even when occurs the segregation inherent to their fabrication process. Through thermal treatments and analysis in scanning electron microscope analysis, and image processing techniques, the present phases were quantified, and the dispersive energy spectroscopy ratified the phases observed in the simulations. Scheil diagrams and fraction phase diagrams were plotted. Phases Quantifications presented a plateau near 1000h of heat treatment where the amount of phase G is stabilized. Deep etching allowed quantifying the percentage of area of the matrix and the interdendritic region. Dispersive energy spectroscopy characterized the phases $Cr_{23}C_6$, NbC and (Nb,Ti)C, G phase and austenitic matrix. These tests validated the data obtained by the Scheil diagrams methodology to generate an enriched composition that mimics the composition of the interdendritic region and then use this alloy composition to generate phase stability diagrams. Through the factorial analysis it was possible to verify a great influence of Si in the formation of the G phase, other elements such as C and Nb also have shown influence on its stability.

Índice

1.	Introdução	1
2.	Revisão bibliográfica.....	3
2.1.	Fornos de Reforma	3
2.2.	Histórico dos aços.....	4
2.3.	Microestrutura característica da classe HP	7
2.4.	Influência dos elementos de liga	11
2.4.1.	Efeito do carbono.....	11
2.4.2.	Efeito do cromo.....	12
2.4.3.	Efeito do níquel.....	12
2.4.4.	Efeito do nióbio	13
2.4.5.	Efeito do silício.....	13
2.4.6.	Efeito do titânio	13
2.5.	Mecanismo de transformação dos carbetos	14
2.6.	Influência da Fase G	15
2.7.	Fundamentos termodinâmicos	17
2.8.	Termodinâmica computacional e CALPHAD	26
3.	Materiais e Métodos	29
3.1.	Materiais	29
3.1.1.	Amostras	29
3.1.2.	Composições simuladas	30
3.2.	Métodos	32
3.2.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura	32
3.2.2.	Processamento de Imagem	33
3.2.3.	Simulação termodinâmica computacional (<i>Thermo-Calc</i> ®).....	34
3.2.4.	Análise de dados pela metodologia 2 ^K fatorial	35
4.	Resultados e discussão	40
4.1.	Resultados de MEV e processamento de imagem.....	40

4.2.	Diagramas de Scheil	64
4.3.	Resultados das curvas de estabilidade das fases	67
4.4.	Resultado dos experimentos 2^4 fatoriais	71
5.	Conclusão	75
6.	Referências bibliográficas	77
7.	Anexos.....	83
7.1.	Diagramas de Scheil	83
7.2.	Curvas de estabilidade das fases.....	99

1. Introdução

As legislações regulatórias em vigência exigem combustíveis que gerem menores níveis de poluentes. Diante disto, processos de hidrotreatamento e hidrocrackeamento do óleo cru, que consomem grandes quantidades de hidrogênio, são fundamentais. Estes processos estabilizam os derivados do petróleo e permitem a produção de fontes de energia com um melhor controle dos resíduos da combustão. Para que isto seja possível, a utilização de fornos de reforma a vapor se mostra fundamental para a geração das quantidades necessárias de hidrogênio.

Os fornos de reforma a vapor promovem a transformação de hidrocarbonetos e vapor d'água em hidrogênio por meio da reação de reforma. Estes gases passam por uma série de colunas preenchidas com um catalisador sólido e aquecidas por queimadores que se localizam na parede ou no topo do forno, gerando calor para que a reação de reforma ocorra no interior das colunas. A reação de reforma, por conta de seu caráter fortemente endotérmico, resfria internamente mantendo a temperatura de pele das colunas na ordem de 900 - 950°C. Diante destas condições, são requeridos materiais com propriedades estáveis a elevadas temperaturas. Para atender a estes parâmetros de serviço, o aço inoxidável austenítico da classe HP, produzido por meio de fundição por centrifugação, se mostra adequado.

Esta classe de aço contém elementos de liga como Cr, Ni, Ti, Nb, Si entre outros que, juntamente com o carbono, propiciam a formação de uma matriz austenítica com a região interdendrítica decorada por precipitação primária de carbeto de Cr, Nb e Ti. Com o envelhecimento do material em serviço ocorre uma precipitação secundária de carbeto de Cr no interior das dendritas.

Variações na quantidade relativa dos elementos de liga presentes acarretam mudanças na microestrutura, afetando as propriedades mecânicas do material. Sendo assim, a utilização de ferramentas como a termodinâmica computacional e o processamento de imagens são fundamentais para prever e quantificar as fases presentes no material, reduzindo o tempo e os custos da obtenção de ligas otimizadas. A utilização da termodinâmica computacional propicia uma análise prévia das possíveis fases presentes, permitindo o desenvolvimento de ligas que visem a otimização das propriedades do material em relação aos requisitos de serviço. No entanto, são necessárias metodologias para a validação de tais resultados e para isso a análise de imagens da microestrutura pode constituir uma ferramenta relevante.

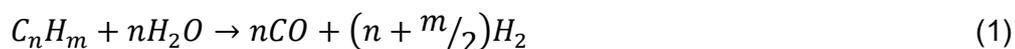
Diante este fato, o objetivo do presente trabalho foi obter uma metodologia de utilização da termodinâmica computacional que simule as fases presentes levando em consideração a ocorrência de segregação inerente ao processo de solidificação, por meio do programa Thermo-Calc®, como uma ferramenta para o estudo teórico da influência dos elementos de liga, Nb, Si, C e Ti primariamente e de forma secundária Ni, Cr, Mn e W na microestrutura dos aços HP, em especial na formação da fase G. Além disso, amostras submetidas a tratamentos térmicos simulando o envelhecimento em serviço foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e as imagens geradas foram analisadas para a quantificação das fases de modo a servir de suporte para os resultados obtidos nas simulações.

Assim sendo, por meio das imagens obtidas no MEV foi possível quantificar e caracterizar as fases observadas corroborando os resultados obtidos por meio da simulação computacional. Quanto a simulação, foi possível desenvolver uma metodologia de utilização do programa Thermo-Calc® com a geração de diagramas de Scheil com a composição original e obtenção da composição a ser avaliada termodinamicamente considerando assim fenômenos de segregação. Por meio dessa metodologia foi avaliada a temperatura de formação da fase G e usando a análise estatística de experimentos fatoriais constatou-se a influência prioritária do teor de Si seguida dos teores de C e Nb, porém não sendo constatadas influências combinadas destes elementos.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Fornos de Reforma

Os órgãos regulatórios como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) em sua resolução Conama nº 415/2009 e a Agência Nacional do Petróleo (ANP), na resolução ANP Nº 21/2009 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2009) demandam uma progressiva redução nos níveis de poluentes aceitáveis após a queima de combustíveis utilizados em veículos. Como por exemplo, é possível citar o teor de enxofre na gasolina C, que já foi reduzido em 96,7% desde 1998 até 2014 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2016, CONAMA, 2009). Diante deste panorama, usinas responsáveis pelo refino do petróleo, assim como na indústria de fertilizantes (para a produção de amônia e metanol), têm uma grande demanda por hidrogênio para os processos como o hidrotreatamento, a dessulfuração e o hidrocrackeamento (ALVES, 2005). Buscando suprir a necessidade destas indústrias, o processo de reforma a vapor supre 65% da demanda por este insumo, sendo os outros 35% produzidos em unidades próprias (SILVA, 2005). O processo de reforma a vapor consiste na em reestruturação de moléculas de hidrocarbonetos, usualmente metano, em presença de vapor d'água e catalisadores, produzindo o chamado gás de síntese ($CO + H_2$), segundo a reação 1 (FROMENT, 2000).



Os fornos de reforma apresentam variados arranjos. Em geral, estes equipamentos apresentam um sistema de injeção de ar e combustível e uma seção radiante na qual se dá a transferência de calor para as colunas preenchidas com catalisadores de níquel, suportado em alumina, e uma seção de convecção no qual os gases aquecidos são resfriados, de forma a recuperar o calor disponível (SILVA, 2005, ALVES, 2005).

Para o presente estudo, a região de interesse deste equipamento é a região radiante. Esta região é constituída por uma série de colunas verticais preenchidas com catalisador sólido e aquecidas por queimadores. Existem diversos arranjos possíveis para os queimadores, como mostrado na Figura 1, podendo ser situados nas paredes, em prateleiras das paredes, na parte inferior ou superior (DYBKJAER, 1995, KORWIN, 1965, BANCHIK *et al.*, 1970). As colunas são dispostas a uma distância da parede do forno e espaçadas entre si, de modo que o aquecimento seja uniforme em todas as colunas. Os queimadores geram o calor necessário para alimentar a reação endotérmica. Por conseguinte, as colunas têm suas paredes externas aquecidas por

convecção e por radiação das chamas dos queimadores, enquanto suas paredes internas são resfriadas pela retirada de calor devido à reação de reforma (SILVA, 2005).

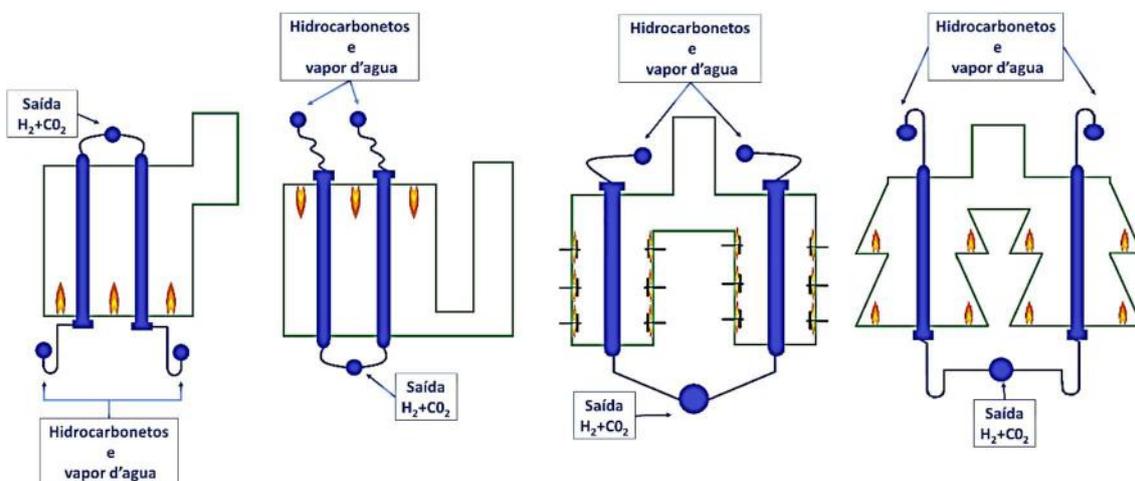


Figura 1: Disposição dos queimadores no forno de reforma na base, no topo, nas paredes ou em prateleiras. Modificado de (DYBKJAER, 1995).

Para manter a temperatura no interior das colunas em torno dos 500°C , exigida para a ocorrência da reação endotérmica, os queimadores devem manter uma temperatura na região externa às colunas na ordem de 650°C a 950°C (COLL *et al.*, 2001). Além das altas temperaturas, os tubos ainda estão sujeitos a pressões internas da ordem de 1,5 a 4 MPa (RYDÉN & LYNGFELT, 2006).

2.2. Histórico dos aços

Os aços inoxidáveis austeníticos aplicados em fornos de reforma têm sua evolução iniciada em meados da década de 1960. Neste período, eram utilizadas as ligas 800, 800H e 800HT, as quais apresentavam uma progressiva redução no teor de carbono e aumento da concentração de alumínio e titânio. A microestrutura deste material consistia em carbeto ou nitreto, M_{23}C_6 e $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$. A redução do teor de carbono leva a uma menor resistência à fluência. Dessa forma, eram necessárias maiores espessuras de parede para garantir a integridade do equipamento. Apesar da similar resistência à corrosão de todas as ligas, a 800H se destacava quanto a resistência à fragilização (DEWAR, 2013b).

Na década de 70 surgiram as ligas da classe H como a HU40 e HK40. As ligas desta classe apresentam a letra H, indicando a resistência a altas temperaturas, e a letra posterior, varia de acordo com a razão entre o teor de Cr e Ni, como mostra a Tabela 1, (ASM, 1990).

Tabela 1: Composições químicas parciais dos aços inoxidáveis austeníticos fundidos resistentes ao calor, Modificado de (ASM, 1990)

Classe do Aço	Composição Química (%)		
	C	Cr	Ni
HA	0,20 máx.	8 - 10	-
HC	0,50 máx.	26 - 30	4 máx.
HD	0,50 máx.	26 - 30	4 - 7
HE	0,20 - 0,50	26 - 30	8 - 11
HF	0,20 - 0,40	19 - 23	9 - 12
HH	0,20 - 0,50	24 - 28	11 - 14
HI	0,20 - 0,50	26 - 30	14 - 18
HK	0,20 - 0,60	28 - 28	18 - 22
HK30	0,25 - 0,35	23 - 27	19 - 22
HK40	0,35 - 0,45	23 - 27	19 - 22
HL	0,20 - 0,60	28 - 32	18 - 22
HN	0,20 - 0,60	19 - 23	23 - 27
HP	0,35 - 0,75	24 - 28	33 - 37
HP 50 WZ	0,45 - 0,55	24 - 28	33 - 37
HT	0,35 - 0,75	13 - 17	33 - 37
HT 30	0,25 - 0,35	13 - 17	33 - 37
HU	0,35 - 0,75	17 - 21	37 - 41
HW	0,35 - 0,75	10 - 14	58 - 62
HX	0,35 - 0,75	15 - 19	64 - 68

As ligas apresentadas apresentavam um maior teor de carbono, da ordem de 0,4%. Um teor de carbono elevado induz a uma maior precipitação dos carbeto $M_{23}C_6$ e M_7C_3 . A ocorrência desta precipitação proporcionou uma maior resistência à fluência, de modo que espessuras de paredes mais finas pudessem ser utilizadas nos equipamentos. No entanto, danos devidos à fluência ainda eram encontrados. Estes danos eram associados ao surgimento de uma precipitação secundária de carbeto de cromo. Posteriormente, teores de Si entre 1,5% e 2,0% foram adicionados, visando melhorar a resistência a carburização nos fornos de pirólise (NASCIMENTO, 2016, DEWAR, 2013b).

A evolução para as ligas HK se deu por meio da adição de Nb, em torno de 1% em peso, e pelo aumento nos teores de Ni de 19% a 22% para 33% a 37%, gerando assim as famílias HPNb. Esta adição teve como intenção reduzir a ocorrência da precipitação secundária e propiciar uma fina precipitação primária de NbC nos

contornos interdendríticos. Os carbeto do tipo MC, ricos em Nb, promovem um grande aumento na resistência a fluência. Por outro lado, o surgimento dos carbeto MC reduz a ductilidade do material. Apesar do aumento do custo de produção dos tubos, esta evolução se mostrou vantajosa já que a adição de Nb resultou em uma redução na espessura de parede possibilitando um aumento do volume interno do tubo promovendo um aumento de 30 a 40% na produtividade para um mesmo número de colunas. Em contrapartida, ao longo do tempo de exposição parte do Nb adicionado se combina com Ni e Si formando um siliceto denominado fase G, de estequiometria $Ni_{16}Nb_6Si_7$, que se forma após 1000h de envelhecimento a $900^{\circ}C$ (DEWAR, 2013b, SCHILLMOLLER, 1992).

O próximo passo no desenvolvimento destes aços se deu visando aumentar a resistência à fluência. Objetivou-se uma vida útil de mais de 100.000 horas e, sendo assim, elementos como Ti, Zr, Mo, Ta, V e W foram adicionados na forma de micro ligantes. A presença de Ti, por exemplo, promove uma precipitação de carbeto eutéticos do tipo MC estáveis mesmo a temperaturas acima de $1093^{\circ}C$ e também promove a fragmentação da rede de carbeto dificultando a propagação das trincas de fluência (DEWAR, 2013b, NASCIMENTO, 2016). A Figura 2 resume a evolução descrita nos parágrafos acima.

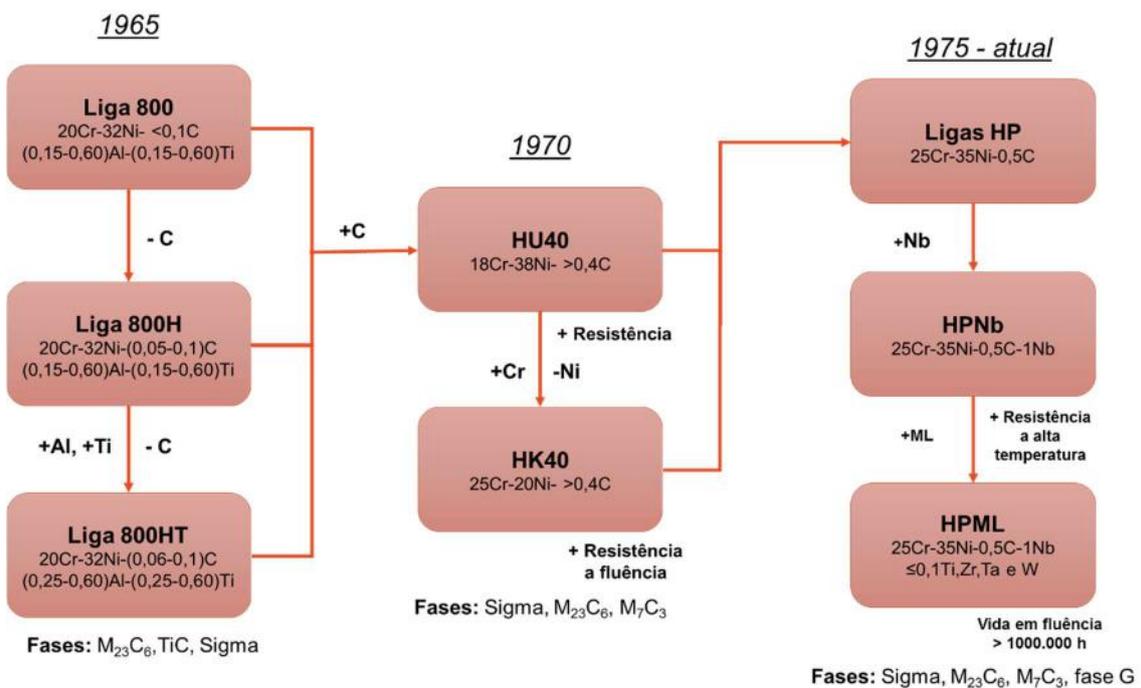


Figura 2: Histórico de evolução dos aços usados em fornos reformadores. Modificado de (DEWAR, 2013b).

2.3. Microestrutura característica da classe HP

Os tubos fundidos por centrifugação apresentam uma microestrutura caracterizada por uma matriz de dendritas austeníticas contendo carbeto primários em seus contornos. Os carbeto formados nas regiões interdendríticas dos aços HP40 são do tipo Cr_7C_3 . No entanto, havendo a adição de elementos de liga como o Nb os carbeto dos contornos podem sofrer uma modificação na sua estequiometria passando de somente M_7C_3 para uma composição de $M_{23}C_6$ e NbC gerando um refino na microestrutura. Estas modificações irão depender do teor de Nb adicionado. (SOARES *et al.*, 1992).

A figura do trabalho de Buchanan e Kral, Figura 3, apresenta a microestrutura de um aço HP modificado com 1% em peso de Nb observado em microscópio eletrônico de varredura em modo retroespalhado. Nesta imagem os carbeto ricos em Nb (branco) e os carbeto do tipo Cr_7C_3 (cinza escuro) estão presentes nos contornos das dendritas austeníticas. A morfologia dos carbeto de Nb é lamelar e fragmentada, sendo conhecida como *espinha de peixe* ou *escrita chinesa*.

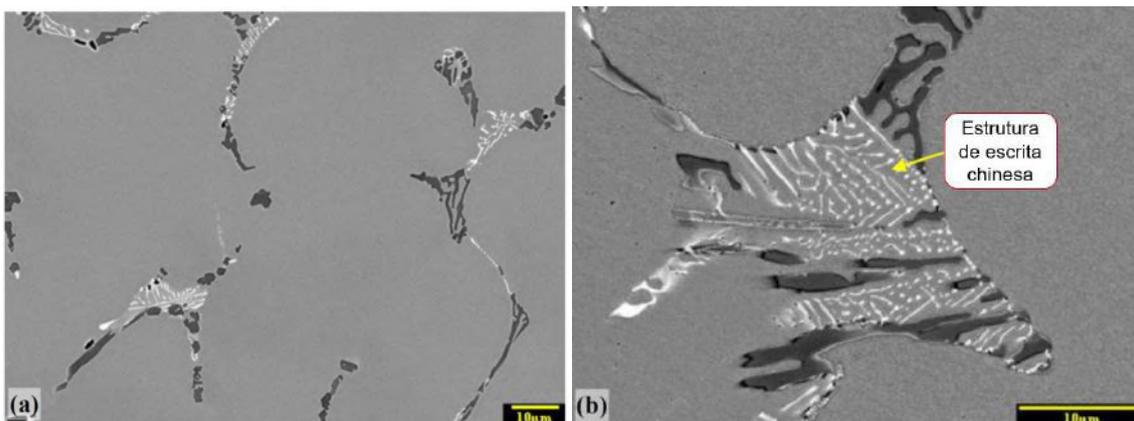


Figura 3: Microestrutura característica de aço HP-Nb com 1% em peso de Nb, modificado de (BUCHANAN & KRAL, 2012) .

Em ligas com teor de Nb crescente, os carbeto de Nb tornam-se relevantes. Devido a maior afinidade do C pelo Nb, o teor de C disponível para a formação dos precipitados ricos em Cr será menor, levando a uma maior razão Cr/C. Assim, a estequiometria dos precipitados será $Cr_{23}C_6$ ao invés de Cr_7C_3 . A Figura 4, adaptada do trabalho de (SOARES *et al.*, 1992), corrobora a ideia da transformação dos carbeto Cr_7C_3 em $Cr_{23}C_6$ com o aumento no teor de Nb. Na pesquisa de Soares, os carbeto foram identificados por difração de raios-X e quantificados por análise de resíduos extraídos da liga como fundida considerando as relações estequiométricas (SOARES *et al.*, 1992) .

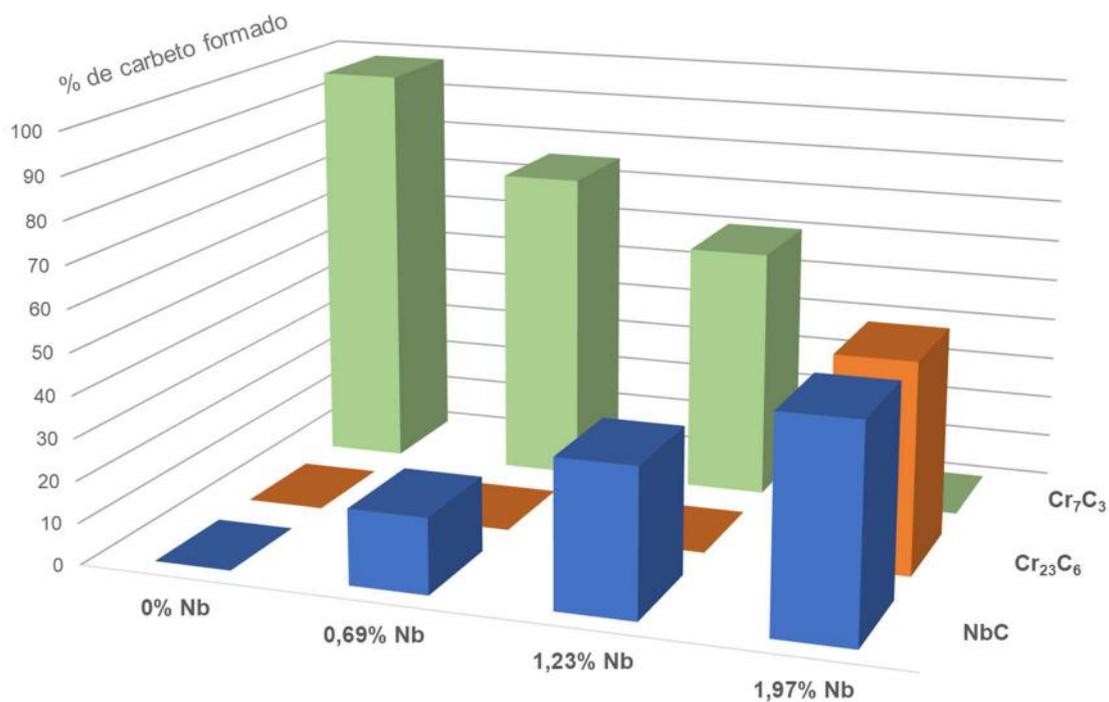


Figura 4: Diagrama mostrando a fração em peso dos diferentes carbetos formados para variados teores de Nb em ligas fundidas. Adaptado de (SOARES et al., 1992)

Durante o serviço a microestrutura dos aços da classe HP sofre envelhecimento. Usualmente os estágios de envelhecimento são identificados através de microscopia ótica, podendo ser observados seis diferentes estágios conforme mostrado nas respectivas Figura 5, Figura 6 e Figura 7. Estes estágios por muito tempo eram comparados aos estágios observados para os aços da classe HK (FERREIRA et al., 1994, PEREZ et al., 2013). No entanto, Queiroz, em seu trabalho, caracterizou os seis estágios para as ligas HP-Nb com e sem microadição de Ti (QUEIROZ, 2017).

O estágio I ocorre em temperaturas de parede estimadas abaixo de 600°C ou para tempos muito curtos de envelhecimento. Este estágio é caracterizado pelos contornos interdendríticos com a precipitação primária, sem a ocorrência de precipitação secundária no interior da matriz. No caso de aços microligados com Ti não há a ocorrência da morfologia de escrita chinesa, pois a morfologia dos carbetos de Nb é em blocos, como mostrado na Figura 5 (a) e (b) .

O estágio II de envelhecimento ocorre em temperaturas de 600 a 700°C e o estágio III em temperaturas de 700 a 800°C, mostrado na Figura 6 (a) e (b). Estes estágios se caracterizam pelo surgimento de uma grande quantidade de precipitados secundários finos e dispersos pelo interior das dendritas austeníticas. Em aços onde a

razão Cr/Nb é baixa, os precipitados apresentam uma morfologia acicular, Figura 5 (c) e (d).

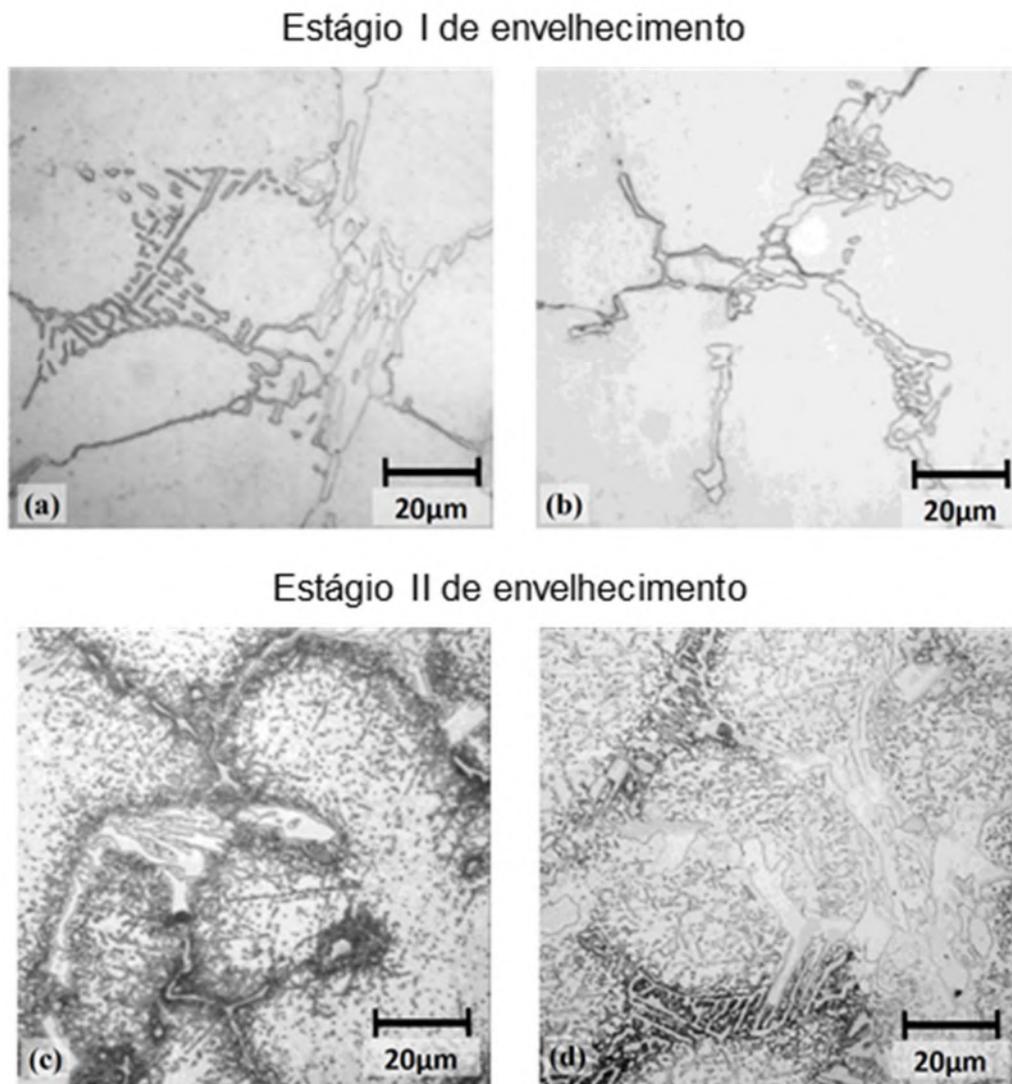
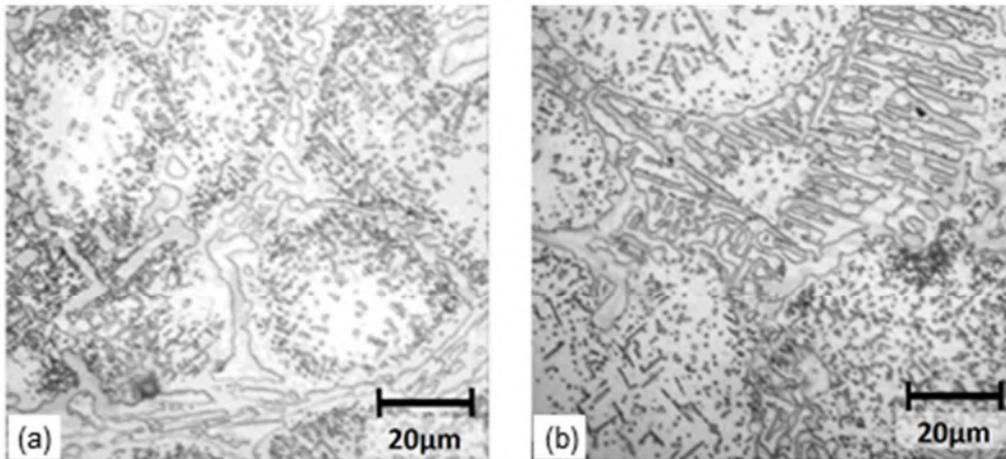


Figura 5: Caracterização do estágio I e II de envelhecimento associados aos aços HP-Nb e HP-Nb-Ti. Em (a) e (b), ocorrência ou não de morfologia de escrita chinesa; (c) e (d), ocorrência de precipitação secundária acicular (modificado de QUEIROZ, 2017).

Quando as temperaturas estão entre 800 a 900°C é atingido o estágio IV e entre 900 a 1000°C o estágio V, mostrados na Figura 6 (c) e (d) e Figura 7 (e). Nestes estágios ocorre o espessamento dos precipitados primários e o coalescimento dos precipitados secundários. Além destes efeitos, ainda é possível observar a formação de uma região livre de precipitação entre os precipitados primários dos contornos e os secundários interdendríticos. No caso dos aços com maior teor de Nb é possível observar uma precipitação secundária mais refinada.

Por fim, observa-se o estágio VI de envelhecimento em temperaturas acima de 1000°C onde ocorre a solubilização dos precipitados secundários, resultando em uma matriz livre de precipitados. No estágio VI, apesar da morfologia ser semelhante à observada no estágio I, a composição da precipitação não é a mesma. Este estágio é apresentado na Figura 7 (f) .

Estágio III de envelhecimento



Estágio IV de envelhecimento

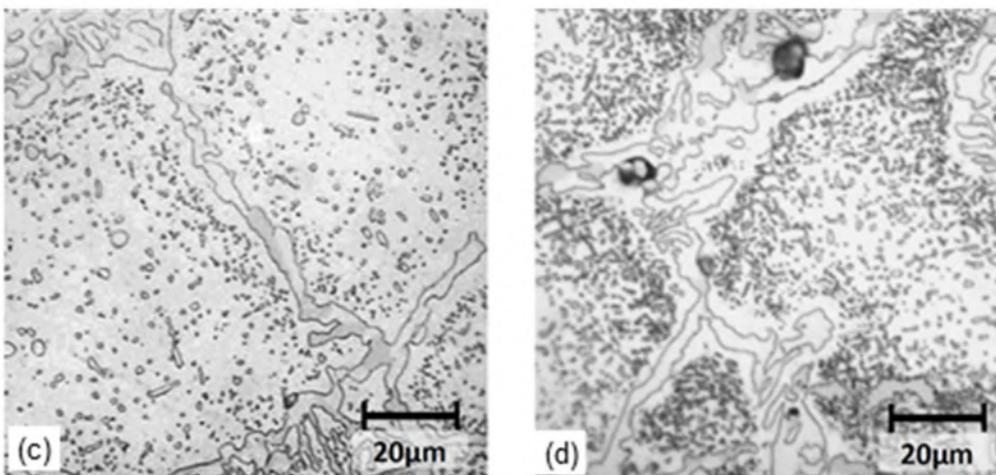
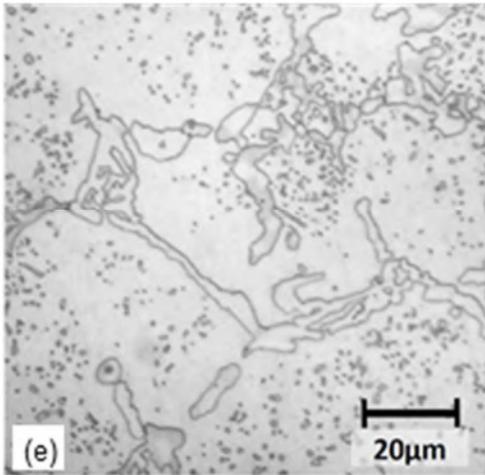


Figura 6: Caracterização dos estágios III e IV de envelhecimento associados aos aços HP-Nb e HP-Nb-Ti. Em (a) e (b) ocorrência ou não de precipitação secundária acicular, em (c) e (d) diferença no refino da precipitação secundária, modificado de (QUEIROZ, 2017).

Estágio V de envelhecimento



Estágio VI de envelhecimento

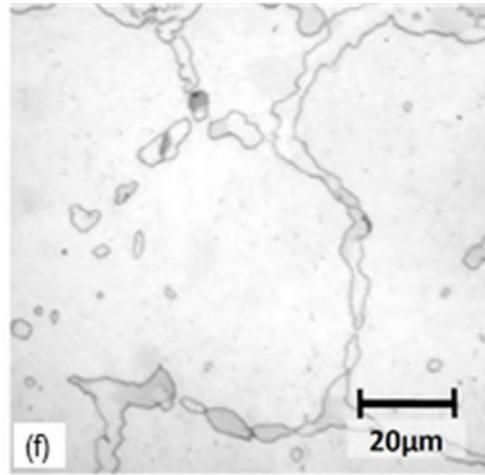


Figura 7: Caracterização dos estágios V e VI de envelhecimento associados aos aços HP-Nb e HP-Nb-Ti. Em (e) redução da precipitação secundária e em (f) microestrutura semelhante a observada no estágio I, características dos estágios V e VI, respectivamente, modificado de (QUEIROZ, 2017).

2.4. Influência dos elementos de liga

Os elementos de liga afetam diretamente a microestrutura do material tanto como fundida como após o envelhecimento. A presença de certos elementos pode favorecer a formação prévia de fases que servem de sítios de nucleação para outras fases, promovendo refino de grão, ou formar compostos de modo a aprisionar elementos em fases mais estáveis do que outras que seriam deletérias. Nos casos dos aços HP, elementos como C, Ti, Nb e Si são importantes modificadores da microestrutura do material (JUN *et al.*, 2004).

2.4.1. Efeito do carbono

O carbono se encontra nos interstícios cristalinos. Esta localização dos átomos de carbono distorce a rede cristalina, dificultando a movimentação de discordâncias pela matriz, promovendo o endurecimento por solução sólida.

O carbono pode ser encontrado principalmente precipitado na forma de carbeto. Estes carbeto podem estar situados tanto no interior das dendritas quanto nas regiões interdendríticas. Estes precipitados, quando finamente dispersos na matriz austenítica, atuam no ancoramento das discordâncias promovendo, então, um incremento na resistência mecânica em temperaturas elevadas. Por outro lado, quando estes carbeto estão situados nas regiões interdendríticas inibem o deslizamento dos contornos. Deste modo, tanto os precipitados interdendríticos quanto

os intradendríticos são responsáveis pela resistência à fluência deste material, justificando assim o maior teor de carbono presente nestes aços fundidos resistentes ao calor quando comparados aos aços resistentes à corrosão com teores de cromo e níquel semelhantes (NASCIMENTO, 2016, WANG & NORTHWOOD, 1993, KENIK *et al.*, 2003).

Vale ressaltar também que o percentual de carbono presente na composição da liga apresenta uma janela de utilização. Teores abaixo de 0,2% em peso não promovem distorção suficiente para apresentar um endurecimento por solução sólida. Por outro lado, teores acima de 0,6% em peso têm uma disponibilidade de carbono muito grande, possibilitando que seja alcançado o superenvelhecimento em altas temperaturas e em tempos muito curtos. Esta evolução da microestrutura ocorre com o crescimento dos precipitados, acarretando a perda da coerência com a matriz e extinguindo seu efeito no aumento da resistência (NASCIMENTO, 2016).

2.4.2. Efeito do cromo

O cromo proporciona resistência à corrosão, oxidação e à carburização do material mediante a formação de um filme de óxido passivo na superfície. Por outro lado, o cromo participa da formação primária dos carbeto nas regiões interdendríticas, o que inibe o deslizamento dos contornos de grão. Este elemento leva também à formação de precipitados secundários no interior das dendritas, o que dificulta a movimentação das discordâncias. Entretanto, a formação de carbeto pode reduzir a proteção à corrosão gerada pelo cromo. Desse modo, para evitar o consumo excessivo do cromo em carbeto do tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , elementos como Ti e Nb são utilizados para capturar o carbono em excesso pela formação de carbeto mais estáveis do tipo MC (BUCHANAN *et al.*, 2014, RIBEIRO *et al.*, 1986, SHI, 2006b, DEWAR, 2013b).

2.4.3. Efeito do níquel

A presença do níquel na composição da liga promove a estabilização da austenita, que quando estável impede a formação de fases intermetálicas frágeis. Por outro lado, em ligas com baixo teor de carbono ou em regiões empobrecidas do mesmo e com a presença de Si e Nb, o níquel forma uma fase intermetálica conhecida como fase G. Além disto, a adição de níquel promove uma maior resistência mecânica em altas temperaturas e a resistência à carburização. Outro efeito ligado a este elemento é a redução da diferença do coeficiente de expansão térmica entre a liga e a camada de óxido passivo, dificultando o rompimento da camada de óxido e

favorecendo, então, a resistência à corrosão. Os teores de níquel são balanceados com os teores de cromo. (MONOBE, 2007).

2.4.4. Efeito do nióbio

Devido à sua grande afinidade pelo carbono, a adição de nióbio promove a formação de carbeto do tipo NbC. Estes carbetos reduzem a disponibilidade de carbono para a formação de carbetos ricos em cromo como $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 . A presença de Nb promove também o refino e a fragmentação da rede de carbeto primários, dificultando assim a movimentação de discordâncias e aumentando a vida em fluência do material (MONOBE, 2007, DEWAR, 2013b). Por outro lado, no decorrer do envelhecimento, através de mecanismos que serão ainda explicados na seção 2.6, os carbeto NbC podem se transformar no siliceto conhecido como fase G, de estequiometria $Ni_{16}Nb_6Si_7$, retirando Ni da matriz e reduzindo as propriedades mecânicas do material (JAVAHERI *et al.*, 2014).

2.4.5. Efeito do silício

O silício tem como primeira função melhorar a fluidez do metal fundido. Usualmente, em ligas utilizadas nos tubos dos fornos de reforma são utilizadas adições com teores de até 2% em peso. Este elemento inibe a formação de ferrita e da fase sigma, fato que proporciona uma melhoria na resistência à fluência. Além disso, o silício dissolvido na matriz austenítica gera ainda um ganho de resistência por solução sólida. No entanto, ao longo da vida útil do material este elemento migra para as regiões de contornos de modo a facilitar corrosão intergranular. Outro efeito do silício quando supersaturado na austenita é o aumento da atividade do carbono e do nitrogênio em solução sólida nesta fase ou em fases vizinhas. Por outro lado, o aumento do silício pode desestabilizar os carbeto primários pela supersaturação dos seus contornos e favorecer energeticamente a transformação do NbC em fase intermetálicas, como a fase G. Em longos períodos de envelhecimento em altas temperaturas, esta fase apresenta um crescimento muito rápido que não é eficaz no aumento da resistência a fluência do material (GUO *et al.*, 2017b, NASCIMENTO, 2016, DEWAR, 2013b).

2.4.6. Efeito do titânio

A presença do titânio como elemento microligante (0,05% - 0,13% em peso) promove uma microestrutura mais estável. A presença deste elemento muda a morfologia dos carbeto do tipo MC de lamelar para blocos. Além disso, ocorre a

formação de um carbeto complexo (Nb,Ti)C, mais estável em altas temperaturas. A transformação dos carbetos MC em fase G é dificultada com a formação destes carbetos mais estáveis. Outro efeito observável é que a presença dos carbetos gera uma redução no volume molar dos carbetos primários ricos em cromo devido ao consumo de carbono por estes precipitados. Paralelamente, a rede primária de carbetos se torna mais fragmentada e de menor diâmetro. As adições de titânio promovem uma precipitação uniforme e fina na região, aumentando a resistência à fluência em altas temperaturas e baixo carregamento. No entanto, a adição de Ti pode provocar uma redução no teor de Nb e C em solução sólida, levando a uma perda de resistência mecânica (ANDRADE *et al.*, 2015, DEWAR, 2013b, JAVAHERI *et al.*, 2014).

2.5. Formação dos carbetos

A formação micro estrutural se inicia na solidificação do aço com o surgimento das dendritas de austenita a partir da parede do molde que crescem em direção ao líquido. A presença de teores de carbono superiores a 0,4 % em massa favorece a formação da austenita. Neste processo, elementos que apresentam um caráter ferritizante ou que sejam mais leves são expulsos para o líquido e, conseqüentemente, segregados na região interdendrítica. Devido à temperatura, à alta relação Ni_{eq}/Cr_{eq} e à velocidade de resfriamento do processo de fundição por centrifugação, não há a formação de ferrita (DUPONT *et al.*, 1998, RIBEIRO *et al.*, 2001).

Dado o excesso de carbono presente em solução sólida e aos elementos segregados durante a solidificação uma rede primária de carbetos eutéticos complexos, grosseiros e ricos em cromo, do tipo M_7C_3 , ocorre seguida de uma precipitação mais fina do tipo $M_{23}C_6$. Além dos precipitados ricos em cromo há ainda a ocorrência de precipitados do tipo MC, cuja estequiometria pode ser NbC, TiC ou (Nb,Ti)C, próximos às discordâncias ou a falhas de empilhamento na região interdendrítica. A ocorrência dos precipitados de Nb aprisiona o carbono, o que inibe a formação excessiva de carbetos M_7C_3 ou $M_{23}C_6$, fato que poderia levar à corrosão intergranular pelo empobrecimento de cromo na região dos contornos. Quando estes carbetos apresentam distribuição homogênea e pequeno tamanho, estes auxiliam nas propriedades mecânicas e na resistência à fluência. (RIBEIRO *et al.*, 2001, BARBOSA, 2013).

A ocorrência da precipitação retira elementos como Cr, Nb e Ti da solução sólida, porém não consome todo o carbono presente. Deste modo, quando o material é exposto a altas temperaturas e períodos de tempo suficiente, ocorre uma intensa

precipitação secundária de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ ou MC no interior das dendritas, além da transformação dos carbeto primários do tipo M_7C_3 em $M_{23}C_6$. Com a ocorrência do envelhecimento, os carbeto de Nb dão origem à fase G (SHI & LIPPOLD, 2008, TORRES, 2011, KONDRAT'EV *et al.*, 2015).

Os carbeto do tipo M_7C_3 apresentam uma estrutura atômica hexagonal compacta e se formam com morfologia lamelar na região interdendrítica. Os precipitados $M_{23}C_6$ e a precipitação rica em Nb, do tipo MC, apresentam uma estrutura cúbica de face centrada.

Os precipitados primários se apresentam decorando a região interdendrítica e formando uma microestrutura lamelar ou de espinha de peixe usualmente encontrada nesta liga. Paralelamente, a precipitação do tipo MC rica em Ti apresenta uma morfologia poligonal e uma dispersão irregular. É relevante ressaltar o papel de nucleador destes carbeto na formação dos precipitados ricos Nb. A Figura 8 apresenta um resumo da evolução micro estrutural dos precipitados (MONOBE, 2007, SHI & LIPPOLD, 2008, TORRES, 2011, KONDRAT'EV *et al.*, 2015, PIEKARSKI, 2001).



Figura 8: Evolução da precipitação nas ligas HP, modificado de (SHI & LIPPOLD, 2008).

2.6. Formação da Fase G

Os carbeto ricos em Nb se transformam em um siliceto de Nb quando submetidos às temperaturas de serviço. Esse siliceto é denominado como fase G e apresenta estequiometria reportada pela literatura como sendo $Ni_{16}Nb_6Si_7$. O tempo necessário para a formação da fase G está relacionado com a razão Nb/C e com o teor de Si presentes na liga (SHI & LIPPOLD, 2008, TORRES, 2011, KONDRAT'EV *et al.*, 2015, SOARES *et al.*, 1992). Curvas relacionando tempo-temperatura-transformação foram realizadas por diversos autores mostrando que esta fase se forma em temperaturas da ordem de $900^\circ C$ em tempos próximos de 1h, como mostra Figura 9 a seguir.

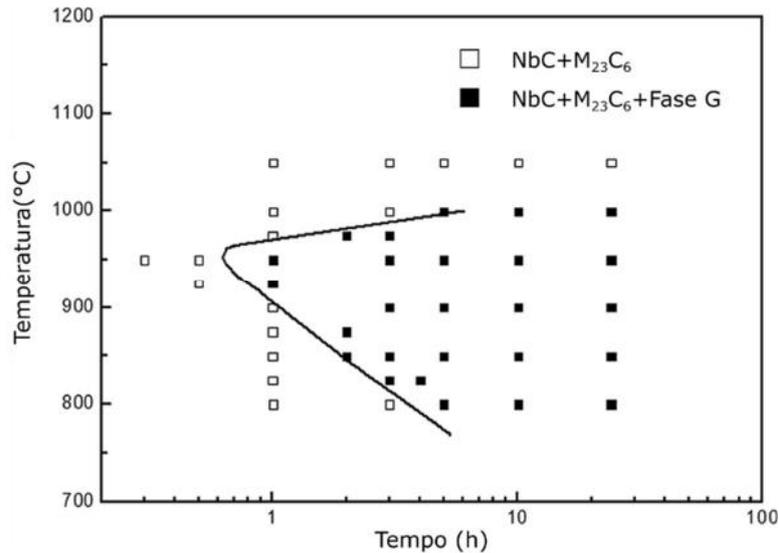


Figura 9: Diagrama tempo-temperatura mostrando as regiões onde a fase G pode se apresentar estável modificado de (GUO et al., 2017a).

A formação deste siliceto ocorre mediante a expulsão do carbono para a matriz nas regiões periféricas dos carbeto de nióbio. Além da saída do carbono, ocorre também a difusão de Ni e Si a região próxima aos carbeto de Nb. O enriquecimento de carbono nesta região pode promover a formação de carbeto $Cr_{23}C_6$, processo ilustrado pela Figura 10.

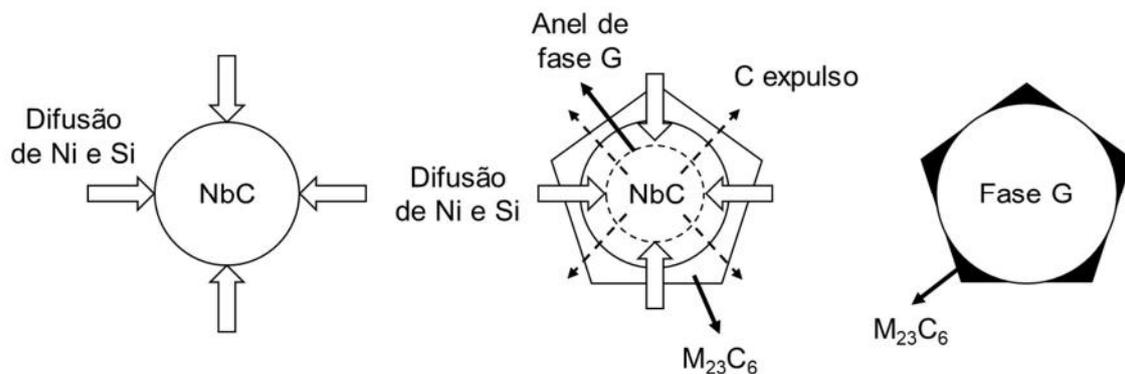


Figura 10: Processo de transformação dos carbeto de Nb em fase G, modificado de (GUO et al., 2017b)

A substituição do C pelo Ni e Si no NbC acarreta um aumento no volume ocupado pela fase G formada. O aumento do volume provoca o surgimento de uma tensão compressiva no contorno destes precipitados que pode gerar uma região de concentração de tensão que serve de local preferencial para o surgimento de danos relacionados a fluência ou, ainda, levar a ocorrência trincas no interior da fase (GUO et al., 2017b, 2017a). Por outro lado, os autores citam a fase G como uma fase macia e deformável, tendo as trincas sido possivelmente causadas pela preparação

metalográfica das amostras (HOFFMAN & GAPINSKI, 2002, GUO *et al.*, 2017b). Outros autores comentam que a ocorrência de uma rede fragmentada poderia apresentar efeitos benéficos à resistência a fluência (NASCIMENTO, 2016, BARBABELA *et al.*, 1991). Desse modo, pode-se inferir que a influência da fase G na resistência dos aços da classe HP ainda não é um consenso.

2.7. Fundamentos termodinâmicos

A termodinâmica metalúrgica aborda os estados de equilíbrio possíveis para o sistema e os efeitos de influências externas sobre este equilíbrio. O estado termodinâmico do sistema pode ser definido em termos de variáveis de estado que são divididas em duas categorias, intensivas e extensivas. As intensivas são independentes do tamanho do sistema, podendo-se citar como exemplo pressão, temperatura e ponto de fusão. Por outro lado, as extensivas dependem do tamanho do sistema e entre elas estão a energia interna, o volume e a densidade.

As mudanças nos estados de equilíbrio podem se dar de forma reversível ou irreversível. A mudança ocorre de maneira reversível quando esta acontece através de contínuos estados de equilíbrio, ou seja, pode se dar em ambos os sentidos, passando por todas as etapas intermediárias, sem que isso cause modificações definitivas ao meio externo. Na prática, essas mudanças podem ser possíveis quando se varia muito lentamente as condições externas, permitindo assim, que o sistema se ajuste gradativamente as novas condições. No caso de mudanças irreversíveis, após o sistema alcançar o seu estado final sem a ação de agentes externos, não é possível retornar ao estado inicial.

Havendo uma mudança de estado em um certo sistema, a variação da energia interna do sistema, ΔU , é dada pela equação 2:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q - w \quad (2)$$

Onde q é o calor que entra ou sai do sistema e w é o trabalho realizado pelo sistema ou no sistema durante a mudança de estado. Caso haja um pequeno incremento na evolução do sistema a equação 2 se modifica sendo dada pela equação 3 (CAHN & HAASEN, 1996a):

$$dU = dq - dw \quad (3)$$

Sendo assim, as equações 2 e 3 definem a primeira lei da termodinâmica. É convencionalmente que o calor que entra, tal qual o trabalho realizado pelo sistema, são

grandezas positivas. Vale ressaltar que, apesar do calor e do trabalho serem quantidades dependentes do caminho, a sua soma algébrica se torna independente deste, sendo relevante somente os seus valores iniciais e finais. No entanto, para se obter a equação 3 a partir da equação 2, é necessário que o caminho seja conhecido e que o processo seja reversível. Essa lei expõe a conservação da energia de modo que esta não pode ser criada ou destruída, somente pode ser modificada (CAHN & HAASEN, 1996a, DEHOFF, 2006).

Uma das propriedades que caracterizam uma função de estado é que, em uma mudança reversível, a diferença entre os valores da função em quaisquer dois estados termodinâmicos é independente do caminho tomado pelo sistema para promover a mudança entre os dois estados. De forma que como a integral de dq/T , onde q é quantidade de calor e T a temperatura, apresenta essa propriedade caracterizando assim uma função de estado chamada entropia, S . Desse modo, a segunda lei da termodinâmica fica estabelecida pela equação 4:

$$dS = dq_{rev}/T \quad (4)$$

Caso o único trabalho realizado pelo sistema seja a mudança de volume em contraposição às pressões externas durante uma mudança de estado reversível em um sistema fechado, este pode ser dado pela equação 5:

$$w = \int_{V_{inicial}}^{V_{final}} P dV \quad (5)$$

Combinando a equação 5 juntamente com a equação 3 e 4 pode-se obter uma expressão derivada da primeira e da segunda leis da termodinâmica. Esta expressão terá como variável dependente a variação da energia interna do sistema U , no qual terá como variáveis independentes a entropia, S , e o volume, V , como é mostrado na equação 6:

$$dU = TdS - PdV \quad (6)$$

Esta equação demonstra o equilíbrio termodinâmico, de modo que a entropia é maximizada quando a energia interna e o volume estão constantes ou, ainda, a energia interna é minimizada quando a entropia e o volume são constantes.

Uma vez que a equação 6 apresenta a entropia como uma variável dependente, a utilização desta equação em situações práticas não é usual apesar de sua simplicidade. A entropia é uma propriedade termodinâmica extensiva e é virtualmente impossível de ser controlada durante experimentos. Desse modo, uma

equação com propriedades intensivas como a pressão P e a temperatura T seria mais desejável (CAHN & HAASEN, 1996b, SAUNDERS & MIODOWNNIK, 1998).

Através de transformações matemáticas, como a transformação de Legendre, é possível se obter a equação 7, na qual a energia interna é apresentada como a entalpia, H . O volume, que é uma propriedade extensiva, é substituído pela pressão P , que é uma propriedade intensiva. Desse modo a equação 7 também é adequada para demonstrar o equilíbrio do sistema:

$$dH = TdS + VdP \quad (7)$$

Outra transformação pode ser aplicada a entalpia de forma a representar a energia do sistema pela energia livre de Gibbs, G , mostrada na equação 8. Com esta transformação, a variável extensiva S pode ser trocada pela intensiva T , e contendo também a variável intensiva P , a equação 8 é mais vantajosa, sendo também um critério para definir o equilíbrio do sistema (CAHN & HAASEN, 1996a, SAUNDERS & MIODOWNNIK, 1998):

$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + VdP \quad (8)$$

A partir da equação 8 é possível saber se um processo irá ou não ocorrer. Um processo somente ocorrerá espontaneamente caso a variação da energia livre de Gibbs seja negativa.

Considerando uma solução com vários elementos (A e B) solubilizados, é possível definir uma energia livre (G_{mix}^{ideal}) para esta mistura que é proporcional à fração molar (x_a e x_b) de cada componente, como definido pela equação 9:

$$G_{mix}^{ideal} = RT(x_a \log_e x_b + x_b \log_e x_a) \quad (9)$$

Nesta equação a interação de atração ou repulsão entre os átomos não é levada em conta. Então, para exprimir de forma mais realista, um parâmetro Ω é utilizado para representar as energias de ligação entre os átomos de A e B, modificando assim a equação 9 e sendo mostrado na equação 10. Este parâmetro é positivo quando as interações são de repulsão, e negativo para relações de atração.

$$G_{mix} = x_a x_b \Omega + RT(x_a \log_e x_b + x_b \log_e x_a) \quad (10)$$

Usando a equação 10 é possível correlacionar energia livre da mistura com a fração molar de um dos elementos. A Figura 11 (a) e (b) mostra a influência do parâmetro Ω atrativo ou repulsivo.

O gráfico da Figura 11 (a) só apresenta um ponto de mínimo, representando assim, somente uma fase. Por outro lado, o gráfico Figura 11 (b) apresenta dois pontos de mínimo, fato que está associado à existência de duas fases, uma rica no elemento A e outra rica no elemento B. Deste modo, obtendo as curvas de energia para diversas temperaturas é possível montar um diagrama que apresente a evolução das fases presentes com relação a temperatura, como mostrado na Figura 12 (a) e (b). A partir de bases de dados com informações como entropia, entalpia, atividade, energia de Gibbs, e outros, é possível montar diagramas de fases para soluções multicomponentes.

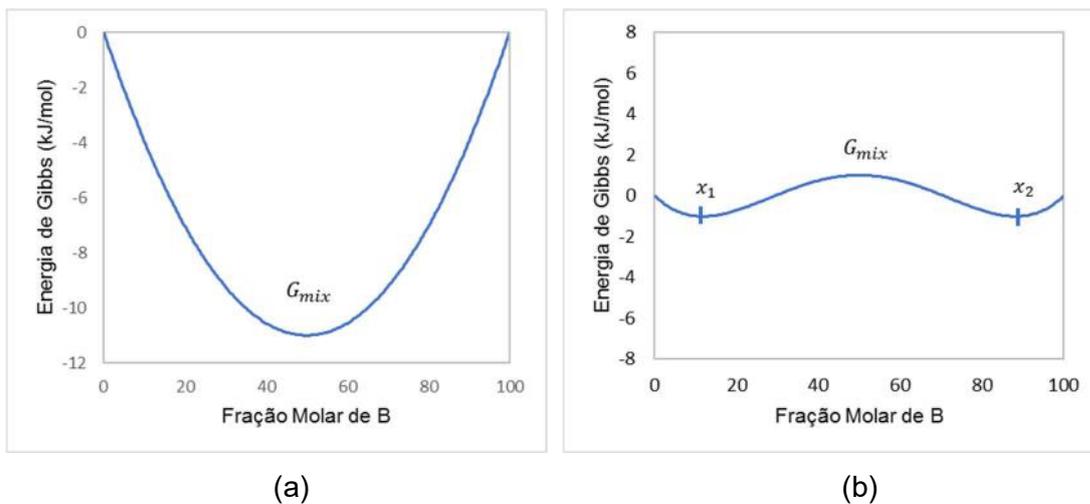


Figura 11: Energia livre de Gibbs versus fração molar de acordo com a influência do fator de interação entre os átomos (a) atrativo e (b) repulsivo, adaptado de (SAUNDERS & MIODOWNNIK, 1998)

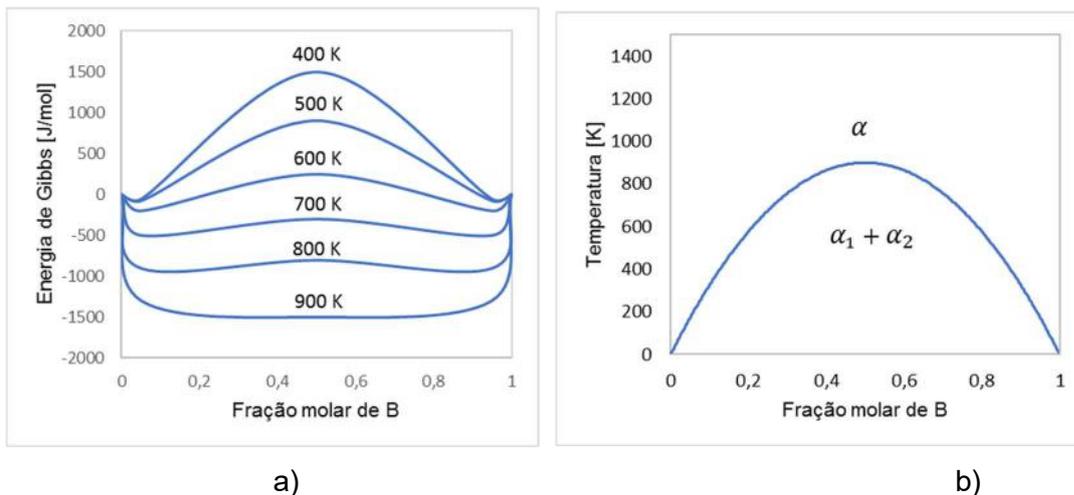


Figura 12: (a) Energia de Gibbs versus fração molar para variadas temperaturas (b) Diagrama de fase do sistema A-B, adaptado de (SAUNDERS & MIODOWNNIK, 1998).

Diagramas de fase apresentam duas curvas de domínios importantes, que são a linha *liquidus* (em vermelho) e a linha *solidus* (em azul). A linha *liquidus* representa o

ponto a onde há equilíbrio entre o líquido e o sólido além de ser a partir de onde se forma o primeiro sólido; e a linha *solidus* representa a região onde o sólido está em equilíbrio com o líquido, e a partir de onde não há mais líquido, como mostra a Figura 13.

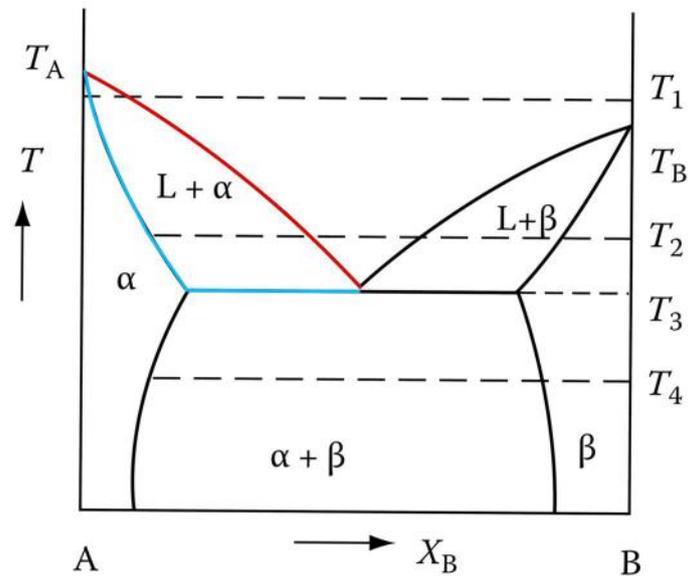


Figura 13: Diagrama de fase mostrando a linha *solidus* e *liquidus*, modificado de (PORTER et al., 2009)

Uma primeira aproximação é considerar a linha *liquidus* e *solidus* como sendo retas. Esta aproximação visa a obtenção do coeficiente de partição, K , definido como a razão entre a composição do sólido (C_s) e a composição do líquido (C_L) para uma liga de composição C , apresentado na equação 11 e mostrado na Figura 14 (BATTLE & PEHLKE, 1989):

$$K = C_s / C_L \quad (11)$$

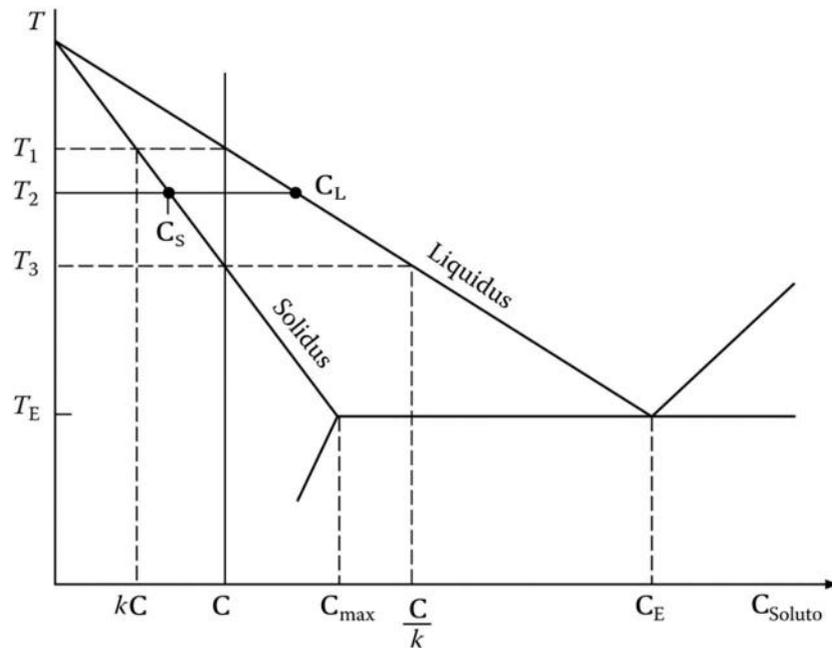


Figura 14: Diagrama de fase mostrando a aproximação da linha solidus e liquidus como sendo retas (modificado de PORTER et al., 2009).

Em condições de equilíbrio, a liga de composição C forma o primeiro sólido de composição kC a uma temperatura T_1 . Com a baixa taxa de resfriamento há tempo suficiente para a que ocorra difusão na partição sólida e na partição líquida, e ambos sejam homogêneos, seguindo assim as composições das linhas *solidus* e *liquidus*, obtidas pela regra da alavanca. A solidificação se encerra na temperatura T_3 na qual a última porção de líquido apresenta a composição C/k e o sólido formado apresenta a composição C em toda sua extensão (PORTER et al., 2009, DAVID, 2012).

Pode-se idealizar um diagrama que correlacione a fração volumétrica de sólido ou de líquido formado com a composição desta fase. Esse diagrama se assemelha à formação de uma frente de solidificação planar com uma interface sólido/líquido ao longo de uma barra, como mostra a Figura 15. No diagrama as áreas com hachuras são iguais, mostrando assim a conservação do volume do soluto.

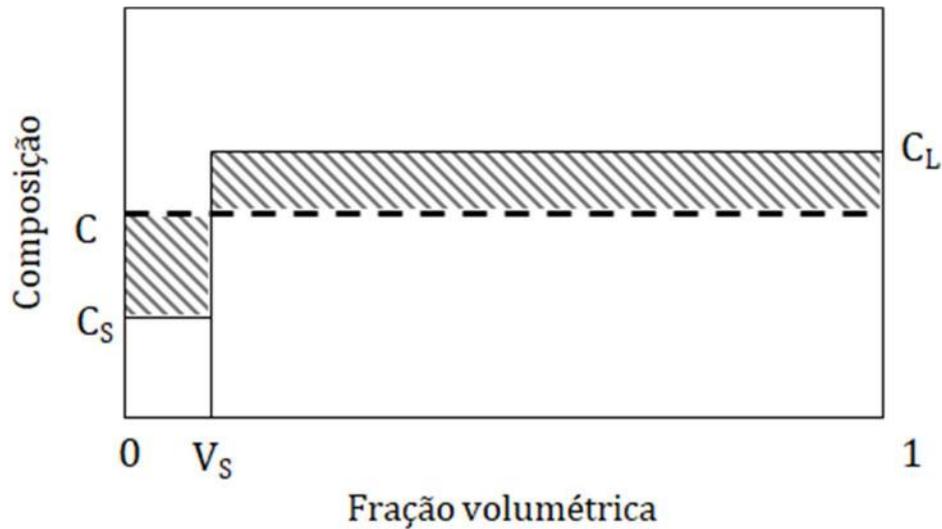


Figura 15: Diagrama representando uma frente de solidificação planar mostrando a variação na composição do sólido e do líquido presentes durante a solidificação, modificado de (PORTER *et al.*, 2009, DAVID, 2012)

Os diagramas de fase, ou diagramas de equilíbrio, apresentam grandes vantagens nas análises das mudanças dos estados físicos e das estruturas presentes em uma liga. No entanto, a sua construção se baseia em uma condição de equilíbrio, ou seja, em ocorrência de aquecimentos ou resfriamentos lentos o suficiente para a difusão dos elementos e homogeneização da composição tanto do sólido formado quanto do líquido remanescente.

Em condições reais, a forma como uma liga irá se solidificar tem uma dependência complexa com gradientes de temperatura, taxas de resfriamento e taxas de crescimento. Outra aproximação a ser feita, buscando representar melhor os efeitos de solidificação é a consideração de uma mistura perfeita ocorrer no líquido, ou seja, difusão infinita e nenhuma difusão a ocorrer no sólido. A partir dessa suposição, podemos considerar novamente a formação do primeiro sólido a partir da temperatura T_1 e o sólido formado terá também a composição kC . Todavia, a sua formação acarretará um enriquecimento da composição do líquido - e este processo irá se repetindo e cada nova porção de sólido formado terá uma composição mais enriquecida e o líquido também terá a sua composição alterada. O processo apenas será encerrado quando a composição eutética for alcançada como mostra a Figura 16 (PORTER *et al.*, 2009, DAVID, 2012).

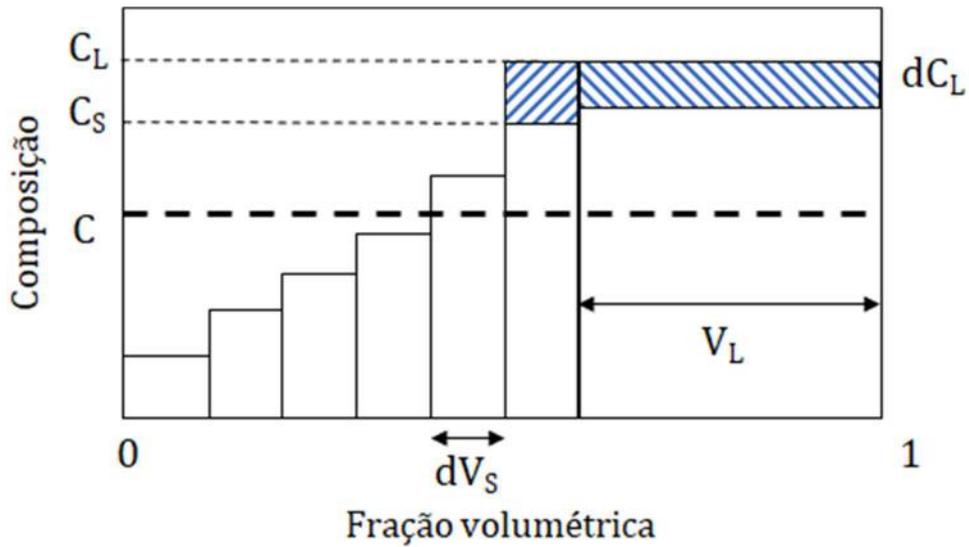


Figura 16: Diagrama mostrando a formação sucessiva de sólido com composição enriquecida, modificado de (PORTER et al., 2009, DAVID, 2012)

A partir deste gráfico podemos construir uma equação de conservação do volume demarcado pelas áreas com hachuras segundo a equação 12:

$$(C_L - C_s)dV_s = V_L dC_L \quad (12)$$

Devemos lembrar também que a soma das frações volumétricas nos dá o volume total, como mostra a equação 13:

$$V_s + V_L = 1 \quad (13)$$

É possível resolver a primeira equação fazendo algumas substituições e observando que a fração volumétrica do líquido está relacionada com a do sólido, como mostra a equação 14:

$$(C_L - C_s)dV_s = (1 - V_s)dC_L \quad (14)$$

Retomando a coeficiente de partição apresentado anteriormente é possível utilizá-lo para descrever a composição do sólido, como mostrado na equação 15:

$$(C_L - KC_L)dV_s = (1 - V_s)dC_L \quad (15)$$

Esta equação pode ser ordenada em relação à composição do líquido e o volume de sólido, como apresenta a equação 16:

$$(1 - K) \frac{dV_s}{(1 - V_s)} = \frac{dC_L}{C_L} \quad (16)$$

A equação 15 pode ser integrada e analisando a Figura 16 podemos definir os limites de integração apresentados na equação 17:

$$(1 - K) \int_0^{V_s} \frac{dV_s}{(1 - V_s)} = \int_0^{C_L} \frac{dC_L}{C_L} \quad (17)$$

A solução da equação 16 nos fornece uma equação com relação a composição de líquido apresentada na equação 18:

$$C_L = C(1 - V_s)^{K-1} \quad (18)$$

Retomando o coeficiente de partição como uma razão entre as composições de sólido e de líquido é possível obter a equação 19, conhecida como equação de Scheil:

$$C_S = KC(1 - V_s)^{K-1} \quad (19)$$

A partir desta equação temos uma solução que crescerá sem ser limitada matematicamente. Porém, este crescimento referente ao enriquecimento da composição do líquido terá a barreira da composição eutética na qual essa relação não será mais válida e a solidificação prosseguirá com a composição eutética, como mostra a Figura 17.

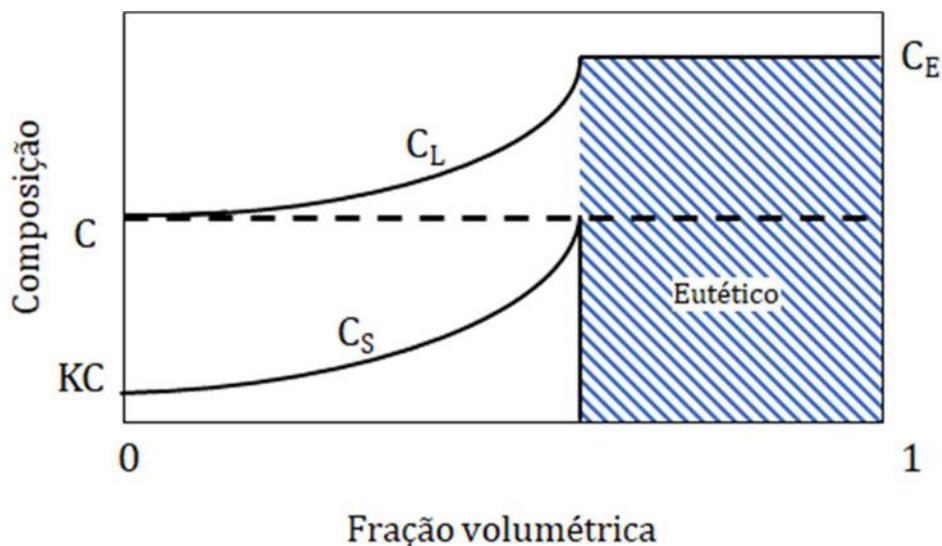


Figura 17: Diagrama de composição por fração volumétrica mostrando a evolução da composição do sólido e do líquido segundo a equação de Scheil, modificado de (PORTER et al., 2009, DAVID, 2012).

No entanto, os cálculos demandados para obtenção dos resultados experimentais, tanto para a solução dos diagramas de fase quanto para resultados segundo a equação de Scheil são longos e complexos, surgindo assim a necessidade

de utilizar uma metodologia que possibilite realização destes com o auxílio de computadores.

2.8. Termodinâmica computacional e CALPHAD

Utilizando as equações termodinâmicas é possível a construção de diagramas de fases binários e até ternários. Porém, para a construção destes é necessária uma grande quantidade de dados experimentais. Nas últimas décadas a demanda por representações do equilíbrio de sistemas multifásicos ou multicomponentes tem sido cada vez maior e, diante disso, a utilização da termodinâmica computacional tem evoluído buscando a representação destes sistemas.

A termodinâmica computacional tem sido desenvolvida por meio da metodologia CALPHAD, que é a abreviação de *calculation of phase diagrams*. Esse método tem como base a utilização da descrição das funções termodinâmicas de sistemas de ordem mais baixa (binários ou ternários) como meio de obter as informações do equilíbrio e das propriedades termodinâmicas de sistemas de ordem superior através de extrapolações (COSTA E SILVA, 2007, SAUNDERS & MIODOWNIK, 1998, KATTNER, 1997).

Este método vem sendo desenvolvido desde 1970 com os trabalhos iniciais de Larry Kaufman, que por sua vez, baseou-se em J.J. Van Laar (LAAR, 1908, KAUFMAN & BERNSTEIN, 1970, TADEU & ELENO, 2012). Porém, a metodologia CALPHAD evoluiu e consiste hoje no acoplamento de modelos computacionais com a termoquímica e os diagramas de fases de sistemas multicomponentes (THERMO-CALC SOFTWARE, 2017).

Como discutido na seção anterior, para um elemento ou substância as propriedades termodinâmicas de maior interesse (energia de Gibbs G , Entropia S , Entalpia H , Calor específico C_p) estão relacionadas entre si. Na metodologia CALPHAD os cálculos são realizados a partir das propriedades termodinâmicas das fases descritas por meio da energia livre de Gibbs e por meio de modelos matemáticos com parâmetros ajustáveis. Deste modo, é possível obter as fases presentes em um sistema multicomponente ou multifásico, em temperatura e pressões constantes, uma vez que as quantidades e composições das fases se ajustarão buscando a minimização da função termodinâmica do sistema e por sua vez da sua energia livre de Gibbs (THERMO-CALC SOFTWARE, 2017, KATTNER, 1997, COSTA E SILVA, 2007, 2006)

Para que os cálculos da metodologia CALPHAD possam ser realizados, se faz necessário conhecer os dados termodinâmicos das fases estáveis e das metaestáveis. Buscando uniformizar a forma de apresentação destes dados, desde 1991 o *Scientific Group Thermodata Europe* (SGTE) vem buscando esta padronização (COSTA E SILVA, 2006). As informações termodinâmicas dos elementos puros, assim como dos sistemas binários e ternários, vêm sendo organizadas em base de dados. Para o usuário em geral não é necessário saber em detalhes os modelos utilizados para a descrição de cada fase, uma vez que estes serão os que mais se adequem aos dados correlacionados as mesmas. Porém, é necessário considerar as limitações associadas às bases de dados pois extrapolações além de seus limites não são confiáveis. Diante disso, surge a importância deste trabalho uma vez que as ligas da classe HP estão além das bases de dados referentes ao ferro e ao níquel (COSTA E SILVA, 2007, TADEU & ELENO, 2012, JOUBERT *et al.*, 2014).

No trabalho de Joubert (JOUBERT *et al.*, 2014), algumas das bases de dados existentes no programa *Thermo-Calc*® são avaliadas quanto à sua capacidade de representar as transformações observadas experimentalmente em aços hp modificados com Nb e Ti refratários para fornos de reforma. Esta avaliação é importante já que as ligas da classe HP contêm elevados teores de Ni e Fe, podendo então ser descritas tanto pela base de dados referente ao ferro, TCFE7 no caso, quanto pela base referente ao Ni, TCNI5. A base TCFE7, diferentemente da TCNI5, apresenta a possibilidade de utilizar o elemento Mn na definição do sistema. Este fato é importante uma vez que Mn é um elemento que influencia na soldabilidade deste material. Além disso, esta base ainda prevê a formação da fase G que é observada na microestrutura do material por diversos autores (JAVAHERI *et al.*, 2014, NASCIMENTO, 2016, GUO *et al.*, 2017b, KENIK *et al.*, 2003, DEWAR, 2013b, PEDRO IBAÑEZ *et al.*, 1993) e apresenta um caráter, como mencionado anteriormente, ainda não definido na literatura e sendo assim importante o seu estudo. Por outro lado, a base TCNI5 prevê a formação de uma fase denominada fase σ e, apesar da fase G estar prevista em sua base de dados, esta apresenta uma baixa força motriz para precipitação estando muito longe de ser estável.

Utilizando programas de termodinâmica computacional, um dado de saída que pode ser obtido são gráficos que mostram a estabilidade das fases para cada temperatura. Esses gráficos, mostrados na Figura 18, podem ser observados no trabalho de Joubert para as bases de dados analisadas por ele, e também, no trabalho de Abbasi utilizando a base de dados TCFE7 (JOUBERT *et al.*, 2014, ABBASI *et al.*, 2019).

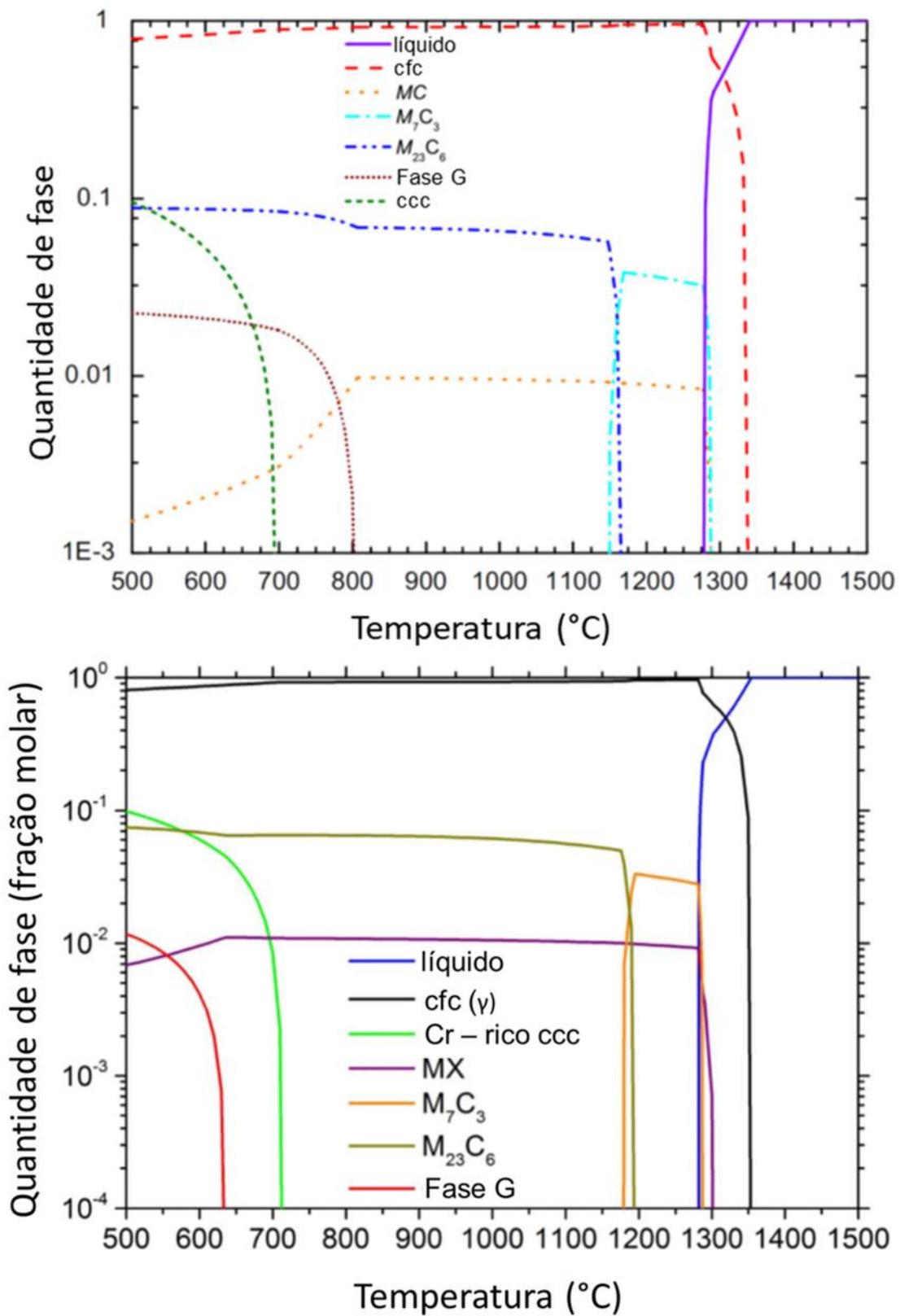


Figura 18: Diagramas mostrando estabilidade das fases com a temperatura obtidos no trabalho de Joubert e Abassi, respectivamente, utilizando a base de dados TCFE7, modificados de (JOURBERT et al., 2014, ABBASI et al., 2019).

Nos gráficos da Figura 18 acima é possível observar a temperatura de formação da fase G (800°C no trabalho de Joubert e 600°C no trabalho de Abbasi) e as temperaturas nas quais as demais fases estão estáveis. No entanto, os dois autores utilizam diretamente as composições para a obtenção de seus dados e, conseqüentemente, a alteração da composição proveniente da segregação não é levada em consideração. De forma que as temperaturas obtidas são menores do que as temperaturas no qual a fase G é observada em amostras metalográficas. Sendo assim, a utilização de uma etapa anterior que considere os fenômenos de segregação, como a geração de diagramas de Scheil apresentados na seção anterior, pode ser a resposta para a utilização dos programas termodinâmicos para a avaliação destes aços.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Amostras

As colunas utilizadas nos fornos de reforma apresentam uma região localizada fora da câmara onde ocorre a incidência de chama nos tubos. Esta região encontra-se submetida a aquecimento somente devido à condução térmica, estando assim sujeita a temperaturas da ordem dos 600°C. Espera-se que aquecimentos desta ordem não sejam suficientes para causar quaisquer modificações micro estruturais relevantes, como Nascimento e Queiroz comentam em seus trabalhos, ainda que as colunas sejam submetidas a estas temperaturas por tempos da ordem de 100.000 horas (NASCIMENTO, 2016, QUEIROZ, 2017). Conseqüentemente, espera-se que estudos de amostras desta região das colunas apresentem microestrutura similar ao material recém solidificado.

Partindo desta premissa, foram coletadas da região que estaria fora da câmara uma amostra de uma coluna de um forno submetida a serviço por 160.000h (Amostra 1) e uma amostra de um tubo que não foi utilizado (Amostra 2), contendo variações na composição química de forma a representar diferenças no potencial de formação da fase G. As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos a 900°C para se obter uma microestrutura com um grau de envelhecimento similar à encontrada nas amostras da região de incidência de chama de uma mesma altura. A definição das amostras em função da composição química foi tal que uma amostra apresentasse maior tendência à formação da fase G, enquanto a outra apresentasse uma menor propensão à formação desta fase. Esta tendência é marcada pelos teores dos

elementos C, Nb, Si, e Ti, uma vez que estes estão diretamente ligados à formação da fase G. As composições das amostras são apresentadas na Tabela 2. No presente trabalho, a fim de simplificar a nomenclatura utilizada, amostras com alto potencial de formação de fase G serão referidas apenas como tendo *alto G* e amostras com baixo potencial de formação de fase G serão denominadas como tendo *baixo G*.

Tabela 2: Composição química das amostras utilizadas

Amostras	Potencial de Formação de fase G	Elementos [% em peso]								
		Ni	Cr	C	Nb	Si	Ti	Mn	W	Fe
Amostra 1	Alto	33,6	26,4	0,45	1,3	1,85	0,000	1,28	0,05	bal
Amostra 2	Baixo	34,6	27,1	0,52	0,8	1,00	0,029	0,91	0,040	bal

As amostras foram submetidas a tratamentos a 900°C por 2, 25, 50, 250, 500 e 1000h para a observação da formação da fase G. Além disso, os tratamentos térmicos visam garantir que amostras de diferentes colunas retiradas de diferentes fornos tenham sido expostas à mesma temperatura pelo mesmo tempo, de modo a avaliar somente as influências da composição química na formação das fases. Estas amostras foram então observadas por microscopia eletrônica de varredura e por microscopia ótica.

3.1.2. Composições simuladas

Durante a solidificação, neste caso na fundição por centrifugação, ocorre uma significativa segregação de elementos para a região interdendrítica decorrente da formação inicial das dendritas austeníticas. Assim sendo, as composições das amostras não poderiam ser utilizadas diretamente para gerar as composições a serem simuladas. As composições das amostras foram então utilizadas para gerar diagramas de Scheil de onde se obtiveram as composições após a formação da austenita e antes da formação de quaisquer carbeto, gerando assim as composições a ser analisadas.

Visando analisar as influências particular e combinada dos elementos relevantes na formação da fase G e dos carbeto de Nb e Cr, o teor dos elementos Nb, Si, C e Ti foi utilizado como foco de uma análise estatística. A análise estatística dos dados se deu por meio de um experimento fatorial 2⁴ com duas repetições, que será explicado na seção 3.2.4. Os teores dos elementos Nb, Si, C e Ti, originários da Amostra 1 e Amostra 2 foram tomados como teores máximos e mínimos combinados seguindo a metodologia de análise fatorial e os teores dos elementos Ni, Cr, Mn, W

originários das amostras serão tomados como duas repetições. Assim sendo, 32 composições podem ser geradas como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Composições utilizadas nas simulações termodinâmicas.

Amostras	Elementos [% em peso]								
	Nb	Si	C	Ti	Ni	Cr	Mn	W	Fe
Composição 1	0,80	1,00	0,45	0,00	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 2	1,30	1,00	0,45	0,00	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 3	0,80	1,85	0,45	0,00	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 4*	1,30	1,85	0,45	0,00	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 5	0,80	1,00	0,52	0,00	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 6	1,30	1,00	0,52	0,00	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 7	0,80	1,85	0,52	0,00	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 8	1,30	1,85	0,52	0,00	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 9	0,80	1,00	0,45	0,03	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 10	1,30	1,00	0,45	0,03	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 11	0,80	1,85	0,45	0,03	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 12	1,30	1,85	0,45	0,03	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 13	0,80	1,00	0,52	0,03	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 14	1,30	1,00	0,52	0,03	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 15	0,80	1,85	0,52	0,03	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 16	1,30	1,85	0,52	0,03	33,60	26,40	1,28	0,05	bal
Composição 17	0,80	1,00	0,45	0,00	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 18	1,30	1,00	0,45	0,00	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 19	0,80	1,85	0,45	0,00	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 20	1,30	1,85	0,45	0,00	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 21	0,80	1,00	0,52	0,00	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 22	1,30	1,00	0,52	0,00	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 23	0,80	1,85	0,52	0,00	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 24	1,30	1,85	0,52	0,00	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 25	0,80	1,00	0,45	0,03	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 26	1,30	1,00	0,45	0,03	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 27	0,80	1,85	0,45	0,03	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 28	1,30	1,85	0,45	0,03	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 29**	0,80	1,00	0,52	0,03	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 30	1,30	1,00	0,52	0,03	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 31	0,80	1,85	0,52	0,03	34,60	27,10	0,91	0,04	bal
Composição 32	1,30	1,85	0,52	0,03	34,60	27,10	0,91	0,04	bal

* Composição referente à amostra com alto potencial de formação de fase G obtida do diagrama de Scheil

** Composição referente à amostra com baixo potencial de formação de fase G obtida do diagrama de Scheil

As composições demonstradas na tabela servirão de base para a obtenção de diagramas de Scheil, diagramas estes explicados na seção 3.2.3 a seguir. O teor dos elementos do líquido antes do início da formação de quaisquer carbeto de cada um dos diagramas de Scheil será uma composição analisada, dando origem assim a outras 32 composições que serão mostradas na seção 4. Estas composições, oriundas dos diagramas de Scheil, já consideram os fenômenos de segregação provenientes da formação inicial das dendritas austeníticas sendo elas uma composição aproximada da região segregada que favorece a formação dos carbeto de Cr e Nb.

3.2. Métodos

3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) em modo retroespalhado foram realizadas as principais análises nas amostras tratadas termicamente. Para isso, as amostras foram preparadas por lixamento com granulometrias de 100 até 1200 e, em seguida, polidas em panos com pasta de diamante de 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m. Para a observação em MEV não foi necessário o ataque químico. Para a obtenção das imagens no modo retroespalhado e no modo elétron secundário foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura situado na UFRJ, modelo Tescan Versa; e para a realização das análises utilizando a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi utilizado o microscópio situado no Instituto Militar de Engenharia, modelo Quanta FEG 250.

O modo retroespalhado do microscópio eletrônico de varredura apresenta gradação nos tons a partir da massa atômica dos elementos em maior quantidade nas fases que estão sendo observadas. Assim, foi realizada a captura de cinco imagens com um aumento nominal de 1000x e no centro de parede em cada uma das amostras que sofreram tratamento térmico a 900°C por 0, 2, 25, 50, 250, 500 e 1000h. A obtenção das cinco imagens visa à obtenção de informações mais representativas da microestrutura em geral das amostras. Estas imagens foram obtidas buscando observar a evolução da quantidade tanto da fase G quanto dos carbeto presentes nas amostras. A quantificação destas fases foi realizada posteriormente utilizando o software ImageJ.

Em uma segunda análise, foram realizados ataques profundos em duas amostras sem tratamento térmico e que foram atacadas por imersão em glicerégia por 5 minutos. Após o ataque, as duas amostras foram observadas em MEV no modo elétron secundário com um aumento nominal de 500x. Esse método tem como característica a obtenção de imagens superficiais revelando a topografia da amostra e permitindo observar a interface da região atacada. Em seguida, utilizaram-se cinco imagens para cada uma das duas amostras sem tratamento térmico e a região interdendrítica foi então quantificada através de pontos para gerar o dado de percentual de área. Este dado foi comparado com o dado obtido nos diagramas de Scheil visando validar os dados obtidos computacionalmente.

Além da obtenção de imagens, o MEV ainda permitiu a realização de análises da composição química por EDS. Estas análises podem ser feitas pontualmente,

seguindo uma linha, ou mostrando a dispersão de cada elemento por área. As Amostra 1 e Amostra 2 que foram submetidas aos tratamentos térmicos por 0h e 500h foram analisadas por este método visando caracterizar as fases observadas.

3.2.2. Processamento de Imagem

O processamento das imagens obtidas no MEV foi realizado utilizando o programa ImageJ. Neste programa, as imagens em tons de cinza de 8 bits oriundas do MEV no modo retroespalhado, onde cada fase corresponde a uma faixa de intensidade, permitiu sua segmentação em uma imagem binarizada. Foi realizado o processamento das cinco imagens obtidas para cada um dos sete tratamentos térmicos. Esse processamento se deu por meio de segmentação, binarização, seleção e quantificação das fases presentes nas imagens.

A utilização da ferramenta *threshold*, que permite a segmentação de objetos em uma imagem associados a alguns limites de tons de cinza, propicia a geração de uma imagem binarizada contendo apenas uma das diversas fases presentes na microestrutura, como pode ser observado na Figura 19.

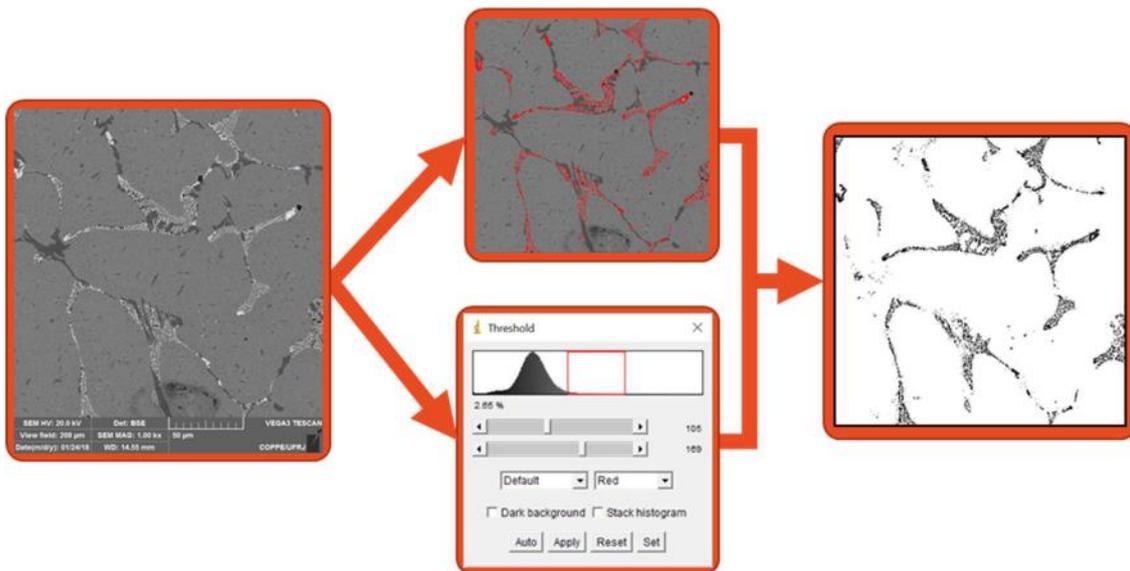


Figura 19: Exemplo do processo de segmentação realizado em uma das imagens processadas.

Após a segmentação das imagens foi realizada a quantificação das fases. Essa avaliação considerou tanto carbeto primários quanto secundários segundo o seu tamanho e localização. Os carbeto tiveram seu percentual em área obtidos, em função da proporção de pixels pertencentes à fase em relação ao número total de pixels da imagem. Este dado de percentual de área pode ser relacionado aos valores

de fração em massa obtidos das simulações termodinâmicas realizadas no Thermo-Calc®, uma vez que as densidades das fases presentes são semelhantes.

3.2.3. Simulação termodinâmica computacional (Thermo-Calc®)

O programa *Thermo-Calc®*, versão 2017b, foi utilizado como ferramenta para realizar a simulação termodinâmica. Para iniciar a simulação é necessário o fornecimento de alguns parâmetros para o programa na definição do sistema, sendo eles a base de dados a ser utilizada, aqui a base TCFE8, a composição química e as fases que devem ser apresentadas ou suprimidas. As composições utilizadas foram apresentadas na Tabela 3 que está na seção anterior. Quanto às fases, uma vez que a literatura só reporta a ocorrência da austenita, dos carbetos $M_{23}C_6$, M_7C_3 , NbC e da Fase G mesmo para tempos muito longos ($\approx 100.000h$), todas as fases foram suprimidas, exceto o líquido, a fase FCC_A1 (austenita), FCC_A1#2 (carbetos MC), a fase G e os carbetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Desta forma, ainda que outras fases sejam termodinamicamente estáveis, os cálculos mostrarão as fases reportadas na literatura como sendo observadas em condições de serviço.

A etapa que segue é a definição dos parâmetros para que a calculadora de equilíbrio possa executar os cálculos necessários. Os parâmetros solicitados são temperatura, pressão, o número de mols do sistema e o tipo de cálculo a ser realizado. Os valores utilizados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros definidos na calculadora de equilíbrio

Parâmetros			
Temperatura [°C]	Pressão [MPa]	Número de Mols	Tipo de cálculo realizado
900	0,1	1,00	Cálculo de propriedade

A última etapa a ser definida é como os dados gerados seriam apresentados, que pode ser na forma de tabelas ou gráficos. Utilizando a forma de tabela, devem-se definir as variáveis apresentadas em cada coluna. Já os dados apresentados na forma de gráfico precisam da definição de quais foram as variáveis associadas a cada eixo e qual intervalo será representado.

Inicialmente, foram gerados diagramas de Scheil que apresentam a fração de sólido para cada temperatura. Conforme explicado na seção 2.7, os gráficos de Scheil são importantes uma vez que consideram a solidificação fora do equilíbrio. Nesses

diagramas a difusão no sólido é considerada zero e a difusão no líquido é tomada como infinita. Sendo assim, esta pode ser uma aproximação adequada para a fundição por centrifugação. A partir destes gráficos foi possível obter a temperatura na qual se iniciou a formação dos carbetos. Para esta temperatura, a formação inicial da austenita já teria enriquecido a composição do líquido remanescente, e esta composição poderia ser usada para realizar os cálculos termodinâmicos mostrando as fases estáveis, mimetizando assim uma condição fora do equilíbrio. Foram geradas tabelas correlacionando a temperatura à composição da fase líquida, obtendo-se destas uma composição aproximada para o líquido interdendrítico. A partir dessas composições, puderam então ser realizados os cálculos termodinâmicos no equilíbrio.

Visando avaliar a influência da variação da composição na formação das fases foi utilizada, para cada composição, uma calculadora de equilíbrio exprimindo os dados na forma de um gráfico de fração mássica de fase formada para cada temperatura, mostrados na seção 7.2, e uma tabela com a fração mássica de fase G formada com a temperatura, compilada e apresentada na presente seção. Os gráficos da fração mássica das fases presentes com a temperatura têm o intuito de apresentar as fases estáveis para uma determinada temperatura. Para a definição da fase que está sendo representada é gerada uma tabela que mostra a composição das fases presentes para uma temperatura específica, de modo a se saber quais os elementos e quais os teores destes estão presentes em cada fase e a estequiometria desta fase. Da tabela da fração mássica com a temperatura será obtida a temperatura na qual a fração mássica de fase G deixa de ser zero, ainda que uma quantidade muito pequena, assim como a fração mássica da fase G formada. Estes dados alimentaram a análise estatística que será explicada na próxima seção.

3.2.4. Análise de dados pela metodologia 2^K fatorial

Tendo em vista que a temperatura de formação da fase G pode ser influenciada pelos diversos elementos de liga, a metodologia de análise 2^K fatorial mostra-se adequada para avaliar a influência de cada elemento e seus efeitos combinados. Esta análise é utilizada para avaliar diversos fatores (K) separados em dois níveis. Sendo assim, os K fatores são nomeados com letras maiúsculas (A, B, C e D) e os níveis são considerados alto ou baixo. Para o presente trabalho em questão, as composições das amostras retiradas dos tubos definirão os teores máximos e mínimos dos elementos Nb, Si, C e Ti. Os teores dos elementos que não são o foco do trabalho, Mn, W, Cr e Ni, foram aproximados visando não interferir nos resultados

obtidos. Os tratamentos, ou a combinação de condições, nos quais cada composição foi avaliada são representados pelas letras minúsculas.

É possível apresentar os dados obtidos para um experimento fatorial 2^4 por meio de uma matriz no qual se utiliza “-” e “+” para identificar respectivamente os teores baixo e alto de um elemento. Esta matriz ainda deve conter os fatores a ser analisados sendo **A** o teor de Nb, **B** o teor de Si, **C** o teor de C e **D** o teor de Ti. Presentes na tabela estão também os tratamentos que apresentam a interação entre os fatores representados pelas letras minúsculas (1), a, b, c, d, ab, ac, bc, ad, bd, cd, abc, abd, acd, bcd, abcd, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Apresentação de dados analisados utilizando planejamento de experimento fatorial.

Fator				Tratamento	Repetição	
Nb	Si	C	Ti		1	2
-	-	-	-	(1)	TfGComp1	TfGComp17
+	-	-	-	a	TfGComp2	TfGComp18
-	+	-	-	b	TfGComp3	TfGComp19
+	+	-	-	ab	TfGComp4	TfGComp20
-	-	+	-	c	TfGComp5	TfGComp21
+	-	+	-	ac	TfGComp6	TfGComp22
-	+	+	-	bc	TfGComp7	TfGComp23
+	+	+	-	abc	TfGComp8	TfGComp24
-	-	-	+	d	TfGComp9	TfGComp25
+	-	-	+	ad	TfGComp10	TfGComp26
-	+	-	+	bd	TfGComp11	TfGComp27
+	+	-	+	abd	TfGComp12	TfGComp28
-	-	+	+	cd	TfGComp13	TfGComp29
+	-	+	+	acd	TfGComp14	TfGComp30
-	+	+	+	bcd	TfGComp15	TfGComp31
+	+	+	+	abcd	TfGComp16	TfGComp32

Posteriormente, por meio da realização da análise de variância (ANOVA), é possível a interpretação dos dados obtidos da simulação termodinâmica, de forma a avaliar o grau de influência dos fatores na variação pela temperatura de formação da fase G.

Para a execução da ANOVA é necessário o processamento dos valores obtidos. A primeira manipulação a ser realizada é a obtenção de uma grandeza chamada contraste e que será usada para a estimativa do efeito principal de cada fator e da interação dos fatores. Esta estimativa de forma geral é realizada conforme a equação 20:

$$\text{Contratste}_{AB\dots K} = (a \pm 1)(b \pm 1) \dots (k \pm 1) \quad (20)$$

Porém, no caso específico de quatro fatores, os cálculos podem ser obtidos a partir das equações 21 a 35:

$$\text{Contratste}_A = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (21)$$

$$\text{Contratste}_B = (a + 1)(b - 1)(c + 1)(d + 1) \quad (22)$$

$$\text{Contratste}_C = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (23)$$

$$\text{Contratste}_D = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (24)$$

$$\text{Contratste}_{AB} = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (25)$$

$$\text{Contratste}_{AC} = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (26)$$

$$\text{Contratste}_{AD} = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (27)$$

$$\text{Contratste}_{BC} = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (28)$$

$$\text{Contratste}_{BD} = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (29)$$

$$\text{Contratste}_{CD} = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (30)$$

$$\text{Contratste}_{ABC} = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (31)$$

$$\text{Contratste}_{ABD} = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (32)$$

$$\text{Contratste}_{ACD} = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (33)$$

$$\text{Contratste}_{BCD} = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (34)$$

$$\text{Contratste}_{ABCD} = (a - 1)(b + 1)(c + 1)(d + 1) \quad (35)$$

Sendo resolvido, como mostra o exemplo do efeito A, na equação 36:

$$\text{Contratste}_A = (1) + a + ab + ac + ad + abc + abd + acd + abcd - b - c - d - bc - bd - cd - bcd \quad (36)$$

Após serem obtidos os contrastes de primeira ordem e dos efeitos das interações de segunda, terceira e quarta ordens, podem então ser calculados os efeitos desses fatores, como mostra a equação 37:

$$\text{Efeito}_{AB\dots K} = \frac{1}{n2^k} (\text{Contraste}_{AB\dots K}) \quad (37)$$

Outras informações que devem ser calculadas para a construção da ANOVA são a soma dos quadrados e a média quadrática, que devem ser calculados para cada efeito e interação de efeitos. A soma dos quadrados permite obter a variabilidade total e a média quadrática é uma estimativa não tendenciosa da variância σ^2 . Sendo assim, a soma dos quadrados (SQ) e a média dos quadrados (MQ) podem ser obtidas utilizando as equações 38 e 39:

$$SQ_{AB\dots K} = \frac{1}{n2^k} (\text{Contraste}_{AB\dots K})^2 \quad (38)$$

$$MQ_{efeito} = \frac{SQ_{efeito}}{\text{Grau de Liberdade}_{efeito}} \quad (39)$$

Com o intuito de avaliar se os testes de hipóteses nulas para os efeitos dos fatores serão verdadeiros é possível utilizar o Teste F através da equação 40 para cada um dos fatores. Dessa maneira, a razão F_0 terá uma distribuição F com grau de liberdade do numerador e do denominador se a hipótese nula for verdadeira e será possível rejeitar essa hipótese nula com um nível de significância α , se $f_0 > f_{\alpha, GL_{efeito}, GL_{erro}}$:

$$F_0 = \frac{MQ_{efeito}}{MQ_{erro}} \quad (40)$$

De posse dos dados gerados pelas equações 20, 37, 38, 39 e 40 é possível gerar a tabela ANOVA e proceder com a avaliação das informações processadas. A Tabela 6 apresenta um resumo de como construir uma tabela ANOVA a partir dos dados obtidos.

Tabela 6: ANOVA para um experimento fatorial com quatro fatores

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F ₀	P Valor
Tratamentos A	SQ_A	$(a - 1)$	$MQ_A = \frac{SQ_A}{GL_A}$	$\frac{MQ_A}{MQ_{erro}}$	$P_{VA} = P(F_{GLA,GLE} > F_0)$
Tratamentos B	SQ_B	$(b - 1)$	$MQ_B = \frac{SQ_B}{GL_B}$	$\frac{MQ_B}{MQ_{erro}}$	$P_{VB} = P(F_{GLB,GLE} > F_0)$
Tratamentos C	SQ_C	$(c - 1)$	$MQ_C = \frac{SQ_C}{GL_C}$	$\frac{MQ_C}{MQ_{erro}}$	$P_{VC} = P(F_{GLC,GLE} > F_0)$
Tratamentos D	SQ_D	$(d - 1)$	$MQ_D = \frac{SQ_D}{GL_D}$	$\frac{MQ_D}{MQ_{erro}}$	$P_{VD} = P(F_{GLD,GLE} > F_0)$
Interação AB	SQ_{AB}	$(a - 1)(b - 1)$	$MQ_{AB} = \frac{SQ_{AB}}{GL_{AB}}$	$\frac{MQ_{AB}}{MQ_{erro}}$	$P_{VAB} = P(F_{GLAB,GLE} > F_0)$
Interação AC	SQ_{AC}	$(a - 1)(c - 1)$	$MQ_{AC} = \frac{SQ_{AC}}{GL_{AC}}$	$\frac{MQ_{AC}}{MQ_{erro}}$	$P_{VAC} = P(F_{GLAC,GLE} > F_0)$
Interação AD	SQ_{AD}	$(a - 1)(d - 1)$	$MQ_{AD} = \frac{SQ_{AD}}{GL_{AD}}$	$\frac{MQ_{AD}}{MQ_{erro}}$	$P_{VAD} = P(F_{GLAD,GLE} > F_0)$
Interação BC	SQ_{BC}	$(b - 1)(c - 1)$	$MQ_{BC} = \frac{SQ_{BC}}{GL_{BC}}$	$\frac{MQ_{BC}}{MQ_{erro}}$	$P_{VBC} = P(F_{GLBC,GLE} > F_0)$
Interação BD	SQ_{BD}	$(b - 1)(d - 1)$	$MQ_{BD} = \frac{SQ_{BD}}{GL_{BD}}$	$\frac{MQ_{BD}}{MQ_{erro}}$	$P_{VBD} = P(F_{GLBD,GLE} > F_0)$
Interação CD	SQ_{CD}	$(c - 1)(d - 1)$	$MQ_{CD} = \frac{SQ_{CD}}{GL_{CD}}$	$\frac{MQ_{CD}}{MQ_{erro}}$	$P_{VCD} = P(F_{GLCD,GLE} > F_0)$
Interação ABC	SQ_{ABC}	$(a - 1)(b - 1)(c - 1)$	$MQ_{ABC} = \frac{SQ_{ABC}}{GL_{ABC}}$	$\frac{MQ_{ABC}}{MQ_{erro}}$	$P_{VABC} = P(F_{GLABC,GLE} > F_0)$
Interação ABD	SQ_{ABD}	$(a - 1)(b - 1)(d - 1)$	$MQ_{ABD} = \frac{SQ_{ABD}}{GL_{ABD}}$	$\frac{MQ_{ABD}}{MQ_{erro}}$	$P_{VABD} = P(F_{GLABD,GLE} > F_0)$
Interação BCD	SQ_{BCD}	$(b - 1)(c - 1)(d - 1)$	$MQ_{BCD} = \frac{SQ_{BCD}}{GL_{BCD}}$	$\frac{MQ_{BCD}}{MQ_{erro}}$	$P_{VBCD} = P(F_{GLBCD,GLE} > F_0)$
Interação ABCD	SQ_{ABCD}	$(a - 1)(b - 1)(c - 1)(d - 1)$	$MQ_{ABCD} = \frac{SQ_{ABCD}}{GL_{ABCD}}$	$\frac{MQ_{ABCD}}{MQ_{erro}}$	$P_{VABCD} = P(F_{GLABCD,GLE} > F_0)$
Erro	SQ_{erro}	$abc(n - 1)$	$MQ_E = \frac{SQ_E}{GL_E}$		
Total	SQ_T	$abcn - 1$			

4. Resultados e discussão

4.1. Resultados de MEV e processamento de imagem

Na Figura 21 a Figura 26 são apresentadas as imagens obtidas para cada uma das duas amostras em cada um dos tempos de tratamento térmico, no qual a Amostra 1 apresenta a composições base da composição 4, sem Ti e com alto potencial de formação de fase G; e a Amostra 2, com Ti e baixo potencial de formação de fase G (como classificadas na Tabela 3 presente na seção 3.1.2).

Na Figura 20 pode-se destacar a diferença observada na presença de carbetos de cromo e de carbetos de nióbio. A Amostra 1, pelo seu maior teor de Nb e pela ausência de Ti, apresenta uma maior quantidade na fração volumétrica de carbetos de Nb. Simultaneamente, a Amostra 2 apresenta uma menor quantidade destes carbetos, sendo portanto associada a uma baixa fração volumétrica de fase G. Além disso, na composição contendo Ti sua influência na morfologia dos carbetos pode ser observada, estando os carbetos nas imagens da Amostra 1 com uma morfologia lamelar e nas imagens da Amostra 2 com uma morfologia de blocos, conforme Andrade, Dewar e Javaheri comentam em seus trabalhos (ANDRADE *et al.*, 2015, DEWAR, 2013b, JAVAHERI *et al.*, 2014). Observa-se também uma microestrutura livre de precipitação secundária, como Shi e Lippold, Torres e Kondrat'ev comentam ocorrer quando não há tempo e temperaturas suficientes (SHI & LIPPOLD, 2008, TORRES, 2011, KONDRAT'EV *et al.*, 2015). Essa observação consolida a ideia de que as amostras sem tratamento térmico estariam no estágio I de envelhecimento apresentado por Queiroz (QUEIROZ, 2017). A ausência da precipitação secundária é observada também na Figura 21, que corresponde ao tratamento térmico de 2 horas.

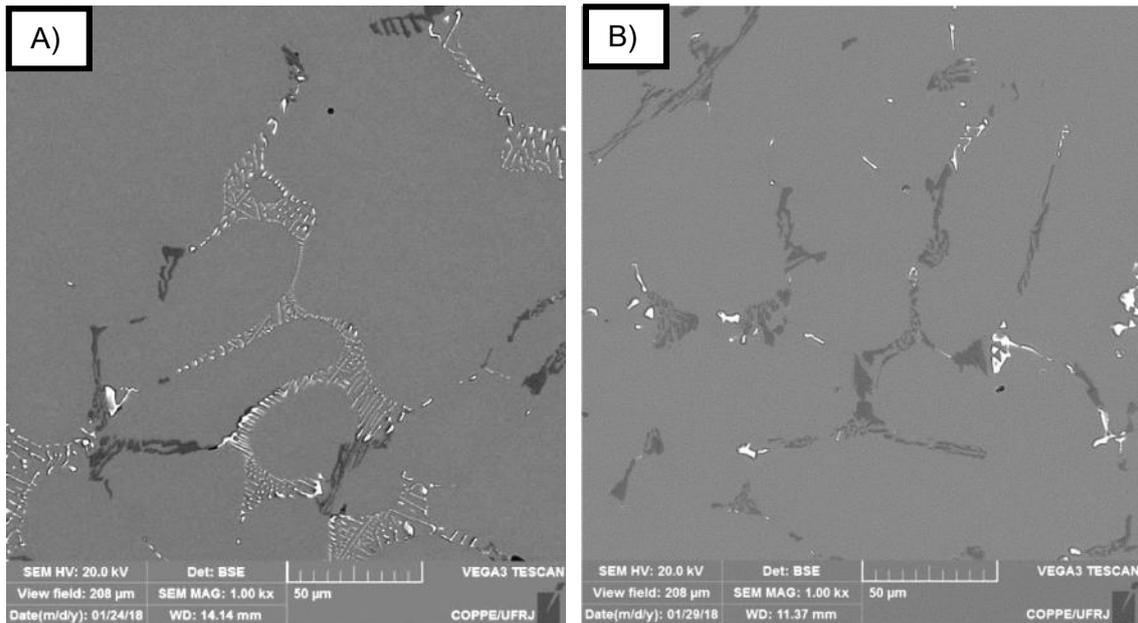


Figura 20: Comparativo entre Amostra 1 (A) e Amostra 2 (B) ambas sem tratamento térmico.

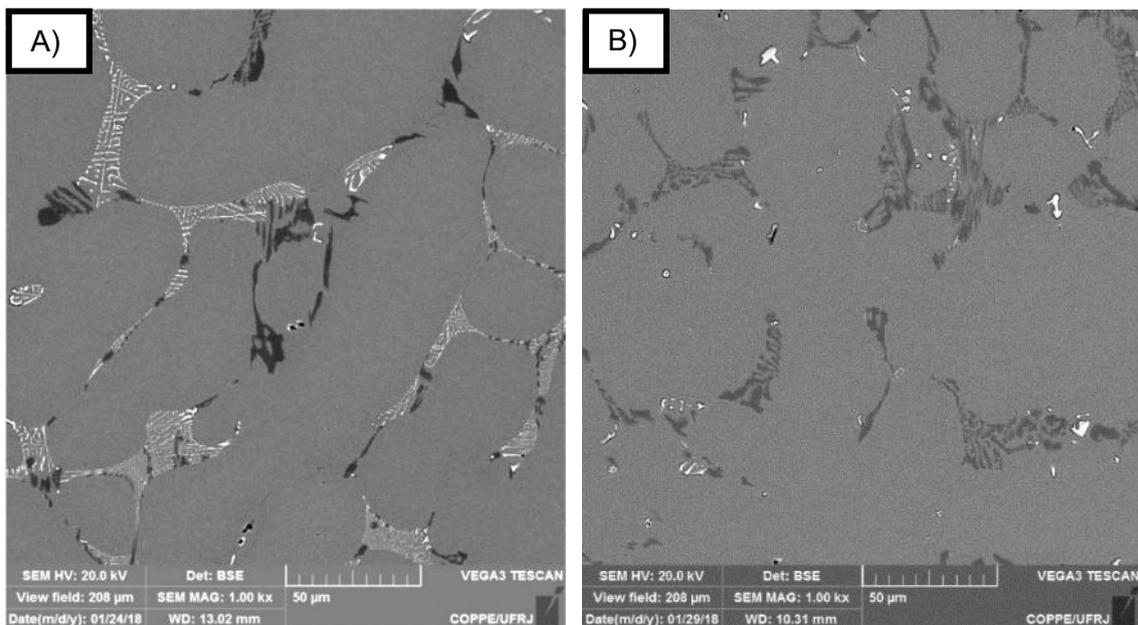


Figura 21: Comparativo entre Amostra 1 (A) e Amostra 2 (B) ambas com tratamento térmico de 2h.

Nas imagens obtidas para os tratamentos térmicos a partir de 25h foi possível observar o surgimento da precipitação secundária no interior da matriz austenítica, mostrando assim a evolução nos estágios de envelhecimento. Além disso, como mostra a Figura 22 (B), na composição contendo Ti a precipitação secundária apresenta uma morfologia acicular. Esse mesmo efeito já havia sido retratado por outros autores (QUEIROZ, 2017, DE ALMEIDA *et al.*, 2003) e mostrado anteriormente na Figura 5 na seção 2.3. No entanto, Queiroz comenta que este efeito está

relacionado à razão Cr/Nb ser baixa. Em seu trabalho, o valor da razão Cr/Nb obtido é da ordem de 20 na composição sem Ti. Porém, nos valores obtidos para a Amostra 2 a razão é de 33,875 e para a Amostra 1 esta razão é de 33. A precipitação secundária acicular pode ser observada também na Amostra 1 após 50h (QUEIROZ, 2017).

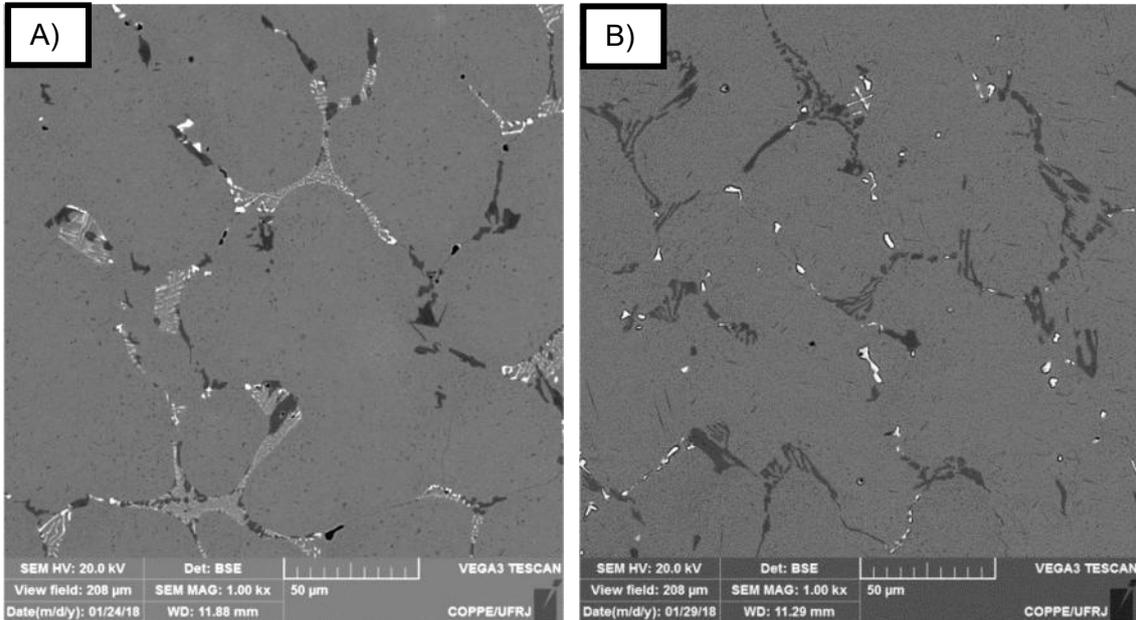


Figura 22: Comparativo entre Amostra 1 (A) e Amostra 2 (B) ambas com tratamento térmico de 25h apresentando o surgimento da precipitação secundária.

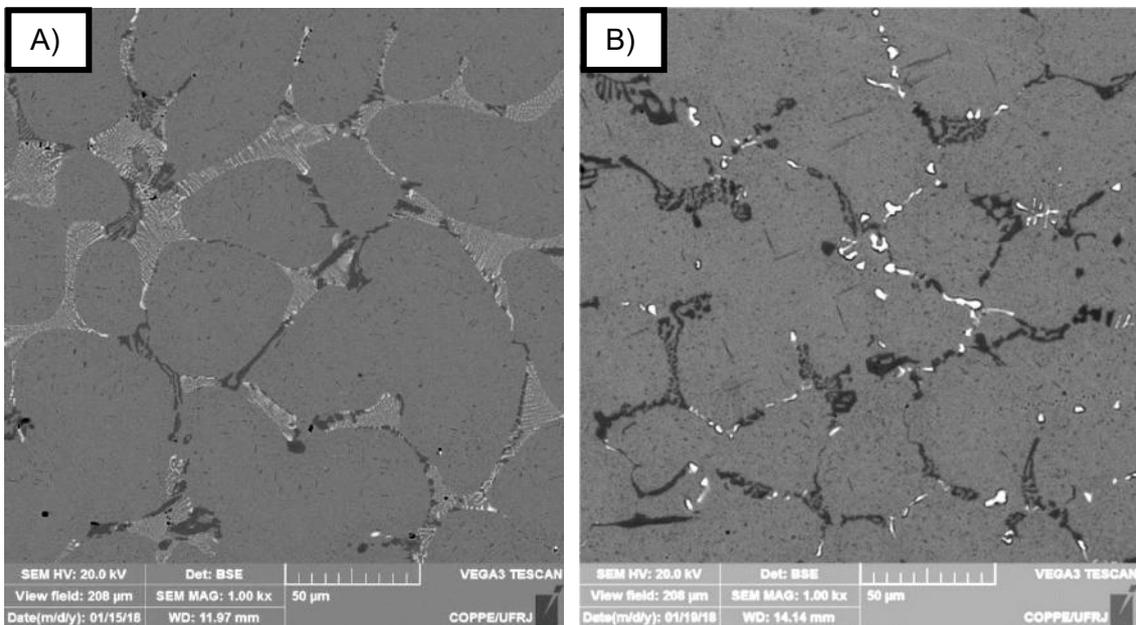


Figura 23: Comparativo entre Amostra 1 (A) e Amostra 2 (B) ambas com tratamento térmico de 50h com a presença de precipitação secundária.

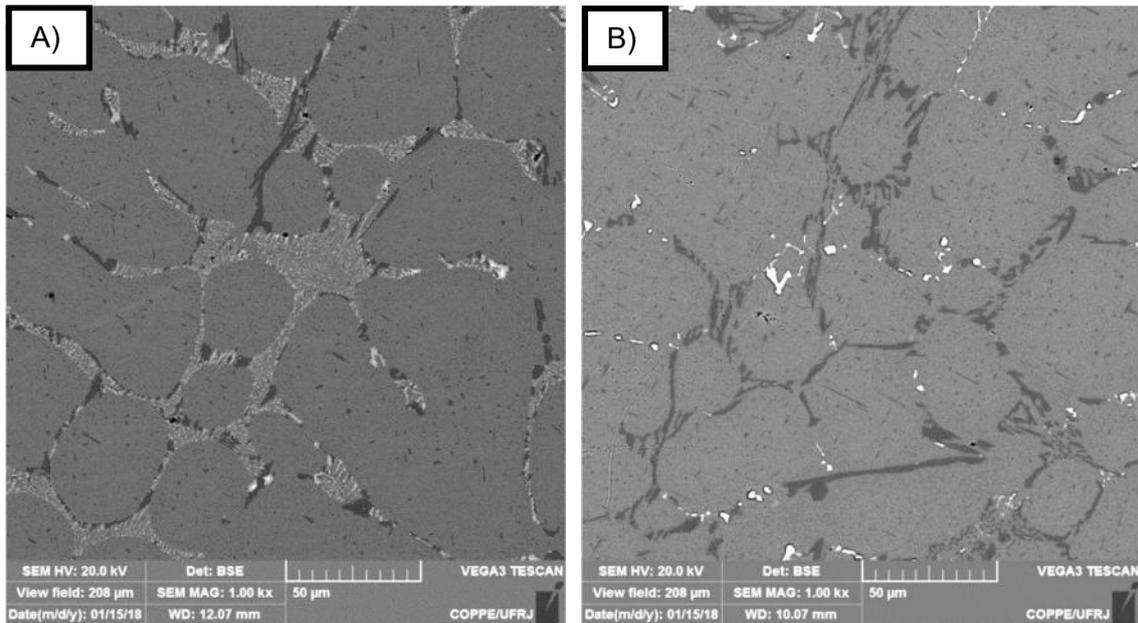


Figura 24: Comparativo entre Amostra 1 (A) e Amostra 2 (B) ambas com tratamento térmico de 250h com a presença de precipitação secundária.

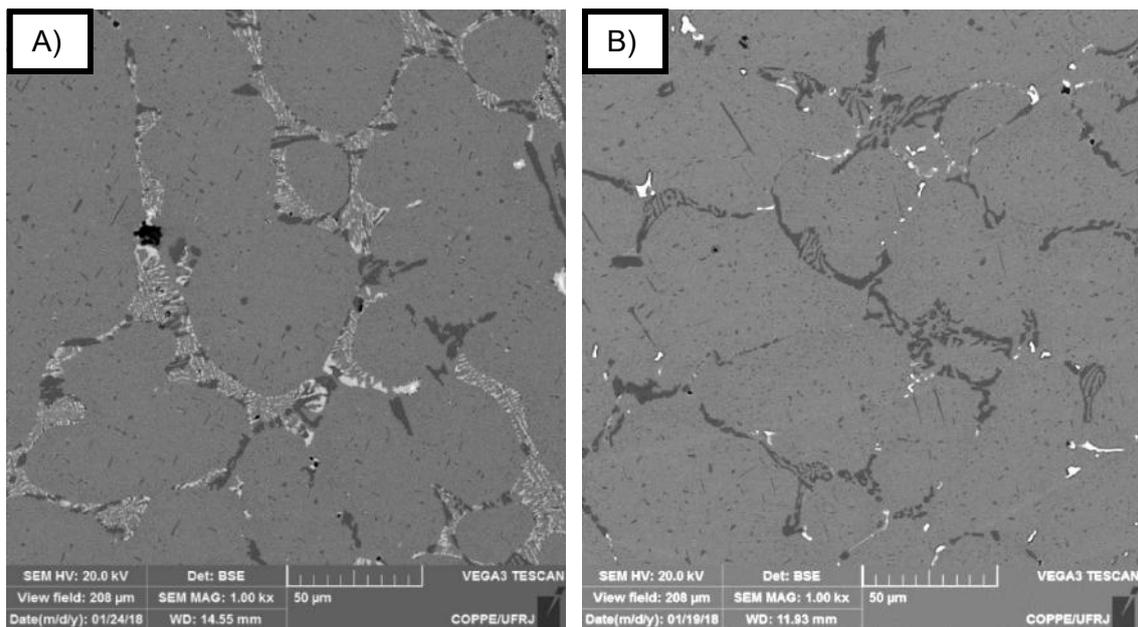


Figura 25: Comparativo entre Amostra 1 (A) e Amostra 2 (B) ambas com tratamento térmico de 500h com a presença de precipitação secundária.

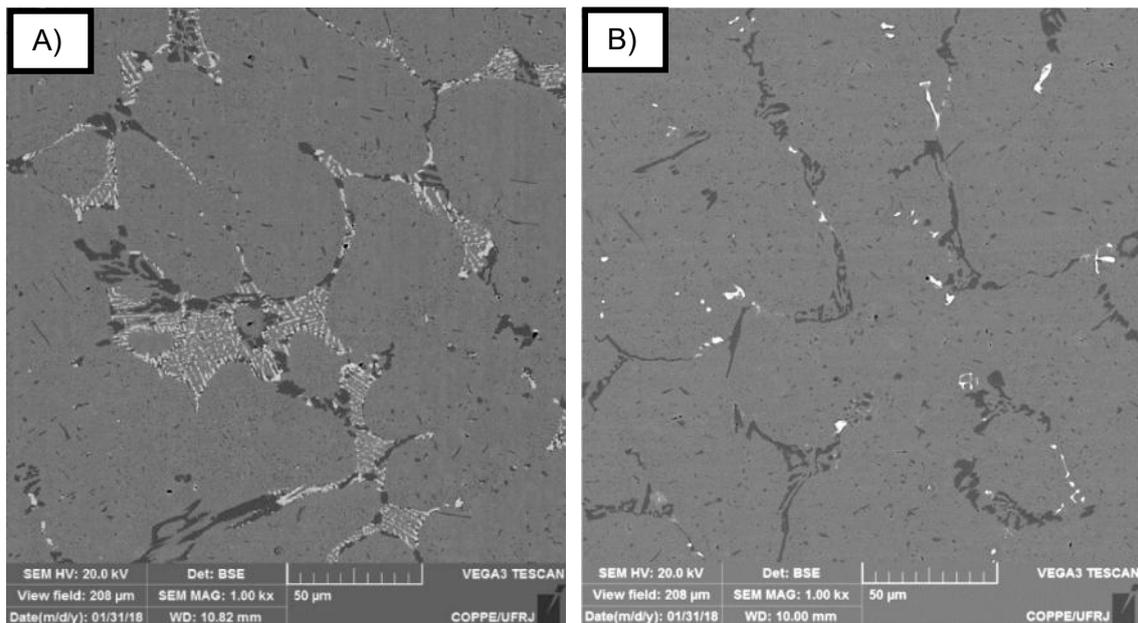


Figura 26: Comparativo entre Amostra 1 (A) e Amostra 2 (B) ambas com tratamento térmico de 1000h com a presença de precipitação secundária.

Em seu trabalho, Guo (GUO et al., 2017b) comenta sobre os mecanismos de formação da fase G se dando pela difusão de elementos como Ni e Si para os carbeto ricos em Nb, nos quais a formação da fase G se iniciaria da parte externa para a mais interna e, com a expulsão de C, haveria a formação de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ no entorno desta fase, conforme mostrado na Figura 10. Este mecanismo foi observado para a Amostra 1 com 25h de tratamento e para a Amostra 2 com 500h, como apresentam as setas na Figura 27, mostrando assim o maior potencial de formação da fase G na Amostra 1 e a estabilidade dos carbeto de MC dada pela presença do Ti.

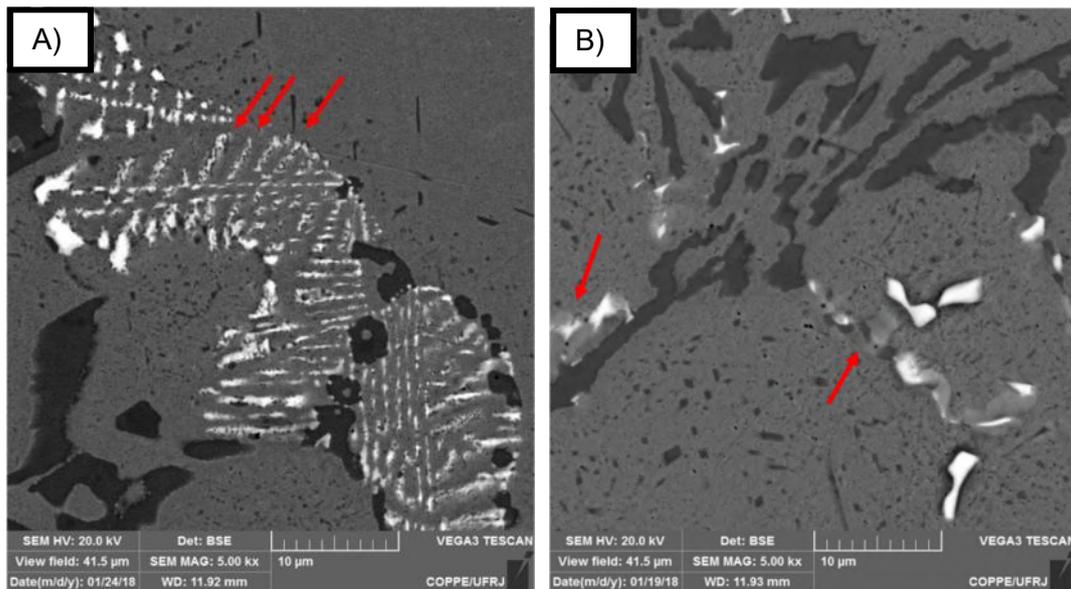


Figura 27: Formação de fase G da parte externa para a parte interna de carbetos MC sendo decorada de carbetos $M_{23}C_6$ ao seu redor, imagens com 5000X de aumento nominal. A) Amostra 1 com 25h de tratamento térmico e B) Amostra 2 com 500h de tratamento térmico.

Utilizando o programa ImageJ foi realizado o processamento das cinco imagens obtidas para cada um dos sete tratamentos térmicos, conforme comentado na seção 3.2.2. Da Figura 28 até a Figura 31 são apresentados os resultados do percentual de área de cada uma das fases, dos carbetos primário e secundários ricos em Cr, dos carbetos ricos primários e secundários em Nb, e da fase G.

Na Figura 28 é apresentado o gráfico relacionado ao percentual de área dos carbetos primários ricos em Cr. Neste gráfico é possível observar a formação de um patamar para a Amostra 1 para tempos da ordem de 100h, e outro para a Amostra 2 cujo tempo é da ordem de 250h. Além disso, não se observa uma diferença marcante o percentual de área do patamar das duas composições, sendo ambos da ordem de 4,5 a 5% em área. Com relação aos carbetos primários ricos em nióbio, apresentados na Figura 29, é pertinente destacar que estes inicialmente representam um percentual da ordem de 1,5% pra a Amostra 1, com alto G, e próximo de 1% para a Amostra 2, com baixo G. Observa-se também uma rápida redução na presença destes carbetos, e em tempos de tratamento da ordem de 50h estes já quase não se apresentam pela sua transformação de Nbc em fase G.

Comparando a redução dos carbetos de nióbio com a formação da fase G apresentada na Figura 30, é possível observar que esta alcança a porcentagem na ordem de 2% para a Amostra 1, com alto G, em aproximadamente 125 horas de tratamento térmico, apresentando assim um descompasso com a dissolução dos

carbeto de nióbio. É possível explicar este descompasso considerando que a dissolução dos carbeto de nióbio só depende da saída do carbono, enquanto a formação da fase G depende da difusão de Si e Ni para as regiões enriquecidas de Nb, como Guo comenta em sua pesquisa (GUO *et al.*, 2017b). Este fato explica também o maior percentual em área ocupado pela fase G, chegando a 3% para a Amostra 1, com alto G. Em relação à Amostra 2, com baixo G, é possível observar o efeito inibidor do Ti uma vez que a formação da fase G não acompanha a dissolução dos carbeto de nióbio com o seu percentual, ficando então aquém do teor de carbeto de nióbio primários. Este efeito inibidor já foi observado anteriormente por outros autores da literatura pertinente (ANDRADE *et al.*, 2015, DEWAR, 2013b, JAVAHERI *et al.*, 2014).

Com relação à precipitação secundária, na Figura 31 podemos observar que a precipitação de cromo para ambas as composições apresenta um crescimento semelhante até 250h, onde então ocorre a formação de um aparente patamar.

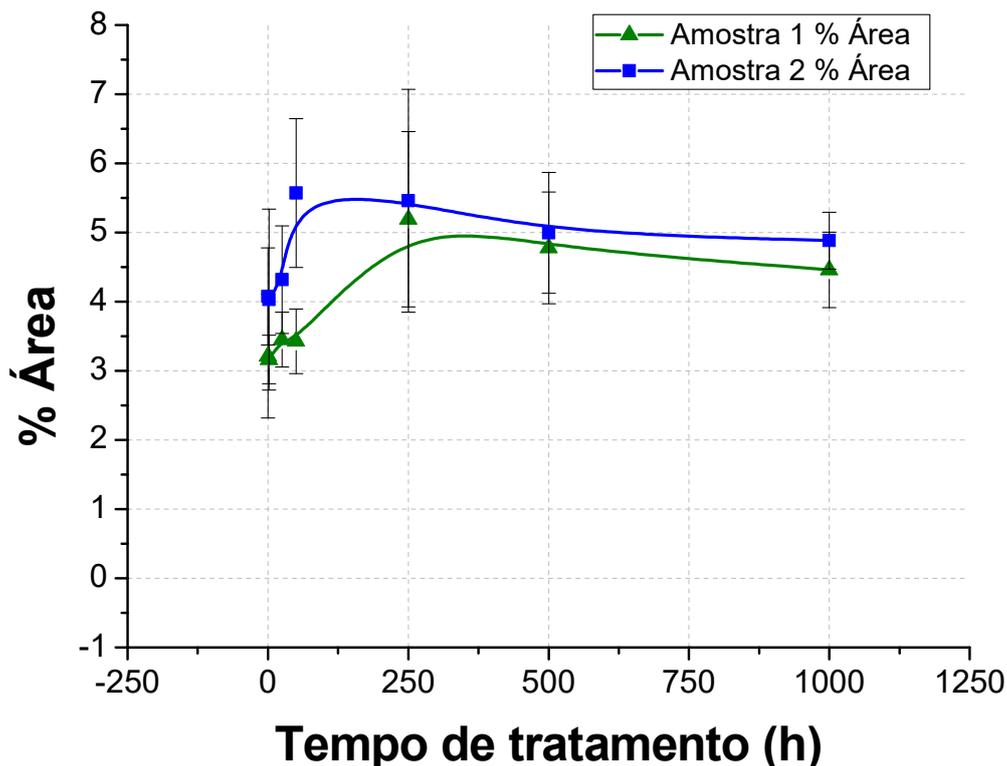


Figura 28: Percentual de área dos carbeto primários ricos em cromo para todos os tratamentos térmicos. Amostra 1 (Alto G) e Amostra 2 (baixo G).

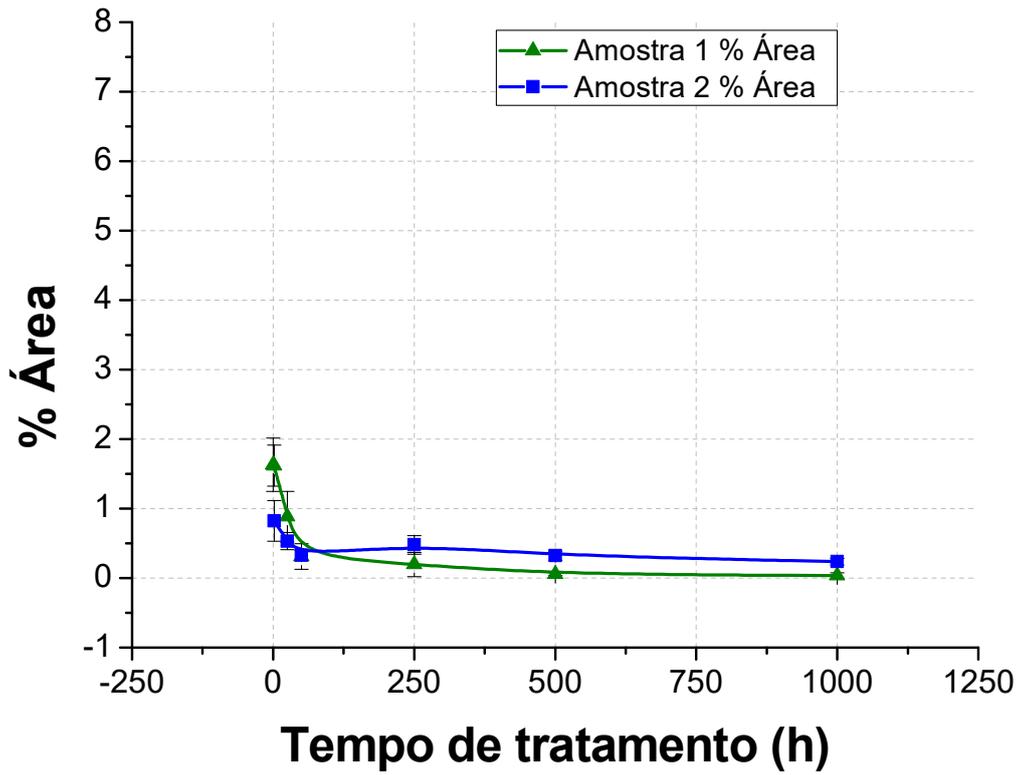


Figura 29: Percentual de área dos carbetos primários ricos em nióbio para todos os tratamentos térmicos. Amostra 1 (Alto G) e Amostra 2 (baixo G).

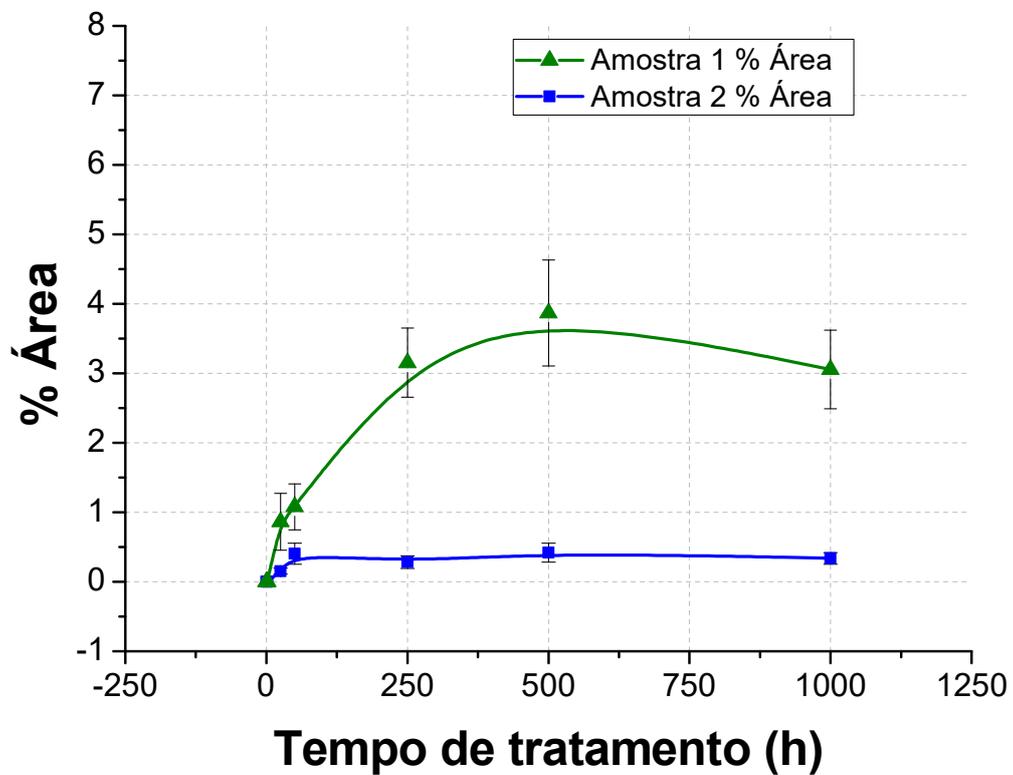


Figura 30: Percentual de área da fase G para todos os tratamentos térmicos. Amostra 1 (Alto G) e Amostra 2 (baixo G).

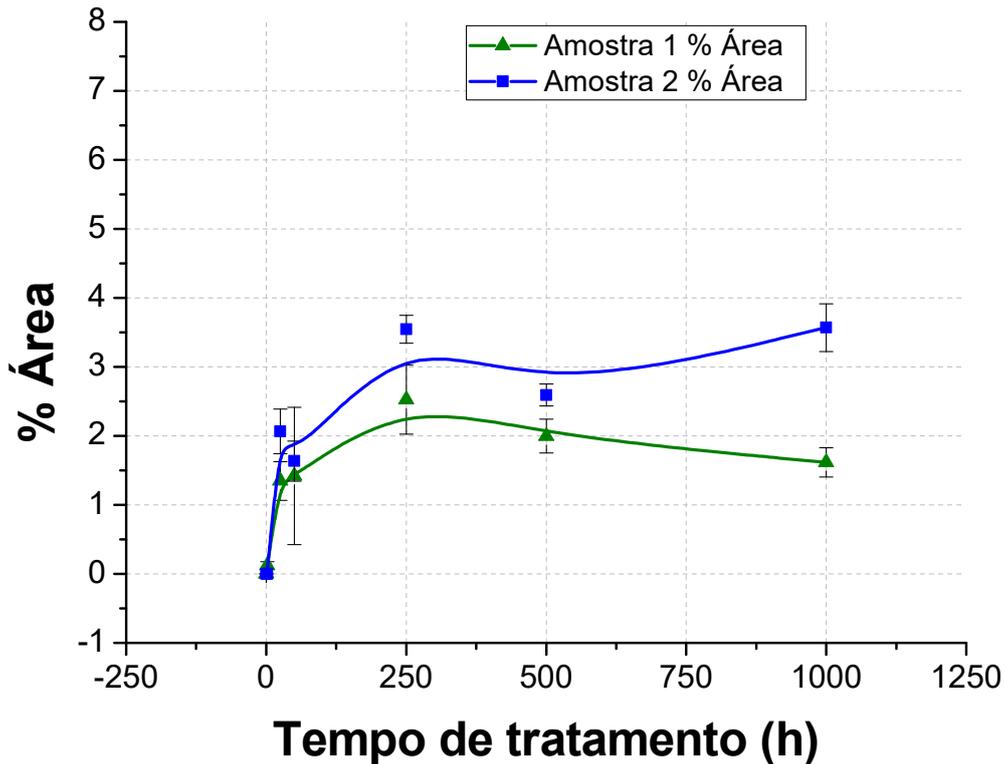


Figura 31: Percentual de área dos carbetos secundários ricos em cromo para todos os tratamentos térmicos. Amostra 1 (Alto G) e Amostra 2 (baixo G).

Foram obtidas imagens de duas amostras nas quais foi aplicado o ataque profundo para a quantificação da região interdendrítica através do percentual de área. A primeira imagem, Figura 32 (A), é referente à Amostra 1, onde a composição apresenta alto potencial de formação de fase G e a segunda, Figura 32 (B), é referente à Amostra 2, na qual a composição apresenta baixo potencial de formação de fase G. Sendo assim, a quantificação desta região, como mostra a Tabela 7 abaixo, pode ser comparada com os resultados obtidos nos diagramas de Scheil que serão apresentados na seção 4.2. Nos diagramas de Scheil pode ser obtida a fração mássica de sólido, e tomando este dado antes da formação de quaisquer carbetos obtém-se a fração mássica da matriz austenítica.

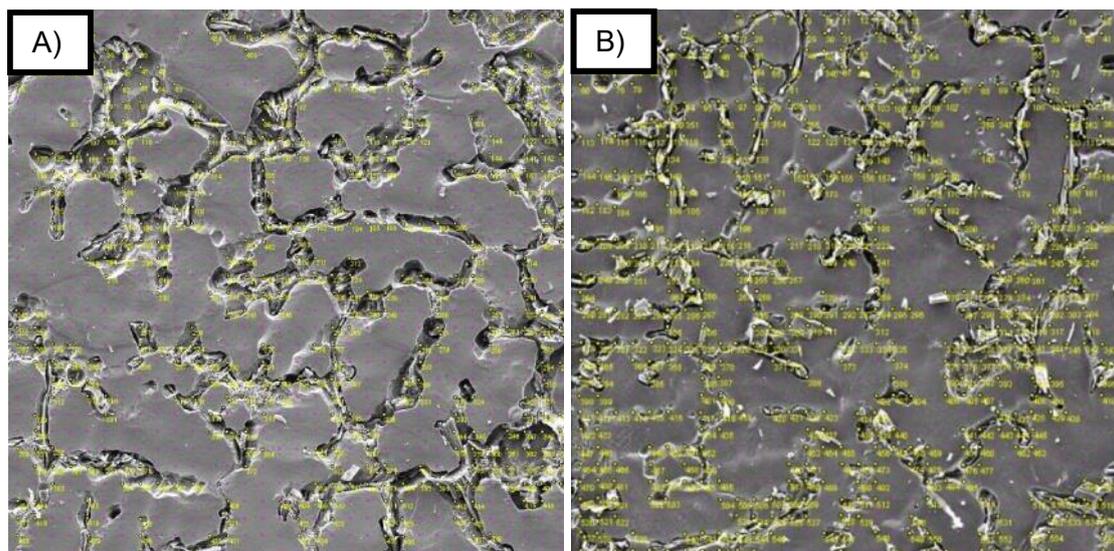


Figura 32: Análise por pontos de amostra com ataque profundo de 5 minutos. A) Amostra 1 com alto G e sem Ti e B) Amostra 2 com baixo G e com Ti.

Tabela 7: Comparativo dos dados relativos ao percentual de área da matriz

Composição	Fase	% em área	Fração mássica de sólido
Amostra 1 (alto G)	Matriz	51,65	38,75
Amostra 2 (baixo G)	Matriz	57,27	49,55

Os resultados para a Amostra 2 se mostraram maiores para as duas formas de análise e mesma ordem de grandeza, apesar da discrepância entre os resultados para os diferentes métodos. Deve-se considerar que a Amostra 1, com alto G, esteve em serviço por mais de 160.000h sob temperaturas da ordem de 600°C e a Amostra 2, com baixo G, era recém-fabricada não tendo, portanto, sido submetida às condições de serviço. Ainda que a temperatura de 600°C não seja suficiente para promover mudanças efetivas na microestrutura, como Queiroz e Nascimento comentam em seus trabalhos (QUEIROZ, 2017, NASCIMENTO, 2016), tal temperatura associada ao longo tempo pode ter promovido a difusão de elementos na matriz austenítica reduzindo, assim, a região empobrecida de elementos próxima aos carbeto e efetivamente atacada pelo reagente.

Na Figura 33 (A) são apresentados os locais onde foram obtidos os espectros de EDS na Amostra 1 com 500h de tratamento térmico. Além da matriz (Figura 33 (B)) com seu espectro apresentando picos de Fe, Cr, e Ni, foram identificados os carbeto de cromo onde o espectro apresenta picos de Cr e C, carbeto de nióbio onde os picos apresentam a presença do Nb e C e a fase G onde o espectro apresenta picos de Ni, Si e Nb, Figura 33 (C), Figura 33 (D) e (E). Os espectros de EDS corroboram as

suposições feitas inicialmente sobre a composição das fases e observa-se a formação da fase G ocorrendo da parte externa para o interior do carbeto de nióbio, conforme comentado anteriormente e também observado por outros autores (GUO *et al.*, 2017a, NASCIMENTO, 2016, QUEIROZ, 2017). Esses espectros foram comparados a outros presentes na bibliografia pertinente de forma a ser possível fazer tais afirmações (BUCHANAN & KRAL, 2012, BARBOSA, 2013, QUEIROZ, 2017).

A mesma análise foi realizada na Amostra 2. A Figura 34 (A) apresenta as regiões onde os espectros de EDS pontuais foram obtidos. Observa-se o espectro associado à matriz na Figura 34 (B). Esse espectro é muito semelhante ao espectro da Amostra 1, após é apresentado o espectro associado ao carbeto de cromo, Figura 34 (C), que assim como o espectro da Amostra 1 apresenta o pico de Cr. O espectro do carbeto de nióbio, Figura 34 (D), da Amostra 2 apresenta a presença do Ti. Por fim, o espectro da fase G, Figura 34 (E), que devido ao seu pequeno tamanho e proximidade de carbetos de Cr apresenta a presença deste elemento. A presença de Ti associado ao carbeto de nióbio está coerente com o comportamento observado nas análises computacionais que serão mostradas na sessão 4.3. Novamente foi realizada a comparação dos espectros obtidos com a literatura para a definição das fases observadas (BUCHANAN & KRAL, 2012, BARBOSA, 2013, QUEIROZ, 2017, DEWAR *et al.*, 2014), e observou a coerência dos espectros obtidos com os presentes na literatura.

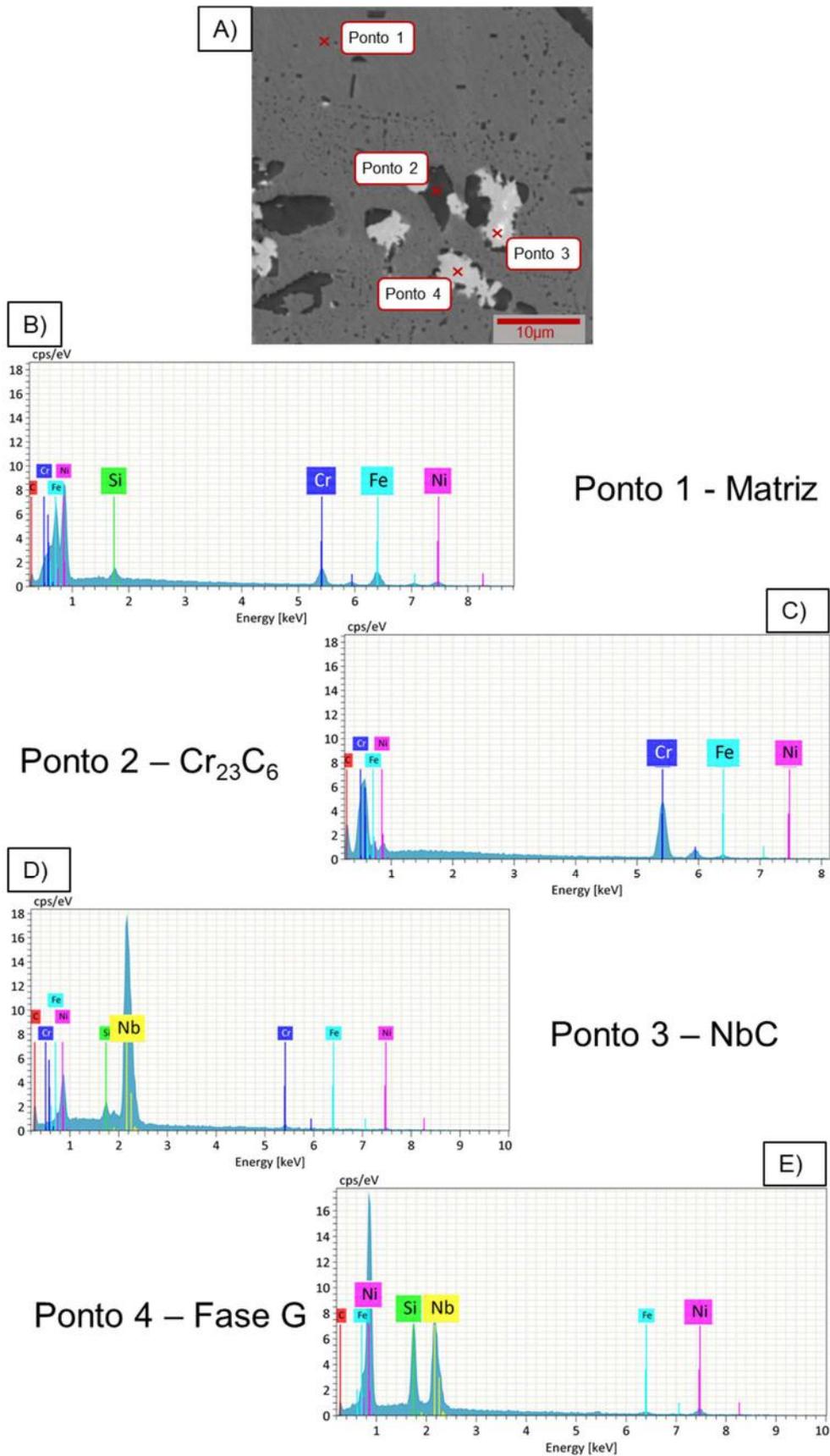


Figura 33: A) regiões de obtenção dos espectros pontuais de EDS da Amostra 1 com 500h de tratamento térmico. B), C), D), E) e F) espectros de EDS mostrando a presença da matriz, dos carbetos de cromo e de nióbio e fase G.

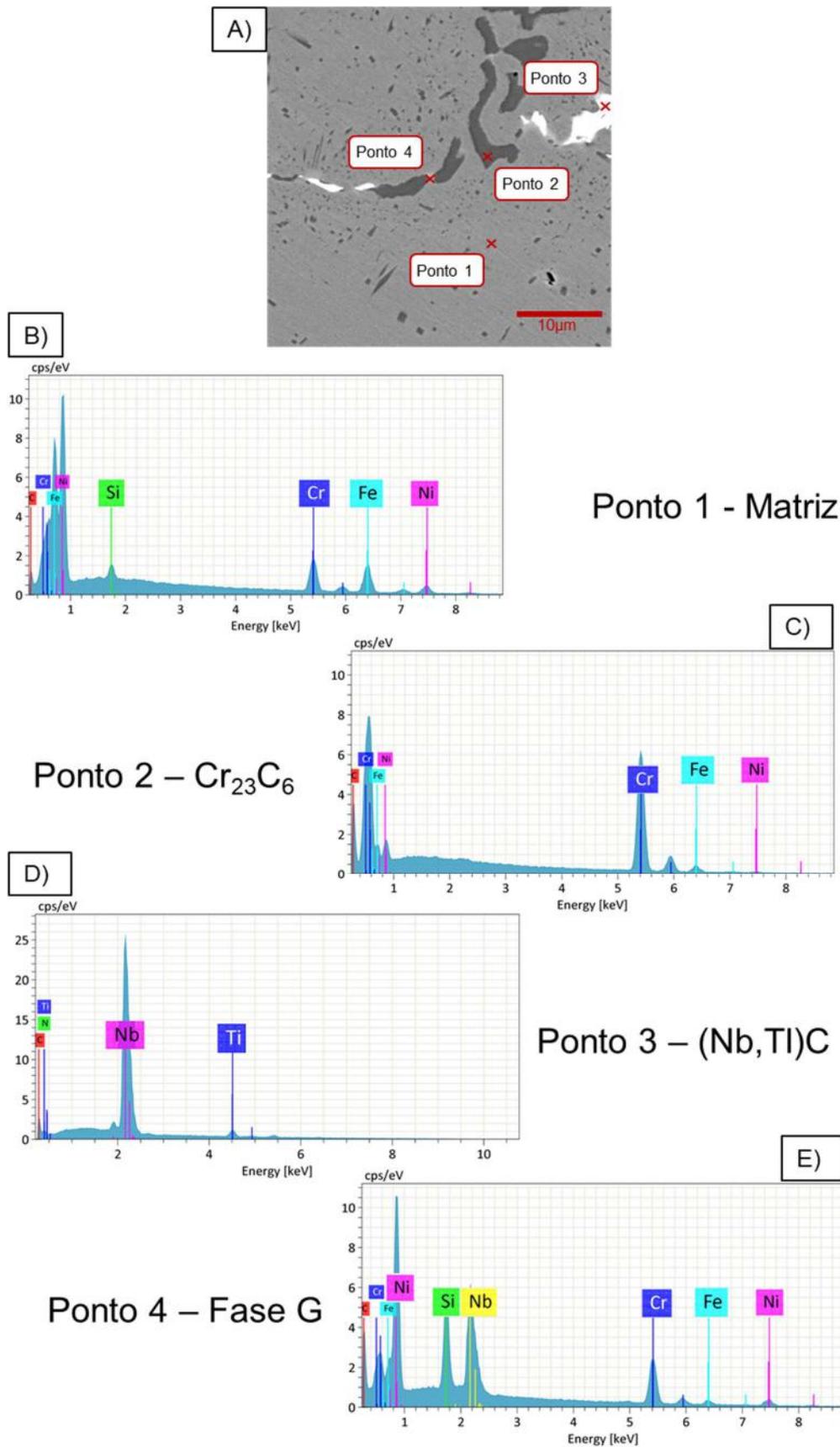


Figura 34: A) regiões de obtenção dos espectros pontuais de EDS da Amostra 2 com 500h de tratamento térmico. B), C), D), E) e F) espectros de EDS mostrando a presença da matriz, dos carbetos de cromo e de nióbio titânio e fase G.

Além da caracterização das fases utilizando o EDS pontual, foram realizadas análises lineares visando obter a variação no teor dos elementos próximos dos precipitados de Cr e de Nb. No trabalho realizado por Abbasi et al, foi observada a formação de uma região, no entorno dos precipitados primários, no qual ocorre uma concentração no teor de Si devido à formação da precipitação primária, utilizando a análise de EDS por mapas (ABBASI *et al.*, 2019). Na Figura 35, Figura 36, Figura 37 e Figura 38 são apresentado os EDS em linha da Amostra 1 e Amostra 2 atravessando carbetos de Nb e de Cr. Na Figura 35(B), Figura 36(B), Figura 37(B) e Figura 38(B) observa-se um aumento no teor de Si no entorno dos precipitados, conforme mostram as linhas de tendências associadas a cada uma das regiões. Os resultados são coerentes com os observados por Abbasi et al (ABBASI *et al.*, 2019).

No trabalho de Roussel et al é avaliada a formação da precipitação secundária (ROUSSEL *et al.*, 2018). Em seu trabalho, esta formação ocorre no entorno dos precipitados primários devido ao enriquecimento em carbono por conta da transformação dos carbetos M_7C_3 em $M_{23}C_6$, também é observada uma redução no teor de Cr no entorno dos precipitados primários a distancias da ordem de 1 μm . Aqui, esse efeito é observado no entorno dos precipitados primários de cromo. Porem observa-se o enriquecimento de cromo, para distâncias maiores, no entorno da precipitação primária, mostrado na Figura 35(C), Figura 36(C), Figura 37(C) e Figura 38(C) evidenciado pelas linhas de tendência, o que contrasta com o empobrecimento observado por Roussel et al. Em seguida, no trabalho de Roussel a dimensão da região na qual ocorre essa formação de precipitados secundários é da ordem de 5 a 10 μm . Comparando a dimensão da região observada por Roussel com a dimensão da região no qual ocorreu o maior ataque quando realizado o ataque profundo, foi observada a mesma ordem de grandeza. Foi também, observado um empobrecimento de Fe no entorno dos precipitados primários evidenciados na Figura 35(D), Figura 36(D), Figura 37(D) e Figura 38(D). Para outros elementos como C, Nb, Ni e Ti não se observou aumento ou redução no entorno do significativa na fronteira destes com a matriz.

A dimensão da região na qual ocorre uma variação no teor de Si, Cr e Fe é de aproximadamente 20 μm incluindo o precipitado para os carbetos da Amostra 1 e Amostra 2. Avaliando as imagens de ataques profundos apresentadas anteriormente foi possível obter a dimensão da região interdendrítica, como mostrado na Figura 39 e resumido na Tabela 8. Este fato evidencia que a ocorrência da segregação de elementos na formação da matriz austenítica promove o enriquecimento e formação de uma região de aproximadamente 10 μm para cada lado do precipitado com uma

composição diferente da composição inicial da liga, provando assim a necessidade da utilização de métodos que considerem essa segregação nos cálculos termodinâmicos computacionais.

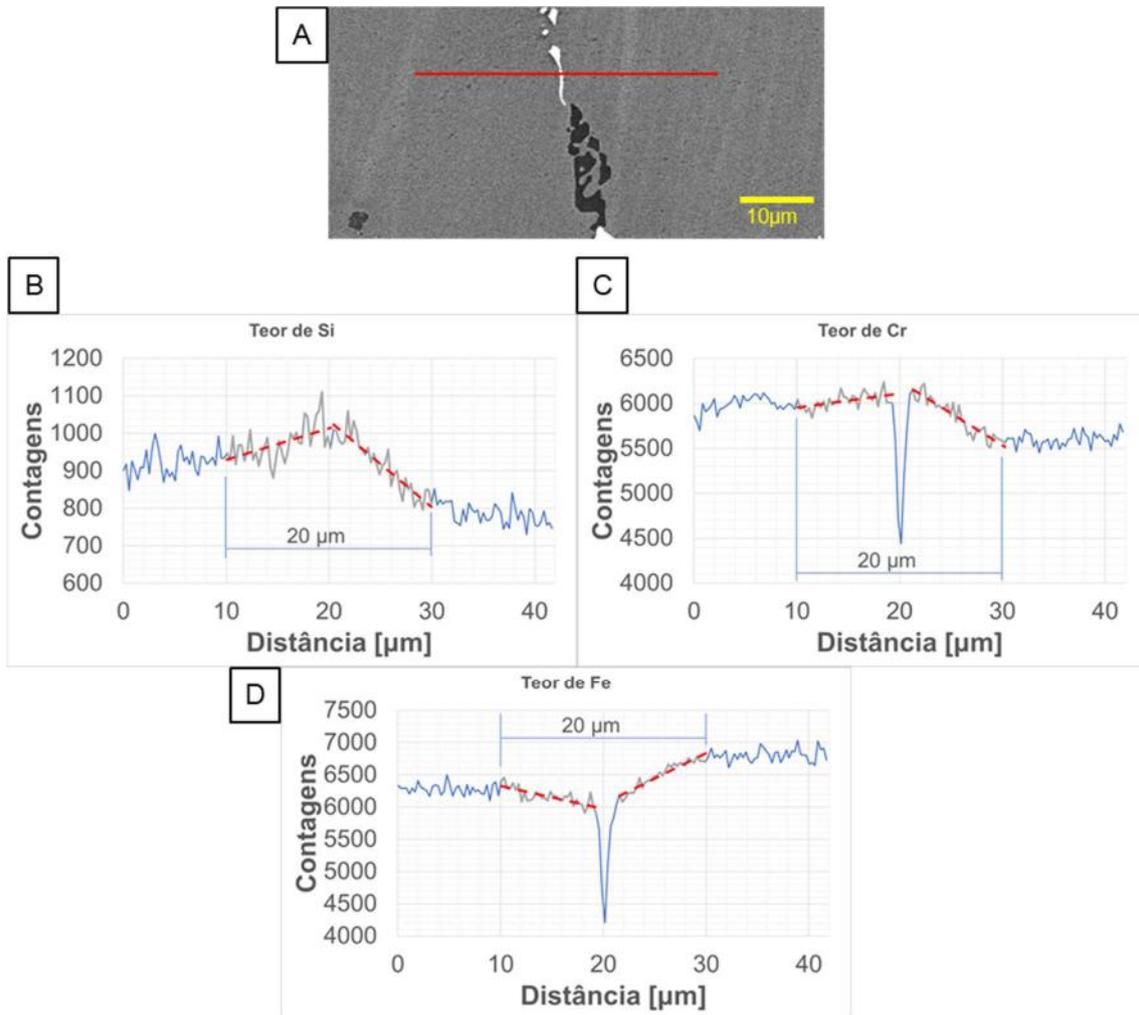


Figura 35: A) mostrando as regiões onde foi realizado o EDS em linha para o carbeto de nióbio da Amostra 1 com 0h de tratamento térmico. B), C) e D) mostrando resultado do EDS em linha para o Si, Cr e Fe apresentando aumento no teor de Si e Cr além de uma redução na quantidade de Fe nas regiões próximas dos precipitados primários.

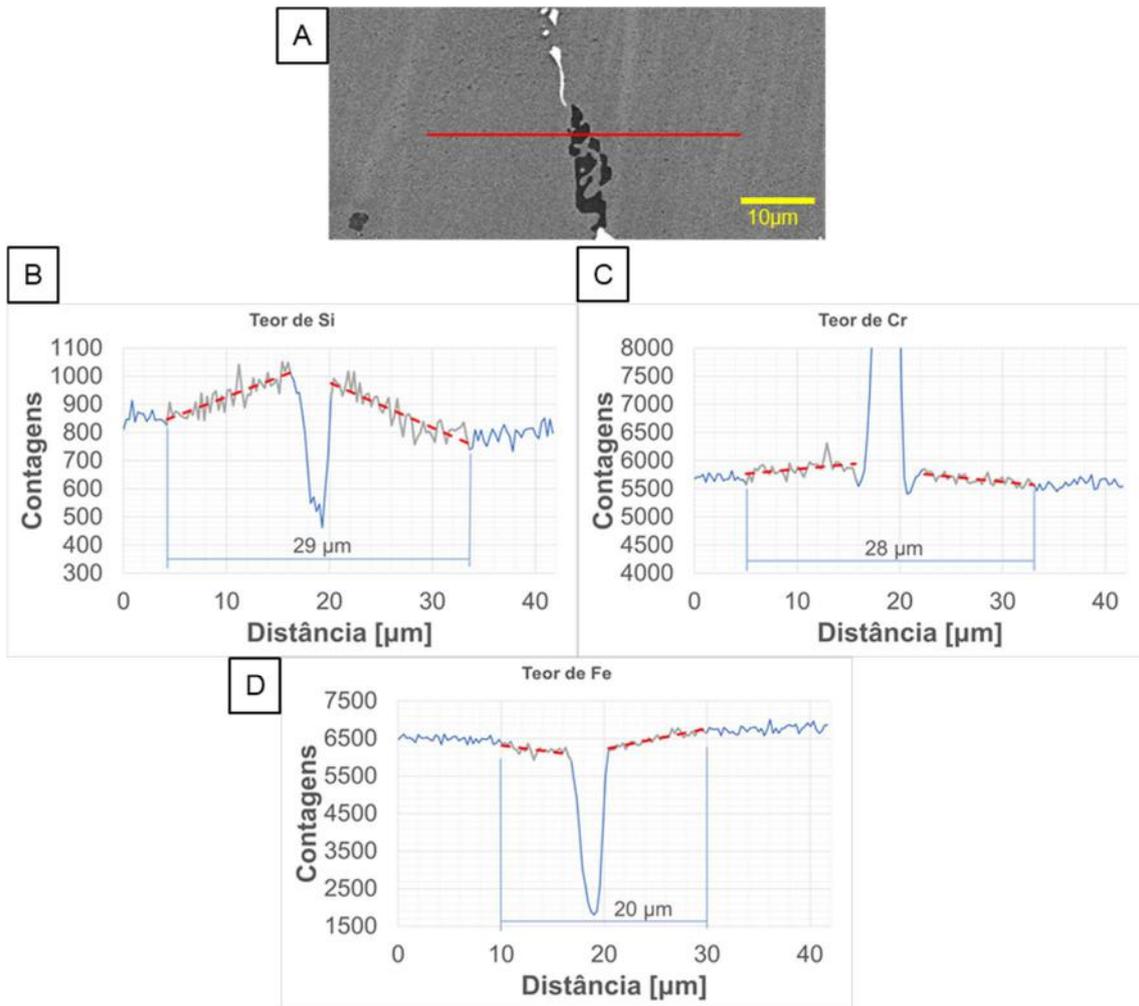


Figura 36: A) mostrando as regiões onde foi realizado o EDS em linha para o carbeto de cromo da Amostra 1 com 0h de tratamento térmico. B), C) e D) mostrando resultado do EDS em linha para o Si, Cr e Fe apresentando aumento no teor de Si e Cr além de uma redução na quantidade de Fe nas regiões próximas dos precipitados primários.

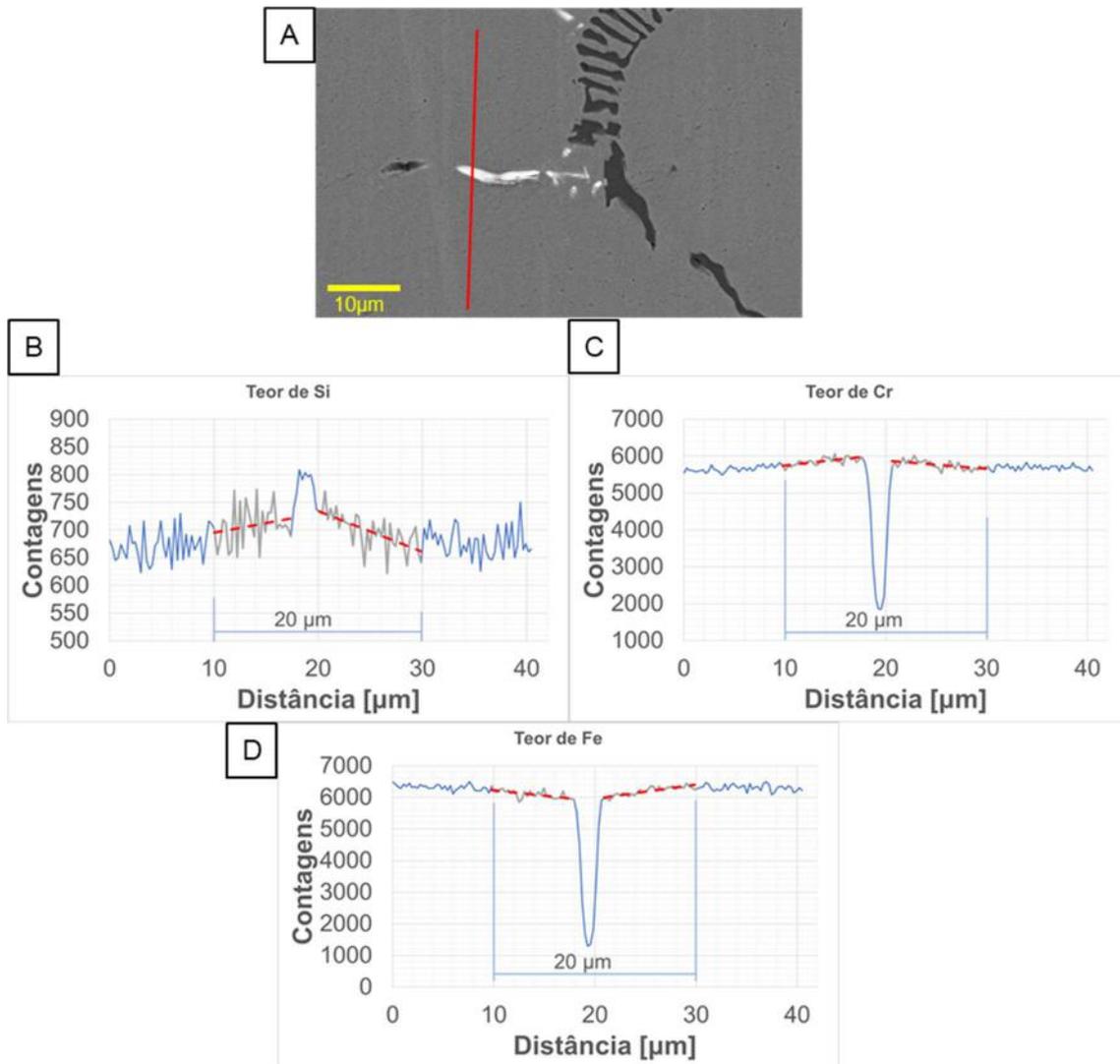


Figura 37: A) mostrando as regiões onde foi realizado o EDS em linha para o carbeto de nióbio da Amostra 2 com 0h de tratamento térmico. B), C) e D) mostrando resultado do EDS em linha para o Si, Cr e Fe apresentando aumento no teor de Si e Cr além de uma redução na quantidade de Fe nas regiões próximas dos precipitados primários.

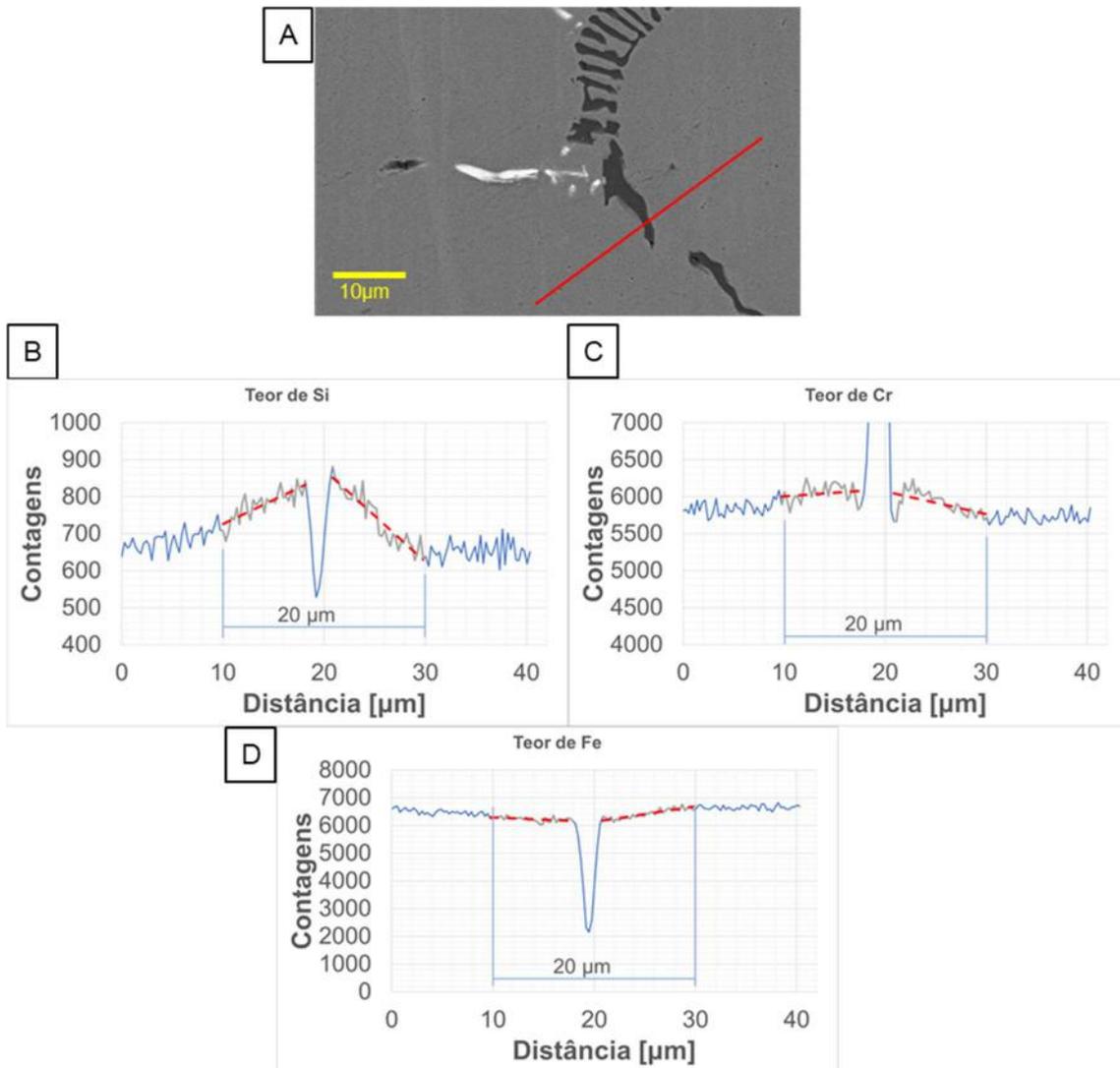


Figura 38: A) mostrando as regiões onde foi realizado o EDS em linha para o carbeto de cromo da Amostra 2 com 0h de tratamento térmico. B), C) e D) mostrando resultado do EDS em linha para o Si, Cr e Fe apresentando aumento no teor de Si e Cr além de uma redução na quantidade de Fe nas regiões próximas dos precipitados primários.

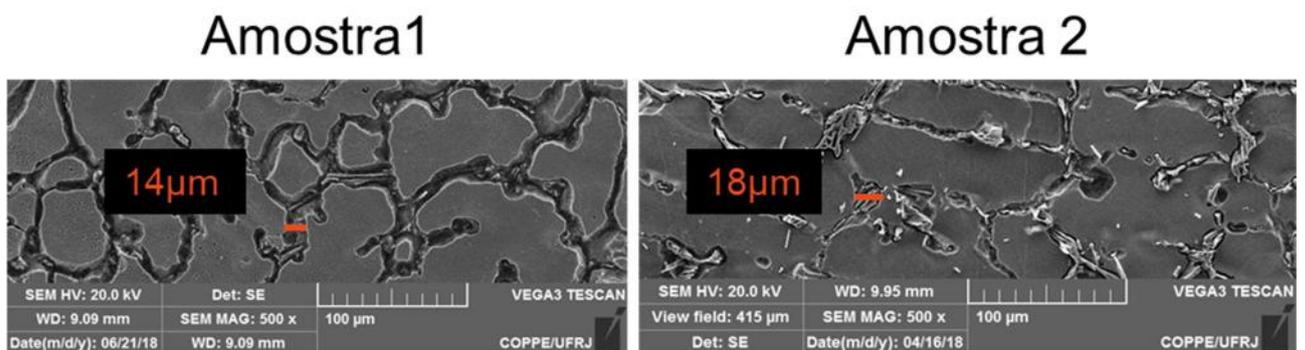


Figura 39: Dimensão da região de no qual ocorreu ataque preferencial nas amostras submetidas a ataque profundo.

Tabela 8: Valores médios da região interdendrítica.

Amostra	Média da dimensão da região interdendrítica [μm]	Desvio padrão
Amostra 1 (alto G)	14,7	7,8
Amostra 2 (baixo G)	16,3	5,6

Outra forma de se adquirir informações da composição das fases é por meio da geração de mapas de composição que apresentem a dispersão dos elementos químicos em uma área especificada, e este tipo análise é apresentado por diversos autores (DEWAR, 2013a, SHI, 2006a, JAVAHERI *et al.*, 2014, SHI & LIPPOLD, 2008, GUO *et al.*, 2017b, YAN *et al.*, 2016). No presente trabalho, os mapas foram gerados para a Amostra 1 e Amostra 2 com os tempos de 0h e 500h de tratamento térmico, como comentado anteriormente. Nos mapas aqui presentes, as regiões onde há uma maior concentração dos elementos são destacadas com cores, definindo assim as fases ricas em algum elemento específico como, por exemplo, Cr nos carbeto Cr_{23}C_6 , Nb nos carbeto NbC ou Si, e Ni na fase G.

Inicialmente é apresentada na Figura 40 o mapa da Amostra 1 sem tratamento térmico. Nele é possível constatar a segregação do nióbio e do cromo nos seus respectivos carbeto primários, e a ausência de silício e de níquel nos carbeto de cromo. É possível também observar um enriquecimento de Si no entorno dos precipitados e um empobrecimento de Fe nessa mesma região como foi observado anteriormente nos EDS em linha.

Na Figura 41: Mapa de dispersão de elementos da Amostra 2 sem tratamento térmico mostrando região de segregação do C, Cr, Nb e Ti associadas aos respectivos carbeto. Nos mapas, tem-se: em verde a concentração de carbono, em roxo de Ni, em laranja de Cr, em rosa de Nb, em amarelo de Si, em ciano de Ti e em azul de Fe. Figura 41 são apresentadas a região e os mapas de dispersão associados à Amostra 2 sem tratamento térmico. É importante notar a presença do silício por toda amostra, em especial no entorno dos precipitados primários, como mostrado pelos EDS em linha. Pode-se também observar na Figura 41 a presença de pequenas segregações de titânio próximas às segregações de nióbio. Adicionalmente, é observável que o carbono se encontra presente e levemente concentrado tanto em regiões associadas ao nióbio como em regiões com a presença de cromo, caracterizando assim os carbeto de nióbio/titânio e os carbeto de cromo.

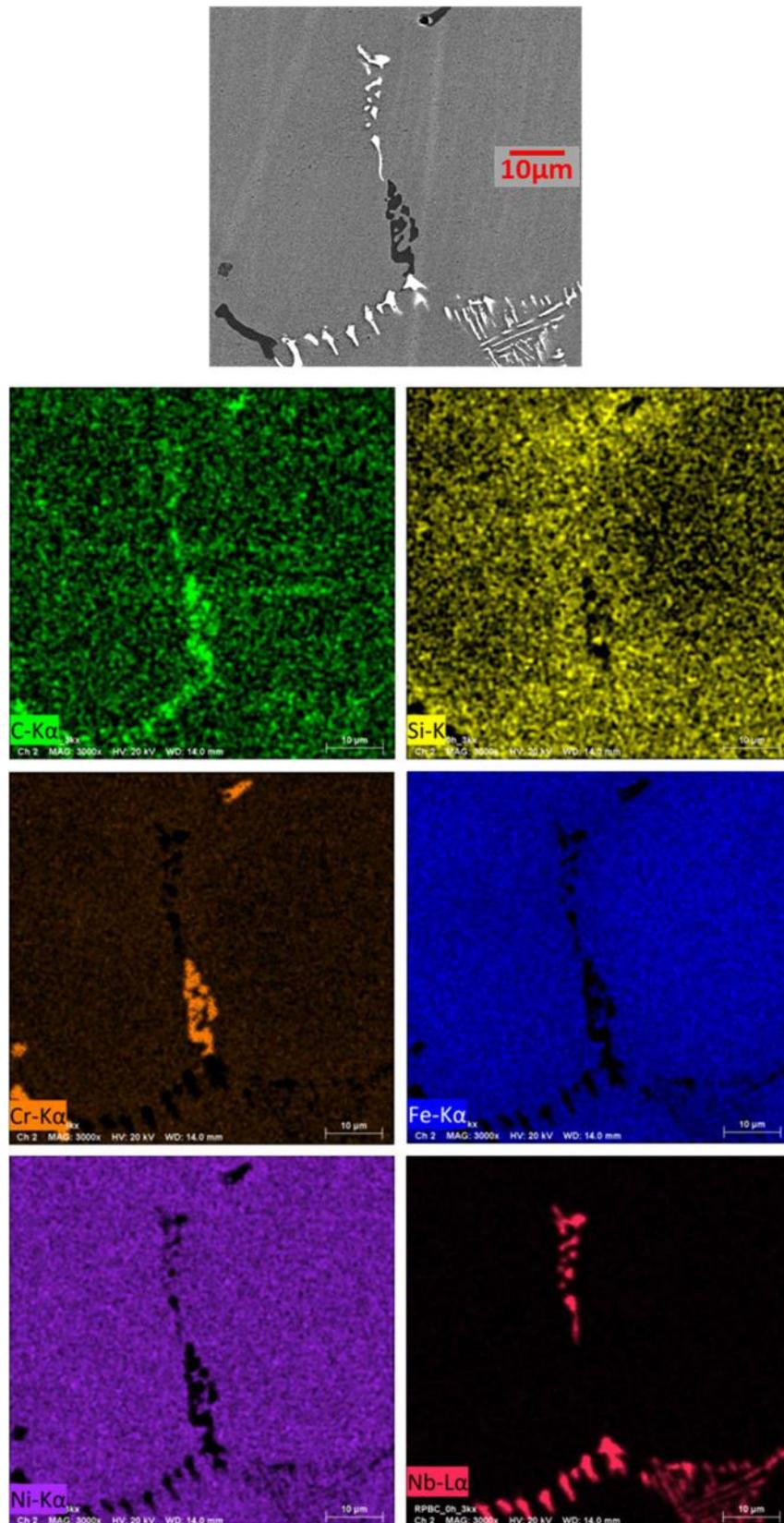


Figura 40: Mapa de dispersão de elementos da Amostra 1 sem tratamento térmico mostrando região de segregação do C, Cr, e Nb associadas aos respectivos carbetos. Nos mapas, tem-se: em verde a concentração de C, em amarelo de Si, em laranja de Cr, azul de Fe, em roxo de Ni e em rosa de Nb.

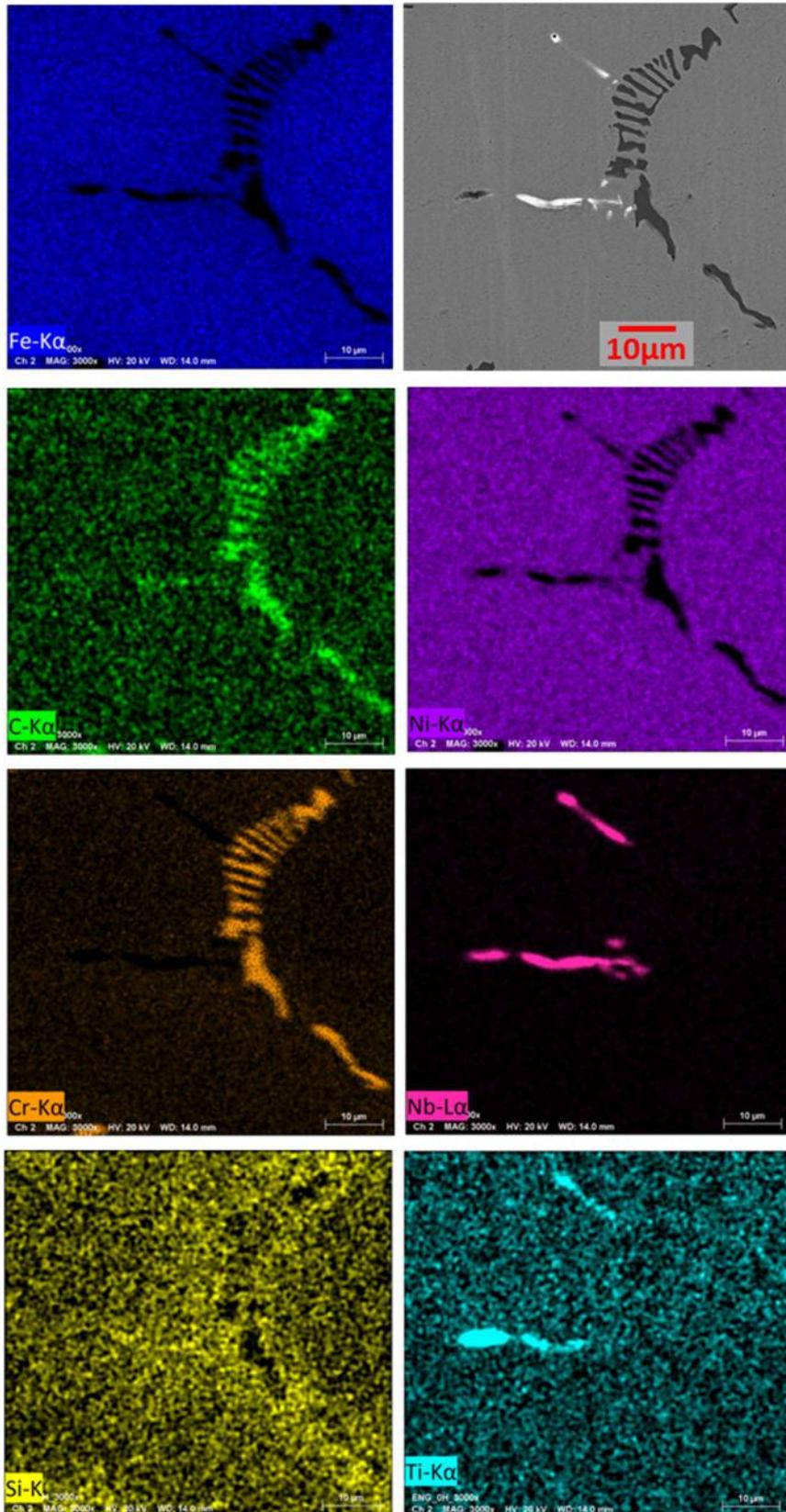


Figura 41: Mapa de dispersão de elementos da Amostra 2 sem tratamento térmico mostrando região de segregação do C, Cr, Nb e Ti associadas aos respectivos carbetos. Nos mapas, tem-se: em verde a concentração de carbono, em roxo de Ni, em laranja de Cr, em rosa de Nb, em amarelo de Si, em ciano de Ti e em azul de Fe.

Na figura 42 são apresentados a região e os mapas associados à dispersão dos elementos da Amostra 1 com 500h de tratamento térmico. Nestas imagens é possível observar a ocorrência da fase G rodeando um carbeto de Nb na região circulada. Esta imagem é coerente com os mecanismos de formação da fase G apresentados anteriormente na seção 2.6. Ainda é possível observar a ocorrência da precipitação primária e secundária de carbeto de Cr.

Nos mapas associados ao tempo de 500h da Amostra 2 é possível observar a segregação do silício em regiões onde é observada também a presença de nióbio e de Ni. Estas regiões coincidem perfeitamente com a borda dos locais empobrecidos de Ni, mostrando um início de formação da fase G que foi dificultado pela ocorrência do Ti conforme pode ser encontrado também em bibliografia e foi comentado na seção 2.4.6 (ANDRADE *et al.*, 2015, DEWAR, 2013b, JAVAHERI *et al.*, 2014). Com relação à precipitação secundária, na Amostra 2 é possível observar claramente a associação desta ao cromo.

Desta forma, os resultados obtidos nas simulações computacionais que serão apresentados nas próximas seções e mostram a presença de carbeto de nióbio e titânio para essa composição além da formação da fase G são consolidados. A menor presença da fase G para a Amostra 2 também se mostra coerente com as premissas adotadas onde a composição teria uma menor propensão à formação da fase G.

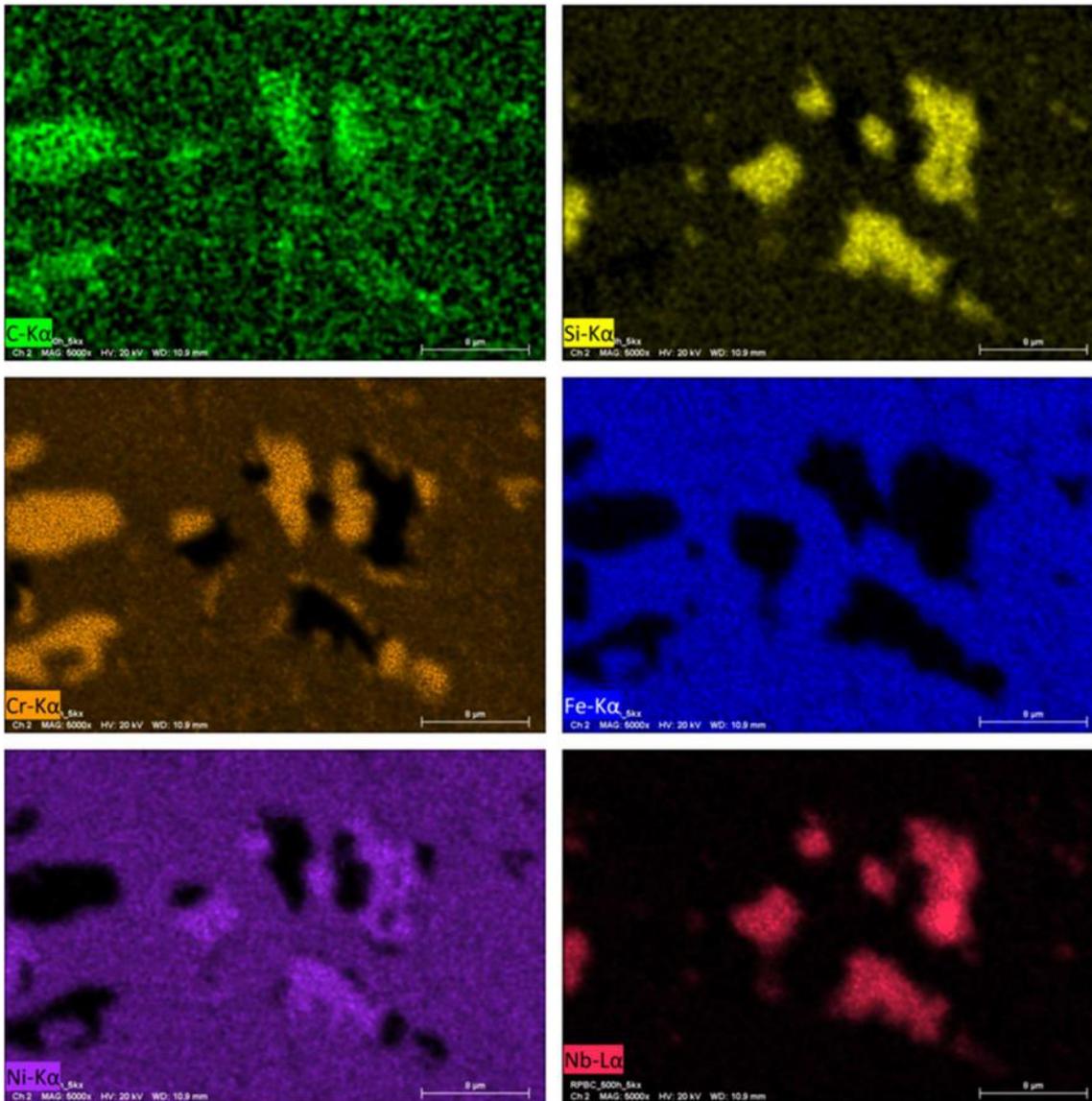
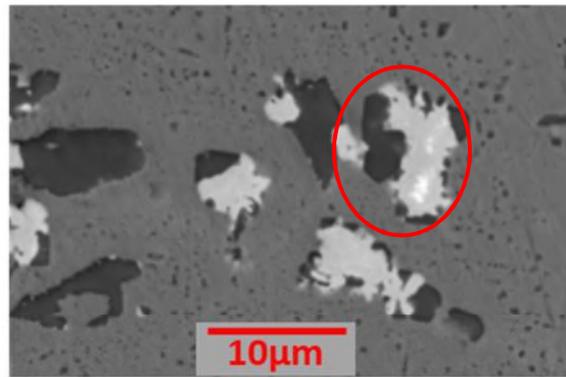


Figura 42: Mapa de dispersão de elementos da Amostra 1 com 500h de tratamento térmico mostrando região de segregação do C, Cr, e Nb associadas aos respectivos carbetos além da ocorrência extensiva da fase G. Nos mapas, tem-se: em verde a concentração de C, em amarelo de Si, em laranja de Cr, azul de Fe, em roxo de Ni e em rosa de Nb. O círculo marca uma das regiões onde é observada a ocorrência da fase G

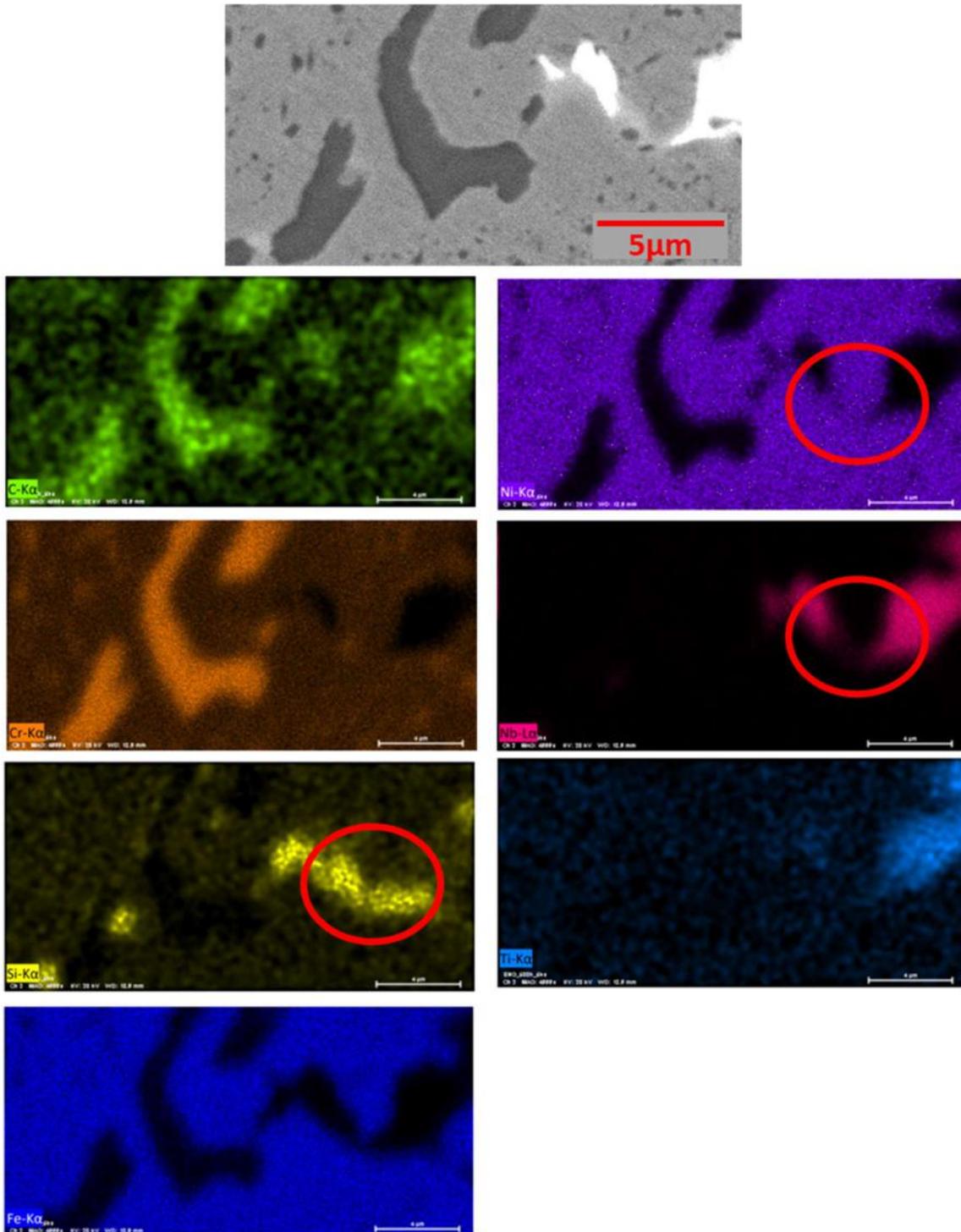


Figura 43: Mapa de dispersão de elementos da Amostra 2 com 500h de tratamento térmico mostrando região de segregação do C, Cr, Nb e Ti associadas aos respectivos carbetos além da ocorrência da fase G nas segregações combinadas de Ni, Nb e Si. Nos mapas, tem-se: em verde a concentração de C, em roxo de Ni, em laranja de Cr, em rosa de Nb, em amarelo de Si, em ciano de Ti e em azul de Fe. O círculo demarca regiões onde coexistem os elementos que compõem a fase G demarcando assim a sua ocorrência.

4.2. Diagramas de Scheil

Conforme mencionada na seção 3.2.3, a primeira etapa realizada nas simulações foi a obtenção de uma composição que representasse a fração dos elementos na região do líquido interdendrítico. Neste líquido, os teores dos elementos estarão alterados devido à segregação oriunda da formação de grande parte da matriz austenítica. Gráficos foram gerados para cada uma das composições derivadas das amostras retiradas dos tubos e deram origem às 32 outras composições das quais foram obtidas as temperaturas e frações de fase G formadas.

Os gráficos da Figura 44 e Figura 45 exemplificam os diagramas de Scheil calculados para cada uma dessas 32 composições. Os outros 30 diagramas estão reunidos no anexo 7.1. Desta coletânea de gráficos foram obtidas as temperaturas e frações mássicas de líquido após a formação da austenita, porém antes da formação de quaisquer carbeto, como está indicado nas figuras respectivas. Estas temperaturas e frações mássicas são mostradas na Tabela 9. Adicionalmente, esta etapa permite a mimetização da composição da região interdendrítica com a sua respectiva segregação de elementos devida à formação inicial da matriz austenítica.

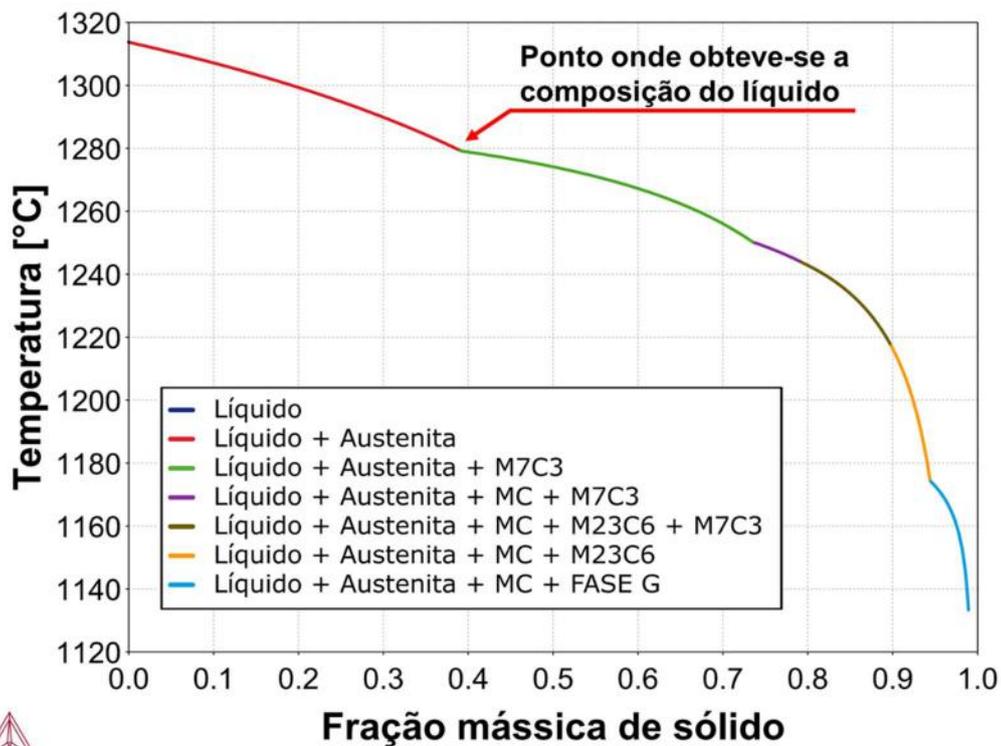


Figura 44: Diagrama de Scheil apresentando percentual de sólido formado para a Composição 4, com alto potencial de formação de fase G.

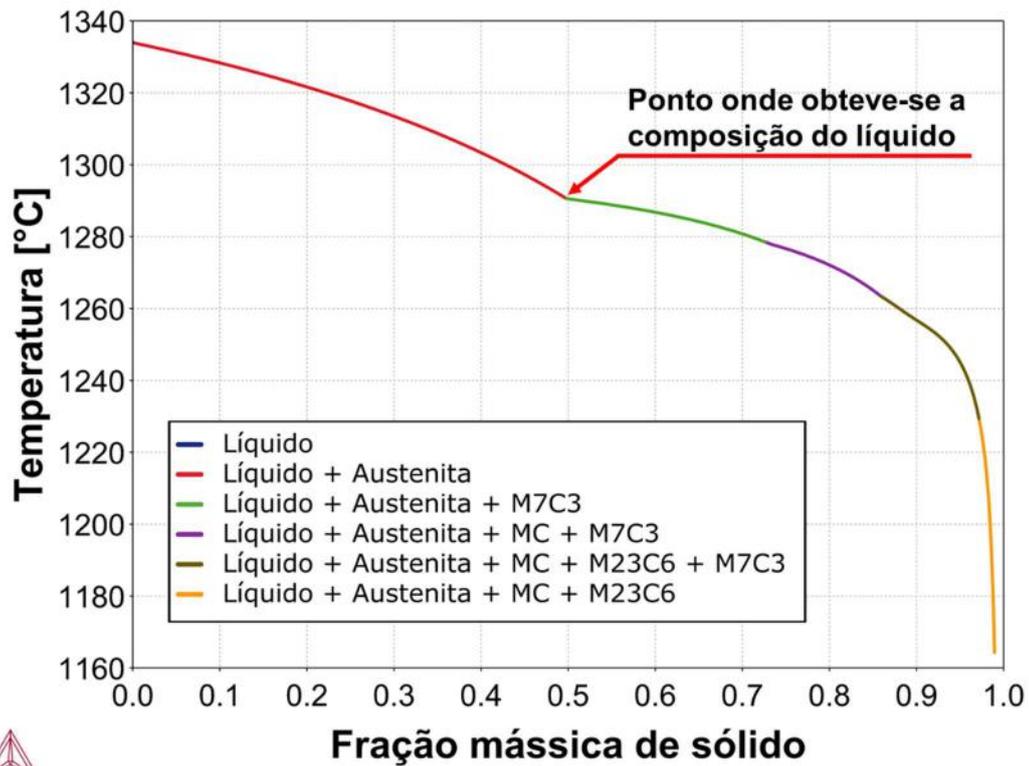


Figura 45: Diagrama de Scheil apresentando percentual de sólido formado para a composição 29, com baixo potencial de formação de fase G.

As temperaturas mostradas na Tabela 9 são o limiar antes da formação dos carbetos de cromo e nióbio primários. Sendo assim, a partir dos cálculos realizados para a elaboração do diagrama de Scheil é possível obter os teores dos elementos presentes no líquido remanescente nessas temperaturas. A composição deste líquido seria uma aproximação razoável da composição das regiões interdendríticas enriquecidas devido à formação da austenita. Ainda com relação a essas temperaturas vale notar que estas variam entre 1291,54 e 1278,63°C, apresentando aproximadamente 13°C de diferença, enquanto a fração mássica da austenita varia de 57,21% a 28,26%, mostrando a grande influência na composição dos elementos na microestrutura final do material.

Os diagramas de Scheil ainda mostram que 38,75% e 49,55% da matriz se formam respectivamente para a composição com alto e baixo G (composição da Amostra 1 e Amostra 2 da Tabela 9). Visando validar esses dados, na seção 4.1 foram apresentadas as imagens realizadas em MEV das amostras que sofreram ataques profundos por cinco minutos e observadas no modo elétron secundário. Estas imagens revelaram uma região com topografia diferenciada referente ao contorno interdendrítico que foi então quantificada e se mostrou bastante coerente com os resultados obtidos nas simulações termodinâmicas.

Tabela 9: Temperaturas e fração mássica de sólido obtidas a partir dos diagramas de Scheil no ponto após a formação da austenita e antes da formação de quaisquer carbetos

Composições	Temperatura oriunda do diagrama de Scheil [°C]	Fração mássica de sólido após a formação da austenita
Composição 1	1288,30	0,5693
Composição 2	1280,30	0,5441
Composição 3	1285,56	0,4154
Composição 4	1279,70	0,3875
Composição 5	1290,13	0,5155
Composição 6	1282,96	0,4896
Composição 7	1288,05	0,3418
Composição 8	1282,58	0,3149
Composição 9	1286,63	0,5721
Composição 10	1278,68	0,5466
Composição 11	1284,98	0,4126
Composição 12	1278,63	0,3887
Composição 13	1289,49	0,5128
Composição 14	1282,38	0,4868
Composição 15	1288,27	0,3319
Composição 16	1282,41	0,3091
Composição 17	1288,42	0,5618
Composição 18	1280,63	0,5352
Composição 19	1286,95	0,3893
Composição 20	1280,12	0,3700
Composição 21	1291,54	0,4986
Composição 22	1284,52	0,4720
Composição 23	1289,25	0,3143
Composição 24	1284,36	0,2826
Composição 25	1288,57	0,5541
Composição 26	1280,52	0,5297
Composição 27	1286,37	0,3865
Composição 28	1279,59	0,3671
Composição 29	1290,96	0,4955
Composição 30	1283,93	0,4692
Composição 31	1288,67	0,3120
Composição 32	1283,03	0,2876

As composições mostradas na Tabela 10 foram, então, utilizadas na obtenção de diagramas de resfriamento visando mostrar as fases estáveis em cada temperatura. Destes gráficos foram obtidas as temperaturas nas quais se termina a estabilidade da fase G e que serão apresentadas na Tabela 11 ao final da seção 4.3. Além disso, é possível observar o perfil de estabilidade das fases presentes em cada

temperatura nos gráficos das seções 4.3 e 7.2. Com relação às composições, podemos observar que os teores dos elementos Nb, Si, C, Ti e Ni tiveram um incremento em todas as composições, enquanto por outro lado o Cr apresentou redução no seu teor por possivelmente ter sido consumido na formação da austenita. Sendo assim, a premissa da expulsão de elementos para a região interdendrítica com a formação inicial da austenita foi satisfeita.

Tabela 10: Composições do líquido interdendrítico a partir do diagrama de Scheil

Amostras	Elementos [% em peso]								
	Nb	Si	C	Ti	Ni	Cr	Mn	W	Fe
Composição 1	1,7561	1,1253	0,9294	1,9500E-12	31,7314	29,9790	1,3838	0,0722	bal
Composição 2	2,7050	1,1223	0,8841	1,8640E-12	32,0812	29,3669	1,3623	0,0698	bal
Composição 3	1,3306	2,0643	0,7070	1,5746E-12	32,8725	28,4374	1,3549	0,0648	bal
Composição 4	2,0686	2,0473	0,6793	1,5140E-12	33,0656	28,0650	1,3408	0,0631	bal
Composição 5	1,5723	1,0858	0,9715	1,7753E-12	31,7771	29,6964	1,3647	0,0688	bal
Composição 6	2,4328	1,0842	0,9281	1,7032E-12	32,0878	29,1631	1,3469	0,0667	bal
Composição 7	1,1887	2,0009	0,7401	1,4237E-12	32,9153	28,0988	1,3361	0,0612	bal
Composição 8	1,8595	1,9877	0,7151	1,3764E-12	33,0733	27,7968	1,3251	0,0599	bal
Composição 9	1,7665	1,1266	0,9343	0,0568	31,7262	29,9771	1,3825	0,0723	bal
Composição 10	2,7188	1,1236	0,8882	0,0543	32,0812	29,3583	1,3610	0,0699	bal
Composição 11	1,3244	2,0633	0,7039	0,0455	32,8963	28,3933	1,3536	0,0646	bal
Composição 12	2,0726	2,0487	0,6804	0,0440	33,0747	28,0522	1,3403	0,0631	Bal
Composição 13	1,5639	1,0867	0,9666	0,0513	31,8138	29,6337	1,3631	0,0685	bal
Composição 14	2,4205	1,0849	0,9236	0,0492	32,1200	29,1081	1,3456	0,0665	bal
Composição 15	1,1720	1,9968	0,7306	0,0408	32,9587	28,0138	1,3338	0,0608	bal
Composição 16	1,8448	1,9855	0,7100	0,0396	33,0981	27,7477	1,3238	0,0596	bal
Composição 17	1,7271	1,1295	0,9186	1,9144E-12	32,6077	30,6548	0,9824	0,0572	bal
Composição 18	2,6557	1,1261	0,8721	1,8280E-12	32,9716	30,0256	0,9674	0,0552	bal
Composição 19	1,2763	2,0543	0,6828	1,5141E-12	33,8511	28,9853	0,9593	0,0506	bal
Composição 20	2,0136	2,0425	0,6646	1,4754E-12	34,0100	28,6859	0,9508	0,0497	Bal
Composição 21	1,5222	1,0889	0,9457	1,7205E-12	32,7457	30,2647	0,9681	0,0540	bal
Composição 22	2,3563	1,0868	0,9035	1,6519E-12	33,0540	29,7399	0,9560	0,0525	bal
Composição 23	1,1432	1,9917	0,7160	1,3729E-12	33,9175	28,6452	0,9461	0,0479	bal
Composição 24	1,7800	1,9762	0,6888	1,3220E-12	34,0819	28,3334	0,9385	0,0468	bal
Composição 25	1,6995	1,1299	0,9047	0,0548	32,6928	30,5214	0,9807	0,0566	bal
Composição 26	2,6266	1,1264	0,8630	0,0525	33,0288	29,9349	0,9662	0,0549	bal
Composição 27	1,2709	2,0533	0,6801	0,0437	33,8735	28,9447	0,9584	0,0505	bal
Composição 28	2,0049	2,0414	0,6620	0,0426	34,0304	28,6484	0,9501	0,0496	bal
Composição 29	1,5133	1,0896	0,9404	0,0497	32,7847	30,1999	0,9670	0,0538	bal
Composição 30	2,3449	1,0874	0,8993	0,0477	33,0855	29,6874	0,9551	0,0523	bal
Composição 31	1,1396	1,9910	0,7139	0,0397	33,9343	28,6149	0,9455	0,0478	bal
Composição 32	1,7917	1,9790	0,6928	0,0386	34,0756	28,3487	0,9386	0,0469	bal

4.3. Resultados das curvas de estabilidade das fases

A evolução das fases tanto para as composições que não continham Ti como para as que continham este elemento apresentaram pequenas variações. As figuras Figura 46 e Figura 47 apresentam gráficos que ilustram o comportamento das composições sem Ti e com Ti, respectivamente. No anexo na seção 7.2 estão todas

as curvas obtidas mostrando as fases estáveis para cada temperatura. Nestas curvas ainda é possível observar que para as composições 2, 6, 17 e 18 houve alguma falta de informação ou inconsistência nos dados para a geração dos gráficos nas temperaturas abaixo de 800°C. Nas composições 1, 5 e 22 é possível observar um pico próximo de 800°C e a continuação do gráfico referente ao carbeto MC como se fosse uma fase distinta. Uma vez que o foco das análises destes gráficos é a temperatura de formação da fase G, e ainda que essas inconsistências tenham ocorrido, foi possível determinar esta temperatura de formação em ambos os casos.

O comportamento associado às composições sem Ti se dá com a formação da matriz austenítica a partir do líquido. Próximo ao término da solidificação total do líquido ocorre a formação dos carbetos M_7C_3 juntamente com a formação de carbetos ricos em Nb. Em torno de 1200°C observa-se a transformação dos carbetos M_7C_3 em $M_{23}C_6$ enquanto em temperaturas mais baixas ocorre a transformação dos carbetos ricos em Nb em fase G. A temperatura de transformação destas fases apresenta-se em torno de 900°C ou 830°C dependendo da composição. Uma análise pontual da temperatura de 900°C revelou que a precipitação do tipo MC na realidade seria de um carbeto rico em Nb.

Quanto às composições com presença de Ti, o comportamento é semelhante ao das composições sem a adição deste elemento com relação à formação da matriz e transformação dos carbetos M_7C_3 em $M_{23}C_6$ e a formação de um carbeto MC seguido da Fase G. No entanto, observa-se uma maior região de coexistência entre a fase G e os carbetos MC. Além disso, a composição desses carbetos inclui a presença de Ti, sendo então um carbeto (Nb,Ti)C.

Independente da presença ou não de Ti nas composições onde o teor do Si era alto (composições 3, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 16, 19, 20, 23, 24, 27, 28, 31 e 32) foi possível observar temperaturas maiores que 900°C sendo necessárias para a estabilidade da fase G. No entanto, a análise fatorial apresentada na próxima seção irá mostrar a ocorrência ou não de efeitos relativos à interação dos elementos.

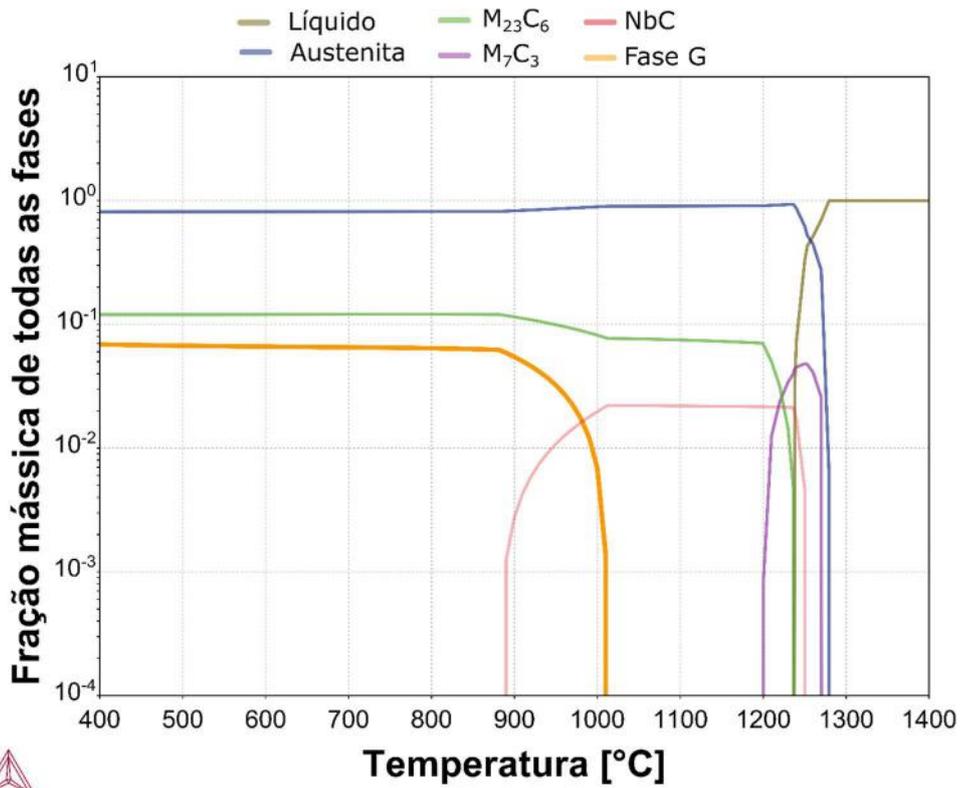


Figura 46: Diagrama de resfriamento típico de composição sem Ti, mostrando a temperatura de formação da fase G e a evolução das fases.

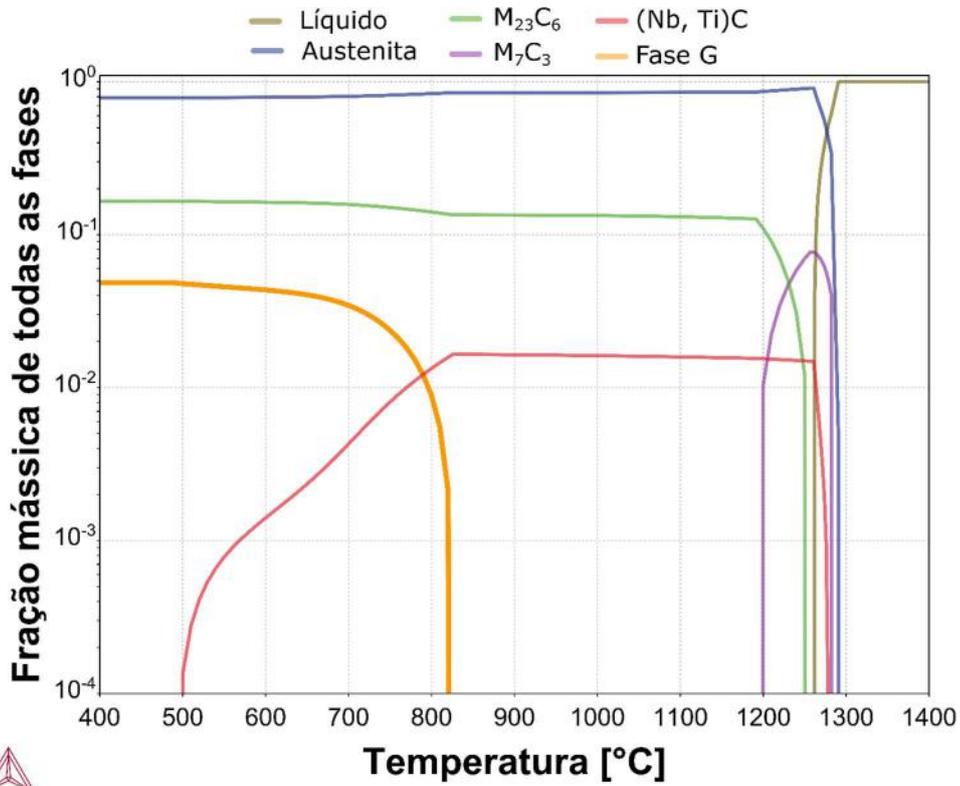


Figura 47: Diagrama de resfriamento típico de composição com Ti, mostrando a temperatura de formação da fase G e a evolução das fases.

Além da análise das fases presentes em cada temperatura, os gráficos acima foram usados também para definir o final da estabilidade da fase G nas diversas composições. Os dados necessários para a composição dos gráficos foram compilados da Tabela 11. Estes dados serão também tomados como base para a análise estatística por meio do experimento fatorial, visando definir qual elemento apresenta maior influência na temperatura de estabilidade da fase G.

Tabela 11: Temperaturas de final da estabilidade da fase G obtidas a partir dos diagramas de resfriamento

Amostras	Temperatura de formação da fase G [°C]
Composição 1	840,00
Composição 2	856,56
Composição 3	1000,00
Composição 4	1010,00
Composição 5	810,00
Composição 6	834,90
Composição 7	980,00
Composição 8	990,00
Composição 9	836,87
Composição 10	854,52
Composição 11	990,00
Composição 12	1000,00
Composição 13	814,10
Composição 14	832,37
Composição 15	970,00
Composição 16	980,00
Composição 17	850,00
Composição 18	868,04
Composição 19	1010,00
Composição 20	1020,00
Composição 21	830,00
Composição 22	846,04
Composição 23	990,00
Composição 24	990,00
Composição 25	848,12
Composição 26	864,89
Composição 27	1000,00
Composição 28	1010,00
Composição 29	825,99
Composição 30	843,33
Composição 31	980,00
Composição 32	990,00

4.4. Resultado dos experimentos 2⁴ fatoriais

As temperaturas obtidas dos gráficos da estabilidade das fases compiladas da Tabela 11 foram processadas e associadas aos tratamentos e fatores a serem analisados no experimento fatorial, sendo apresentadas na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12: Temperaturas de formação da fase G obtidas pela simulação computacional. Os valores '+' e '-' são decorrentes da composição da Amostra 1 e Amostra 2.

Nb	Fator			Tratamento	Repetição	
	Si	C	Ti		1	2
-	-	-	-	(1)	840,00	850,00
+	-	-	-	a	856,56	868,04
-	+	-	-	b	1000,00	1010,00
+	+	-	-	ab	1010,00	1020,00
-	-	+	-	c	810,00	830,00
+	-	+	-	ac	834,90	846,04
-	+	+	-	bc	980,00	990,00
+	+	+	-	abc	990,00	990,00
-	-	-	+	d	836,87	848,12
+	-	-	+	ad	854,52	864,89
-	+	-	+	bd	990,00	1000,00
+	+	-	+	abd	1000,00	1010,00
-	-	+	+	cd	814,10	825,99
+	-	+	+	acd	832,37	843,33
-	+	+	+	bcd	970,00	980,00
+	+	+	+	abcd	980,00	990,00

De posse destes dados, é possível efetuar os cálculos descritos na seção 3.2.4 e obter os efeitos associados a cada um dos fatores e às interações de primeira, segunda, terceira e quarta ordem, como mostra a

Tabela 13 a seguir.

Analisando os dados do efeito associados aos fatores e às interações é possível verificar que os fatores Nb e Si apresentam uma influência positiva na temperatura de formação da fase G já que para teores maiores destes elementos foram obtidas temperaturas maiores de formação da fase G. Por outro lado, os fatores C e Ti apresentam uma influência negativa na estabilidade desta fase, ou seja, quando os teores destes elementos estão elevados a fase G se mostra estável somente em temperaturas menores.

Tabela 13: Efeito dos fatores mostrando a influência de cada fator e dos fatores associados entre si. Maiores efeitos relacionados ao fator Si, C e Nb respectivamente.

Fatores	Efeito
Nb	13,47
Si	153,39
C	-22,02
Ti	-5,34
Nb*Si	-4,72
Nb*C	-0,16
Nb*Ti	0,28
Si*C	0,77
Si*Ti	-3,41
C*Ti	0,94
Nb*Si*C	-1,09
Nb*Si*Ti	0,97
Nb*C*Ti	0,30
Si*C*Ti	0,31
Nb*Si*C*Ti	0,95

Outra ferramenta que pode ser utilizada na análise dos efeitos e das interações é o gráfico de Pareto mostrado na Figura 48. Neste, podemos observar que os efeitos principais têm a maior influência na variação da temperatura de formação da fase G, não sendo necessário considerar a influência das interações entre os elementos. Essa informação é corroborada pelos gráficos mostrados na Figura 49 já que quando estes são analisados não se observa nenhuma interseção entre as linhas, fato que mostra que os efeitos de segunda, terceira e quarta ordem não são influentes.

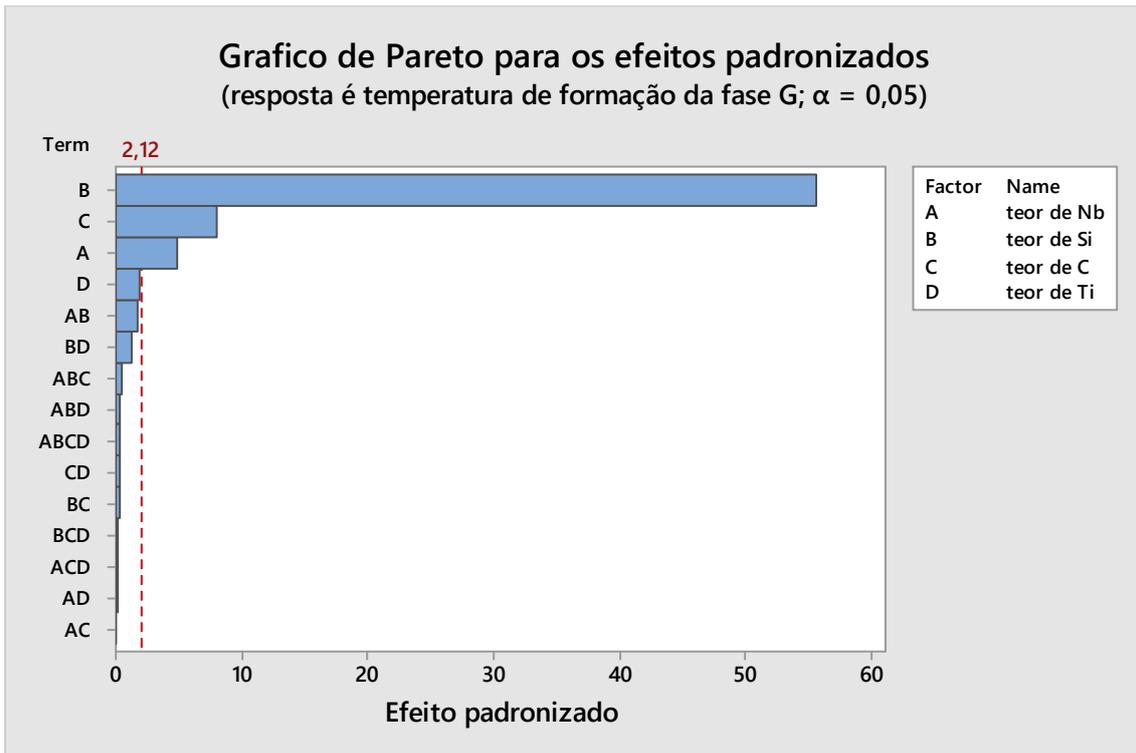


Figura 48: Gráfico de Pareto mostrando o efeito de cada fator.

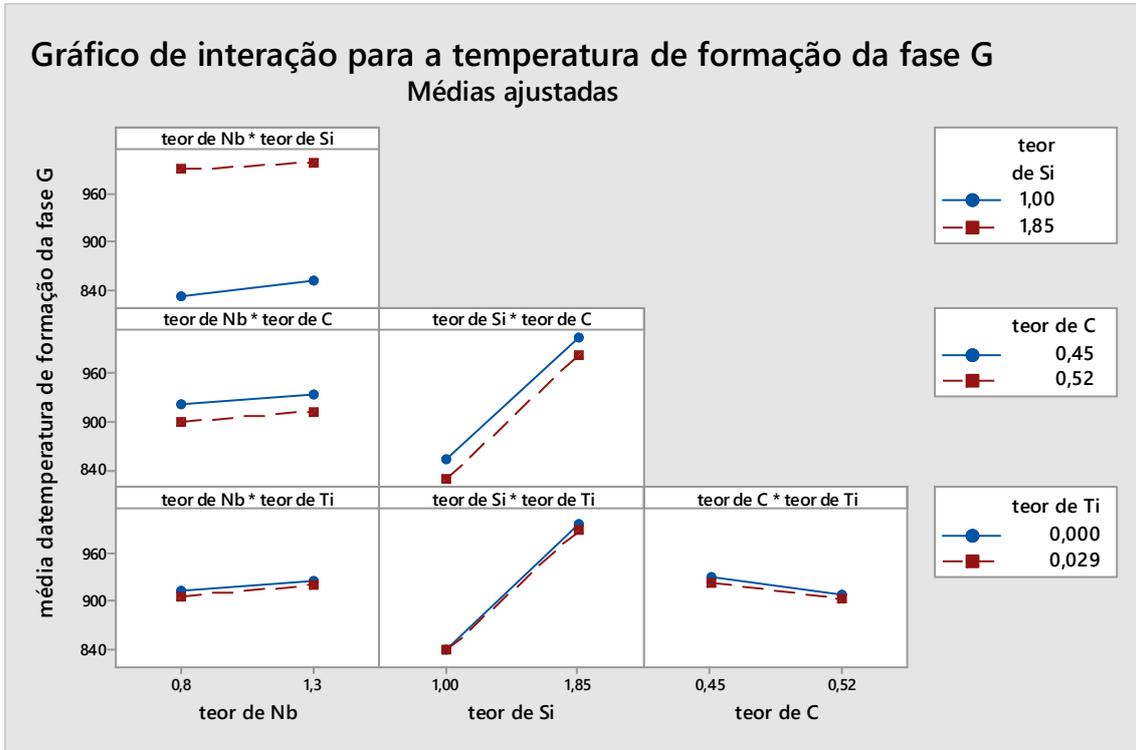


Figura 49: Gráfico de interação das médias das temperaturas de formação da fase G.

Outra análise realizada foi a divisão dos efeitos obtidos pela variação nos teores dos elementos na composição base das da Amostra 1 e Amostra 2, como mostra a Tabela 14. Com esta análise a influência de Si na estabilidade da fase G ainda se mantém predominante. Contudo, vemos que com pequenas quantidades de Ti a formação desta fase também será afetada.

Tabela 14: Efeitos principais ponderados pela variação nos teores dos elementos em % atômico.

Elemento	Teor mínimo [%at]	Teor máximo [%at]	Efeito	$Razão = \left(\frac{efeito}{teor\ máximo - teor\ mínimo} \right)$
Nb	0,47	0,76	13,47	46,22
Si	1,93	3,57	153,39	93,58
C	2,03	2,34	-22,02	-69,77
Ti	0,00	0,03	-5,34	-162,75

5. Conclusões

Foi obtida uma metodologia de utilização da termodinâmica computacional que simula as fases presentes, levando em consideração a ocorrência de segregação inerente ao processo de solidificação, por meio do programa Thermo-Calc®. Com a utilização de diagramas de Scheil inicialmente para gerar uma composição com teores de elemento concentrados de forma a mimetizar a composição interdendrítica no qual ocorre a formação da precipitação primária, e então gerar os diagramas de estabilidade das fases foi possível realizar o estudo teórico da influência dos elementos de liga, Nb, Si, C e Ti na microestrutura dos aços HP, em especial na formação da fase G

A análise fatorial das composições simuladas indicou que, com relação ao potencial de formação da fase G, o elemento de maior impacto na formação desta fase seria o Si, seguido do C e por fim o Nb e o Ti. Porém quando analisada a variação do teor do elemento com relação ao efeito, observa-se uma grande influência de Ti seguida do Si, C e Nb.

Por meio de ataque metalográfico profundo observou-se um maior ataque na região interdendrítica que na região dendrítica. Realizando EDS em linha atravessando os precipitados observou-se uma maior concentração de Si e Cr e um empobrecimento de Fe no entorno destes precipitados. A região no qual ocorreu o ataque interdendrítico apresenta um comprimento da mesma ordem de grandeza da região no qual se observou a variação nos teores dos elementos através do EDS em linha.

Obtiveram-se resultados da mesma ordem de grandeza entre as estimativas das frações de fase entre a região interdendrítica e dendrítica, estas obtidas por meio de ataque profundo e as frações dessas mesmas regiões estimadas a partir das curvas de Scheil para as composições analisadas. Apesar da diferença entre os valores medidos e calculados, estes apresentaram a mesma tendência de haver maior fração de fase sólida para a amostra com baixo potencial de formação de fase G.

Utilizando-se das composições químicas obtidas a partir da equação de Scheil, os cálculos termodinâmicos da temperatura de estabilidade da fase G indicaram valores superiores (entre 810 e 1020 °C) àqueles reportados por estudos por termodinâmica computacional disponíveis na literatura, os quais não levam em consideração os efeitos da segregação de elementos durante a solidificação. A temperatura de estabilidade da fase G nos diagramas de equilíbrio foi maior para as

composições que apresentam alto potencial de formação da fase G, sendo estes mais coerentes com as temperaturas observadas na literatura com abordagens metalográficas.

6. Referências bibliográficas

- ABBASI, M., PARK, I., RO, Y., et al., 2019, "G-phase formation in twenty-years aged heat-resistant cast austenitic steel reformer tube". In: *Materials Characterization*. v. 148, pp. 297–306.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2009. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acessado em: 3 Junho 2017.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1855-gasolina>>. Acessado em: 1 Janeiro 2017.
- DE ALMEIDA, L.H., RIBEIRO, A.F., LE MAY, I., 2003, "Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes". In: *Materials Characterization*. v. 49, pp. 219–229.
- ALVES, S.D.C., 2005. *Reforma a vapor do metano para produção de hidrogênio: estudo termodinâmico e protótipo de modelo matemático de reator com membrana*. . S.I.: Universidade Federal de Uberlândia.
- ANDRADE, A.R., BOLFARINI, C., FERREIRA, L.A.M., et al., 2015, "Titanium micro addition in a centrifugally cast HPNb alloy: High temperature mechanical properties". In: *Materials Science and Engineering A*. v. 636, pp. 48–52.
- ASM, 1990, *Metals Handbook, Cast stainless steels*. . S.I., s.n.
- BANCHIK, I.N., SZE, M.C., MADDOCK, M.J., 1970. 3,645,701. 1970.
- BARBABELA, G.D., DE ALMEIDA, L.H., DA SILVEIRA, T.L., et al., 1991, "Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel". In: *Materials Characterization*. v. 26, pp. 193–197.
- BARBOSA, P.A.D., 2013. *Desenvolvimento de Aços Inoxidáveis resistentes à fluência*. . S.I.: Universidade do Porto.
- BATTLE, T.P., PEHLKE, R.D., 1989, "Equilibrium partition coefficients in iron-based alloys". In: *Metallurgical and Materials Transactions B*. v. 20, pp. 149–160.
- BUCHANAN, K.G., KRAL, M. V., 2012, "Crystallography and morphology of niobium carbide in as-cast HP-niobium reformer tubes". In: *Metallurgical and Materials*

Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. v. 43, pp. 1760–1769.

BUCHANAN, K.G., KRAL, M. V., BISHOP, C.M., 2014, "Crystallography and morphology of MC carbides in niobium-titanium modified as-cast HP alloys". In: *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. v. 45, pp. 3373–3385.

CAHN, R.W., HAASEN, P., 1996a, *Physical Metallurgy - vol 1*. . 4° edição. S.I., s.n.

CAHN, R.W., HAASEN, P., 1996b, *Physical Metallurgy - vol 3*. . 4° edição. S.I., s.n.

COLL, R., SALVADÓ, J., FARRIOL, X., et al., 2001, "Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: Conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation". In: *Fuel Processing Technology*. v. 74, pp. 19–31.

CONAMA, C.N. DO M.A., 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=615>>. Acessado em: 15 Março 2017.

COSTA E SILVA, A.L.V. DA, 2006, "Cálculos De Equilíbrio Em Aciaria Através Da Termodinâmica Computacional". In: *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*. v. 3, pp. 45–52.

COSTA E SILVA, A.L.V. DA, 2007, "OBJETIVOS E ALGUMAS LIMITAÇÕES NA DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA DE FASES E SISTEMAS ATRAVÉS DO MÉTODO CALPHAD". In: *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*. v. 3, pp. 34–40.

DAVID, D., 2012. LECTURE 6. Disponível em: <<https://dyedavid.com/mse104/>>. Acessado em: 5 Janeiro 2019.

DEHOFF, R., 2006, *Thermodynamics in Materials Science*. . S.I., s.n.

DEWAR, M., 2013a, "Characterization and Evaluation of Aged 20Cr32Ni1Nb Stainless Steels". In: . pp. 235.

DEWAR, M., 2013b. *Characterization and Evaluation of Aged 20Cr32Ni1Nb Stainless Steels*. . S.I.: University of Alberta.

- DEWAR, M., BARBABELA, G.D., DE ALMEIDA, L.H., et al., 2014, "Crystallography and Morphology of MC Carbides in Niobium-Titanium Modified As-Cast HP Alloys". In: *Materials Characterization*. v. 49, pp. 219–229.
- DUPONT, J.N., ROBINO, C. V, MICHAEL, J.R., et al., 1998, "Solidification of Nb-bearing superalloys: Part I. Reaction sequences". In: *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*. v. 29, pp. 2785–2796.
- DYBKJAER, I., 1995, "Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes". In: *Fuel Processing Technology*. v. 42, pp. 85–107.
- FERREIRA, N.A.M., DA SILVEIRA, T.L., LE MAY, I., 1994, "Characteristic Curves for Damage Assessment in Reformer Furnace Tubes.". In: *Materials Performance, Maintenance and Plant Life Assessment*. v. 1, pp. 181–191.
- FROMENT, G.F., 2000, "Production of Synthesis Gas by H₂O and CO₂ (Coelectrolysis)". In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 163, pp. 147–156.
- GUO, X.-F., NI, Y.-Y., GONG, J.-M., et al., 2017a, "Formation of G-phase in 20Cr32Ni1Nb Stainless Steel and its Effect on Mechanical Properties". In: *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. v. 30, pp. 829–839.
- GUO, X., JIA, X., GONG, J., et al., 2017b, "Effect of long-term aging on microstructural stabilization and mechanical properties of 20Cr32Ni1Nb steel". In: *Materials Science and Engineering A*. v. 690, pp. 62–70.
- HOFFMAN, J.J., GAPINSKI, E.G., 2002, "Properties and Microstructures of Outlet Manifold Components". In: *Ammonia Plant Safety and Related*. v. 42, pp. 10–21.
- JAVAHERI, V., SHAHRI, F., MOHAMMADNEZHAD, M., et al., 2014, "The effect of Nb and Ti on structure and mechanical properties of 12Ni-25Cr-0.4C austenitic heat-resistant steel after aging at 900 °c for 1000 h". In: *Journal of Materials Engineering and Performance*. v. 23, pp. 3558–3566.
- JOUBERT, J.M., ST-FLEUR, W., SARTHOU, J., et al., 2014, "Equilibrium characterization and thermodynamic calculations on highly alloyed refractory steels". In: *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and*

Thermochemistry. v. 46, pp. 55–61.

JUN, H.J., PARK, C.G., KANG, K.B., 2004, "Effects of cooling rate and isothermal holding on precipitation behavior during solidification of Nb-Ti bearing HSLA steels". In: *International Journal of Offshore and Polar Engineering*. v. 14, pp. 132–137.

KATTNER, U.R., 1997, "The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria". In: *Jom*. v. 49, pp. 14–19.

KAUFMAN, L., BERNSTEIN, H., 1970. "Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals". . 1970. S.l.: s.n. Acessado em: 14 Junho 2018. Disponível em: <https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:2004171>.

KENIK, E.A., MAZIASZ, P.J., SWINDEMAN, R.W., et al., 2003, "Structure and phase stability in a cast modified-HP austenite after long-term ageing". In: *Scripta Materialia*. v. 49, pp. 117–122.

KONDRAT'EV, S.Y., KRAPOSHIN, V.S., ANASTASIADI, G.P., et al., 2015, "Experimental observation and crystallographic description of M_{7-3} carbide transformation in Fe-Cr-Ni-C HP type alloy". In: *Acta Materialia*. v. 100, pp. 275–281.

KORWIN, P., 1965. 3,215,502 2. 1965.

LAAR, J.J. VAN, 1908, "Die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (amorphe feste Lösung oder Mischkristalle) der beiden Komponenten ist". In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. v. 63U, pp. 216–253.

MONOBE, L.S., 2007. *Caracterização do Envelhecimento da Liga 20Cr32Ni+Nb fundida por centrifugação e de seu Efeito Sobre o Comportamento Mecânico a Frio*. . S.l.: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

NASCIMENTO, M.L.C., 2016. *Efeito do Surto de Temperatura na Microestrutura dos Aços HP-modificados Durante Operação em Fornos de Reforma a Vapor*. . S.l.: Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE.

PEDRO IBAÑEZ, R.A., DE ALMEIDA SOARES, G.D., DE ALMEIDA, L.H., et al., 1993, "Effects of Si content on the microstructure of modified-HP austenitic steels". In:

Materials Characterization. v. 30, pp. 243–249.

PEREZ, I.U., JÚNIOR, L.N., DE OLIVEIRA BUENO, L., et al., 2013, "Short duration overheating in a steam reformer: Consequences to the catalyst tubes". In: *Journal of Failure Analysis and Prevention*. v. 13, pp. 779–786.

PIEKARSKI, B., 2001, "Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels". In: *Materials Characterization*. v. 47, pp. 181–186.

PORTER, D.A., EASTERLING, K.E., SHERIF, M., 2009, *Phase Transformations in Metals and Alloys*. . Third Edit. S.I., CRC Press.

QUEIROZ, F. DOS S., 2017. *Caracterização microestrutural em função da temperatura de serviço de tubos de aços hp-modificados ao nb e ti envelhecidos em fornos de reforma a vapor*. . S.I.: Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE.

RIBEIRO, A.F., TAVARES, R.B.M., ALMEIDA, L.H. DE, 2001. MATERIA COPPE. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10110>>. Acessado em: 20 Março 2017.

RIBEIRO, E.A.A.G., PAPALI, R.O., GUIMARAES, J.R.C., 1986, "Microstructure and Creep Behavior of a Niobium Alloyed Cast Heat-Resistant 26 Pct Cr Steel". In: *Metallurgical transactions a*. v. 17, pp. 691–696.

ROUSSEL, M., SAUVAGE, X., PEREZ, M., et al., 2018, "Influence of solidification induced composition gradients on carbide precipitation in FeNiCr heat resistant steels". In: *Materialia*. v. 4, pp. 331–339.

RYDÉN, M., LYNDFELT, A., 2006, "Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion". In: *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 31, pp. 1271–1283.

SAUNDERS, N., MIODOWNIK, A. P., 1998, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide, Volume 1*. . Guildford, UK, Pergamon.

SCHILLMOLLER, C.M., 1992, "HP-Modified Furnace Tubes for Steam Reformers and Steam Crackers". In: *NiDI Technical Series*. pp. 1–11.

SHI, S., 2006a. "Repair weldability of heat-resistant stainless steel casings-HP45NB,

- HP50NB and 20-32NB alloys". . 2006. S.l.: s.n. Acessado em: 21 Março 2017. Disponível em: <http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=osu1140490923>.
- SHI, S., 2006b. *Repair Weldability of Heat-Resistant Stainless Steel Castings—Hp45Nb, Hp50Nb and 20-32Nb Alloys*. . S.l.: The Ohio State University.
- SHI, S., LIPPOLD, J.C., 2008, "Microstructure evolution during service exposure of two cast , heat-resisting stainless steels — HP – Nb modified and 20 – 32Nb". In: *Materials Characterization*. v. 59, pp. 1029 – 1040.
- SILVA, J.C. DA, 2005. *ANÁLISE DO IMPACTO AMBIENTAL DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO*. . S.l.: Universidade Estadual De Campinas.
- SOARES, G.D., ALMEIDA, L.H. DE, SILVEIRA, T.L. DA, et al., 1992, "Niobium Additions in HP Heat-Resistant Cast Stainless Steels". In: *Materials Characterization*. v. 29, pp. 387–396.
- TADEU, L., ELENO, F., 2012, "Dados empíricos e ab initio no método CALPHAD : os sistemas Fe – Cr – Mo – C e Nb – Ni – Si Dados empíricos e ab initio no método CALPHAD : os sistemas Fe – Cr – Mo – C e Nb – Ni – Si". In: .
- THERMO-CALC SOFTWARE, 2017. Disponível em: <<http://www.thermocalc.com/products-services/databases/the-calphad-methodology/>>. Acessado em: 20 Março 2017.
- TORRES, L.F.L., 2011. *INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM O AÇO 2,25Cr-1Mo ENVELHECIDO*. . S.l.: COPPE-UFRJ.
- WANG, F., NORTHWOOD, D.O., 1993, "The effect of carbon content on the microstructure of an experimental heat-resistant steel". In: *Materials Characterization*. v. 31, pp. 3–10.
- YAN, J., GU, Y., DANG, Y., et al., 2016, "Effect of carbon on the microstructure evolution and mechanical properties of low Si-containing centrifugal casting 20Cr32Ni1Nb alloy". In: *Materials Chemistry and Physics*. v. 175, pp. 107–117.

7. Anexos

7.1. Diagramas de Scheil

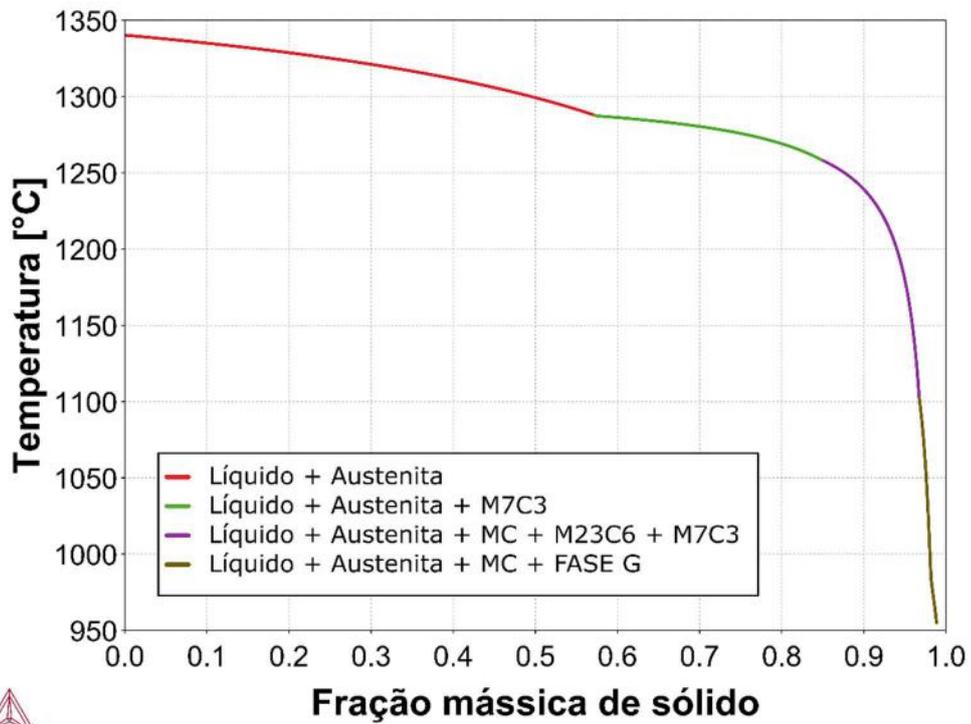


Figura 50: Diagrama de Scheil composição 1.

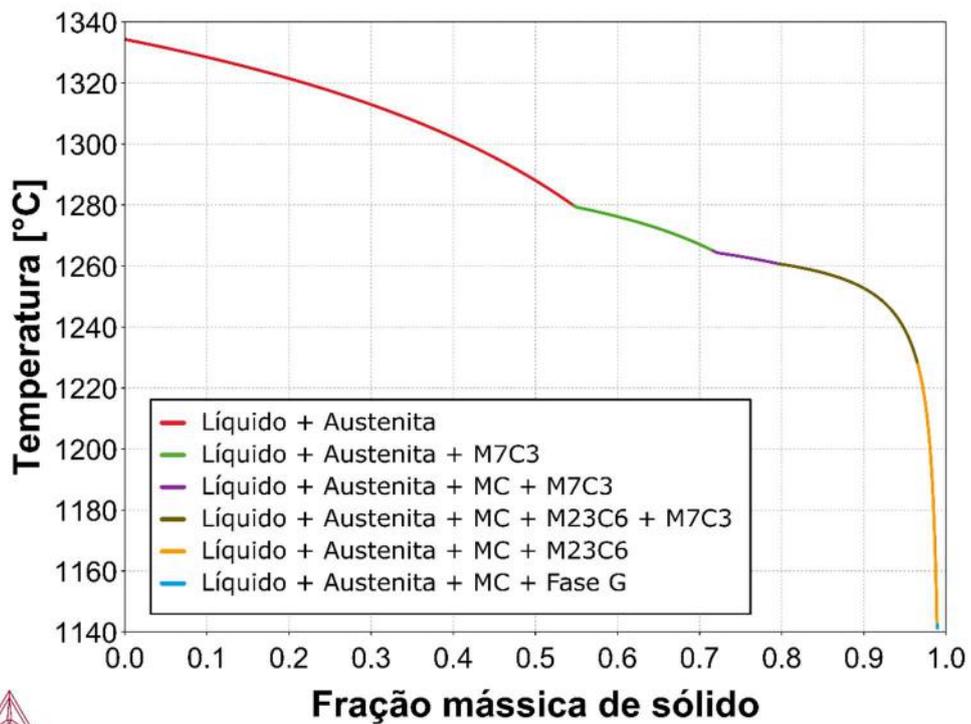


Figura 51: Diagrama de Scheil composição 2

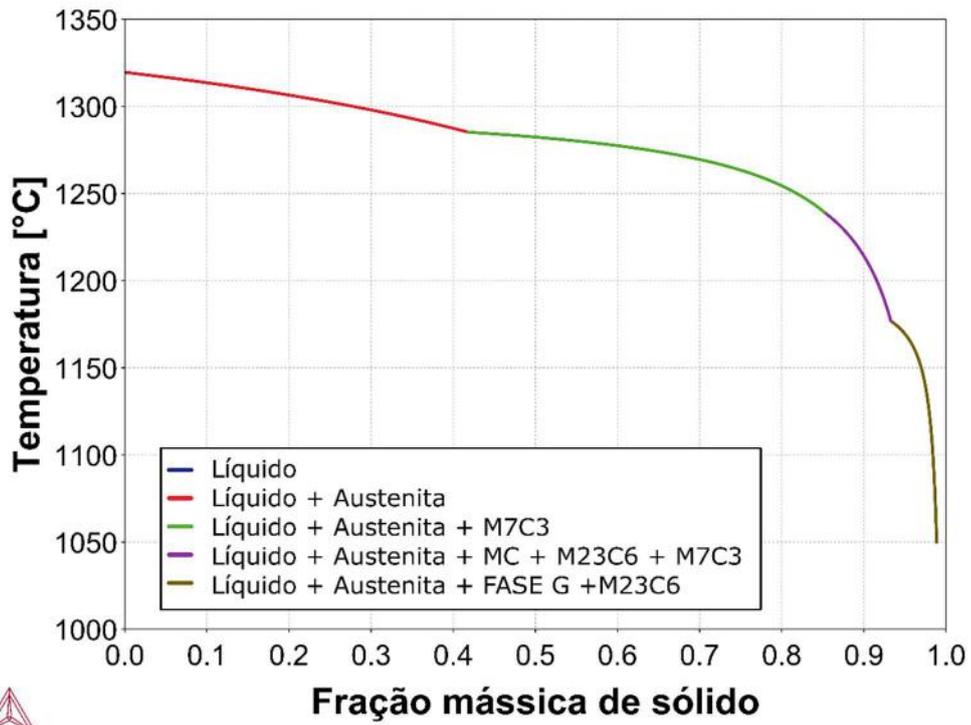


Figura 52: Diagrama de Scheil composição 3.

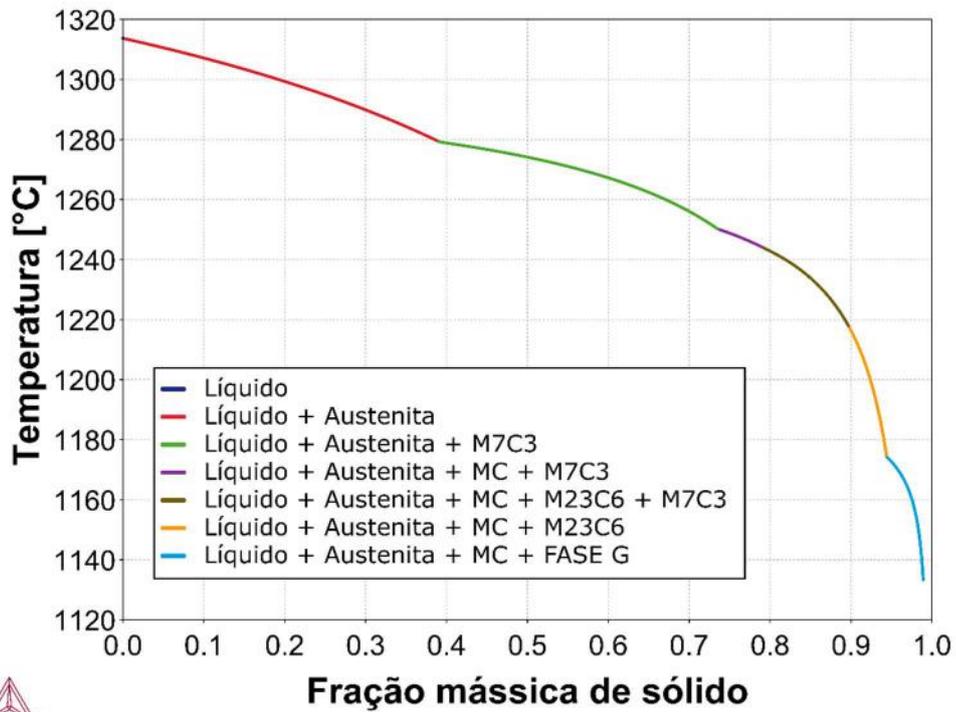


Figura 53: Diagrama de Scheil composição 4.

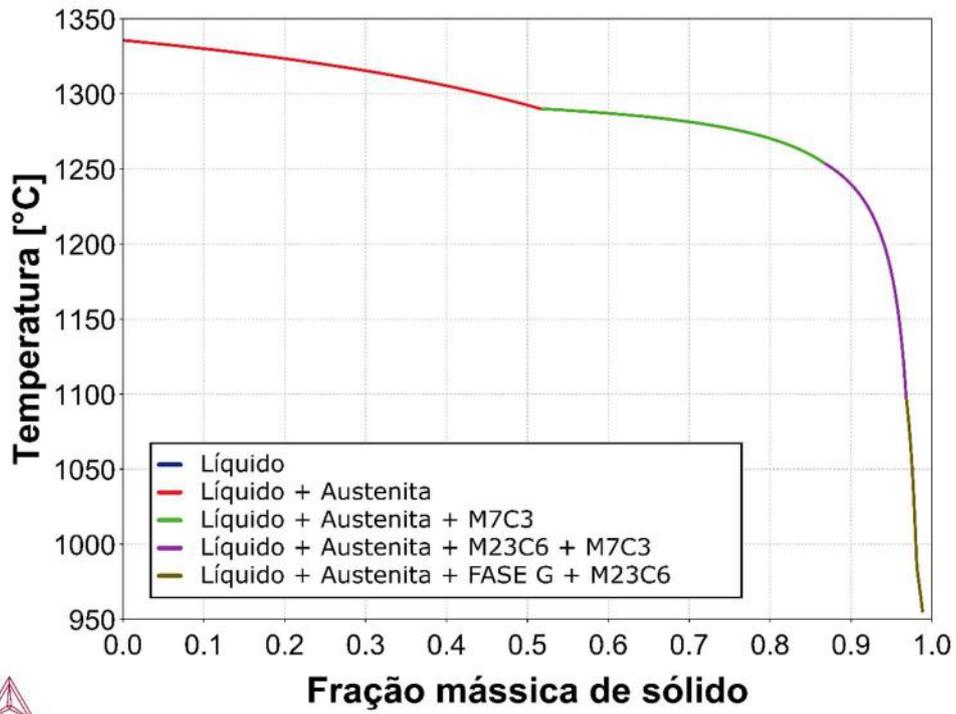


Figura 54: Diagrama de Scheil composição 5.

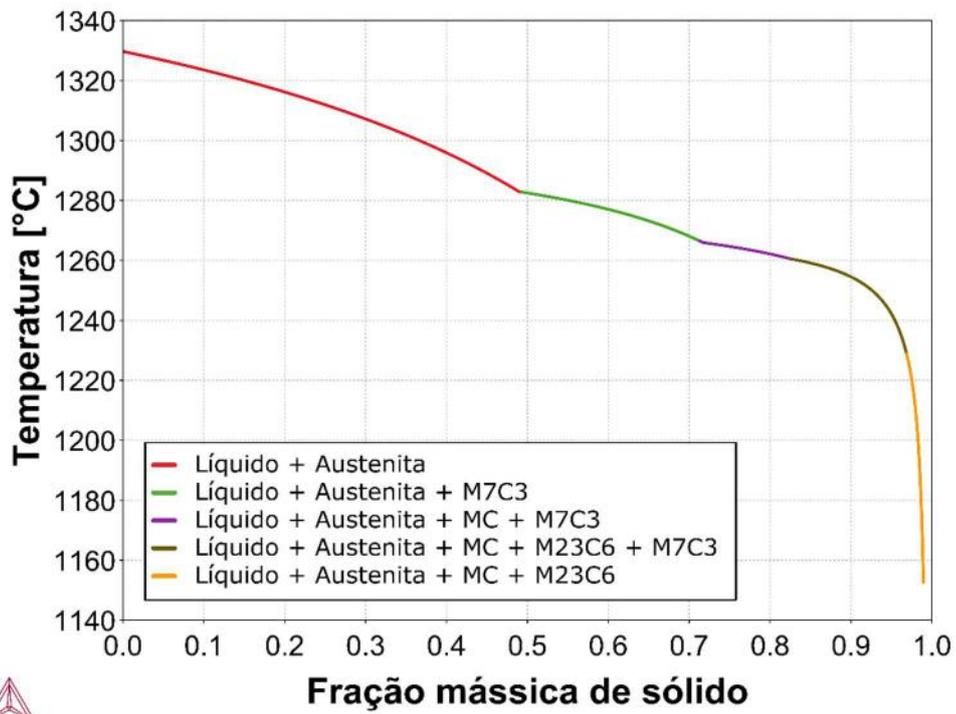


Figura 55: Diagrama de Scheil composição 6.

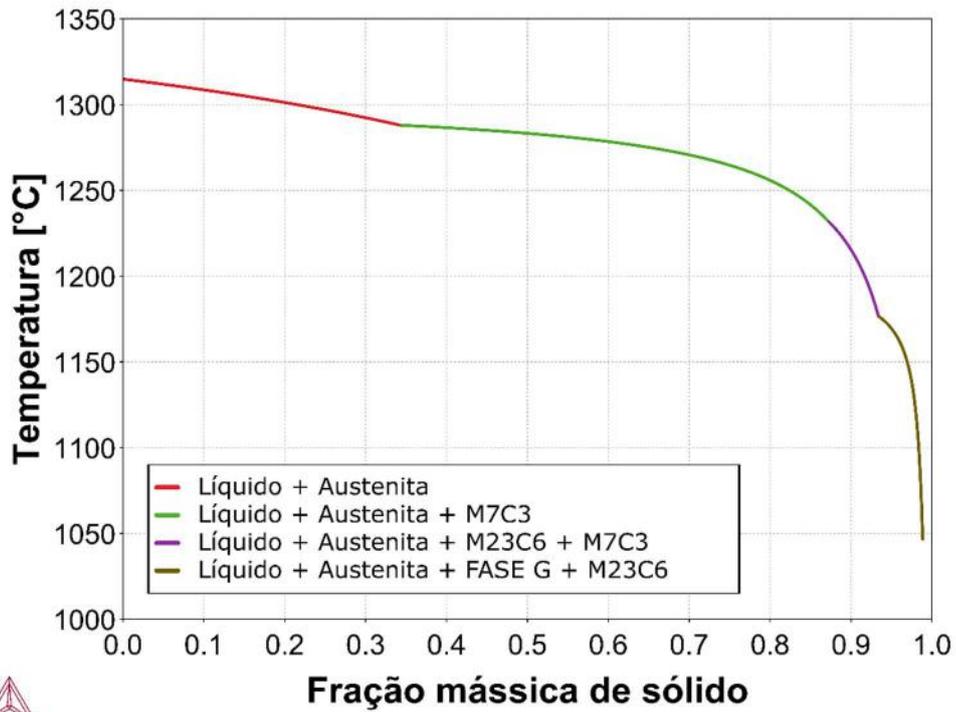


Figura 56: Diagrama de Scheil composição 7.

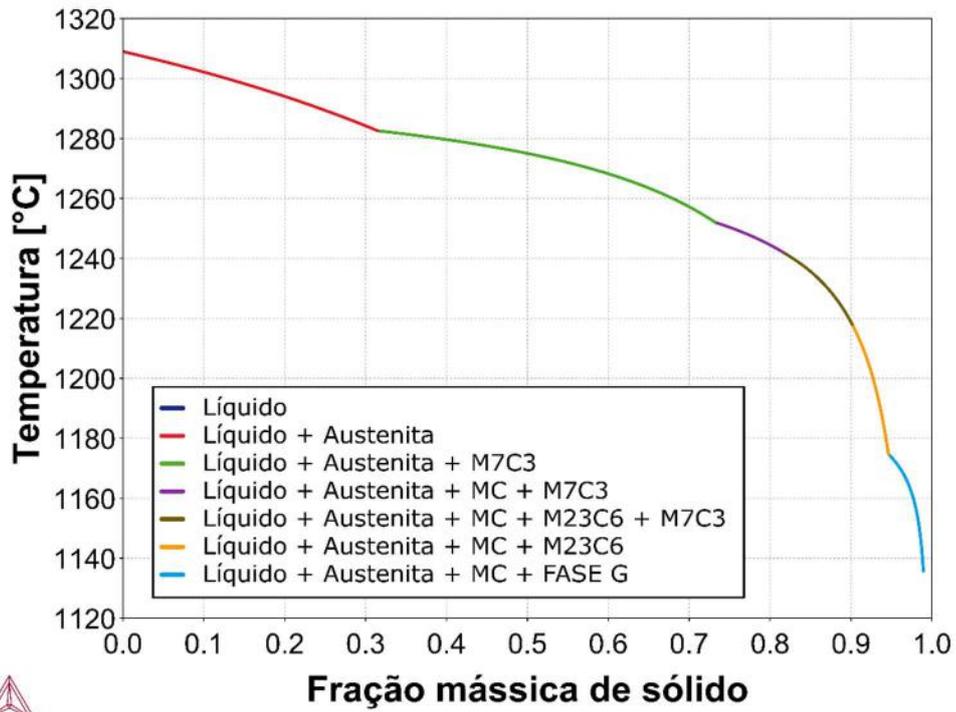


Figura 57: Diagrama de Scheil composição 8

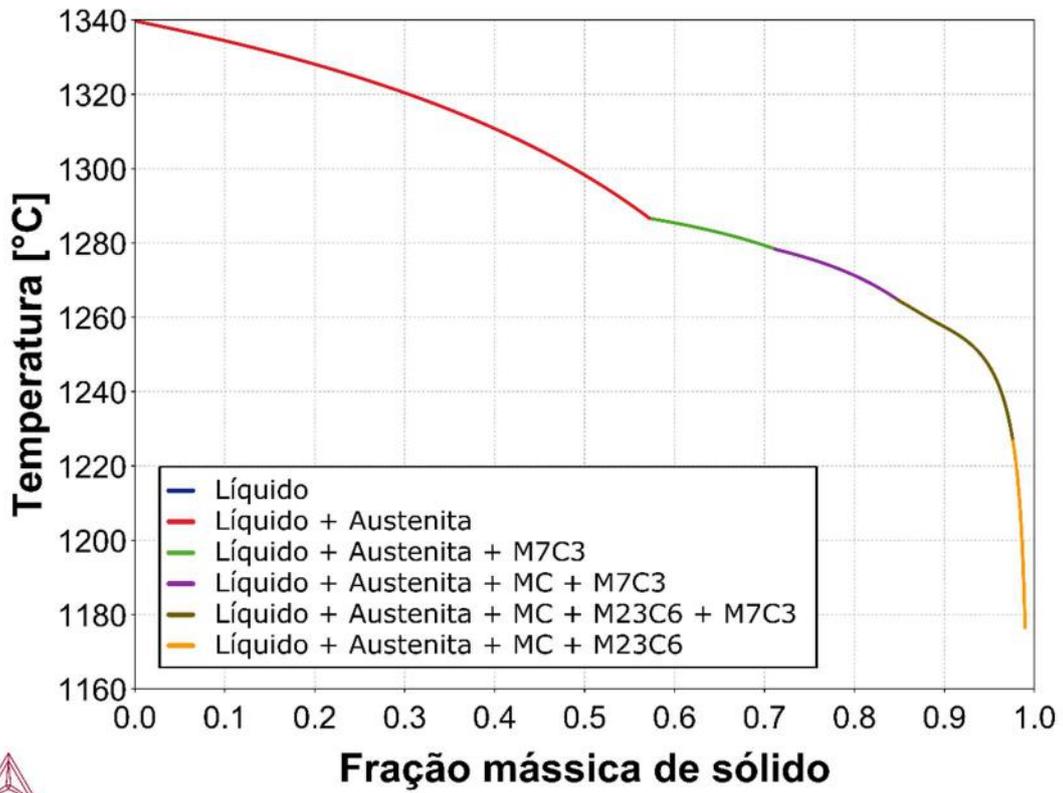


Figura 58: Diagrama de Scheil composição 9

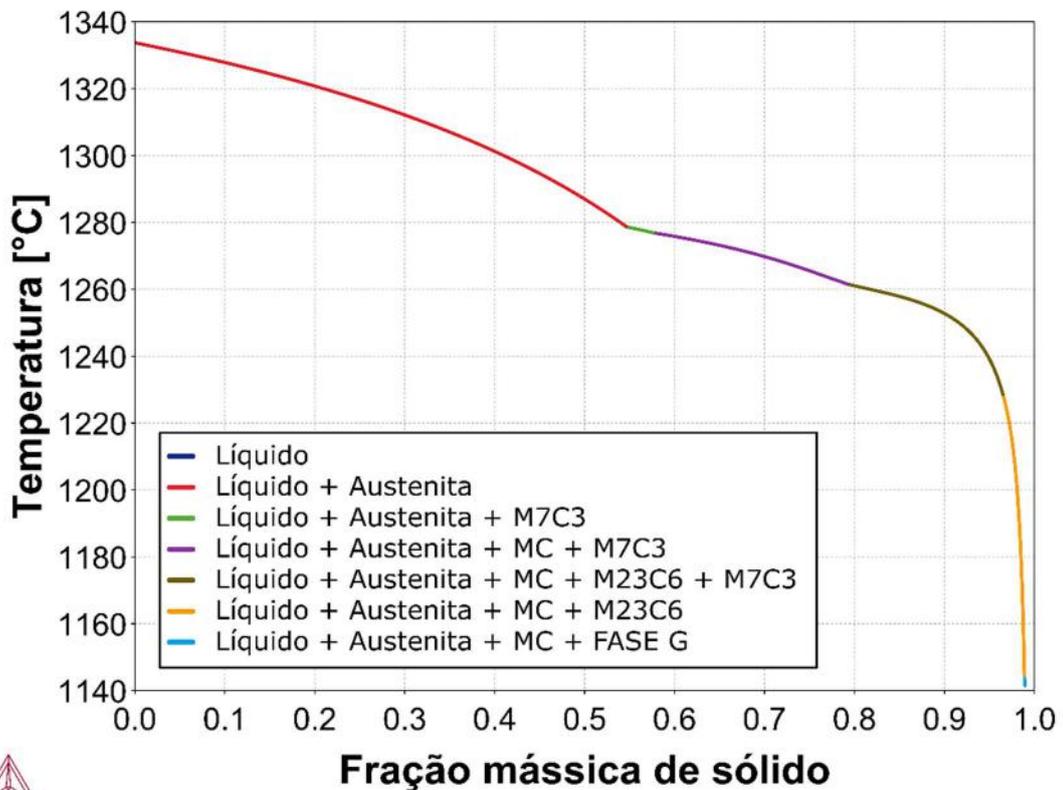


Figura 59: Diagrama de Scheil composição 10

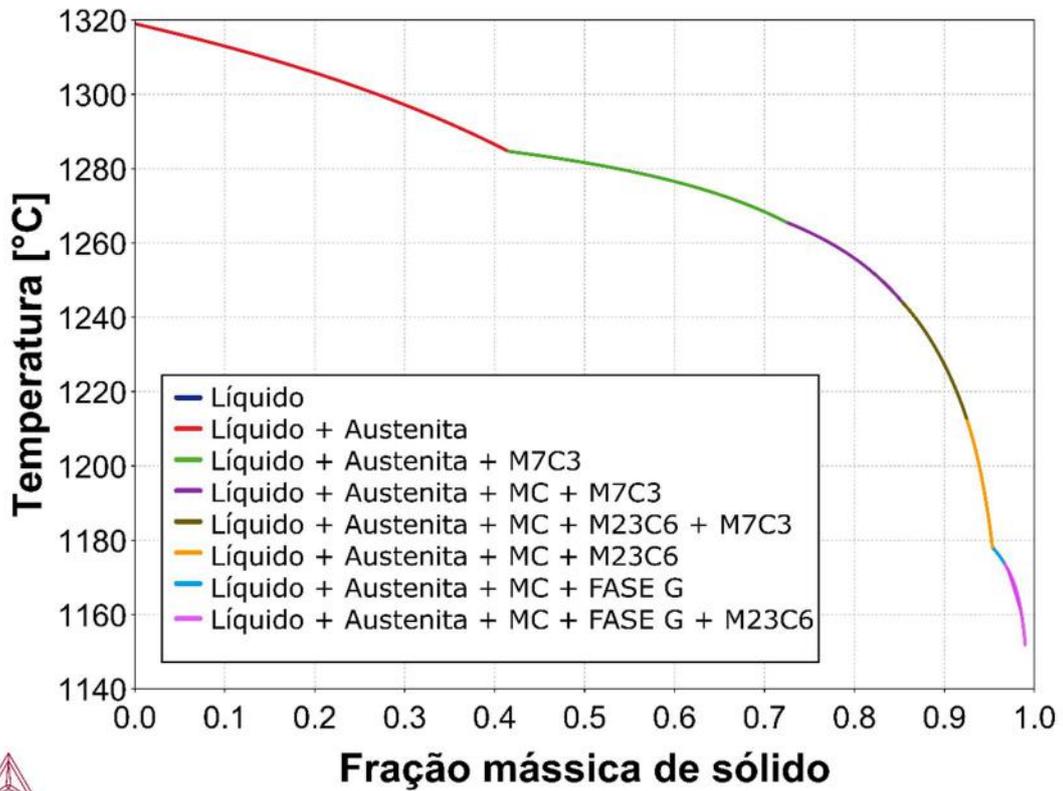


Figura 60: Diagrama de Scheil composição 11.

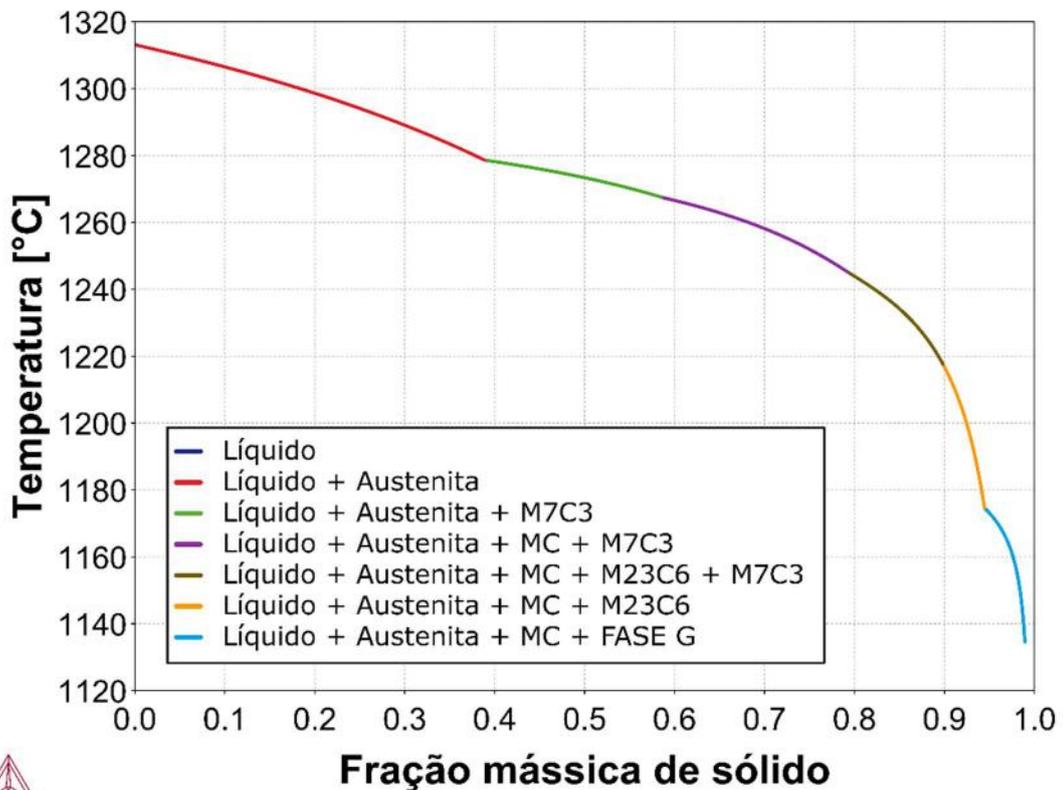


Figura 61: Diagrama de Scheil composição 12.

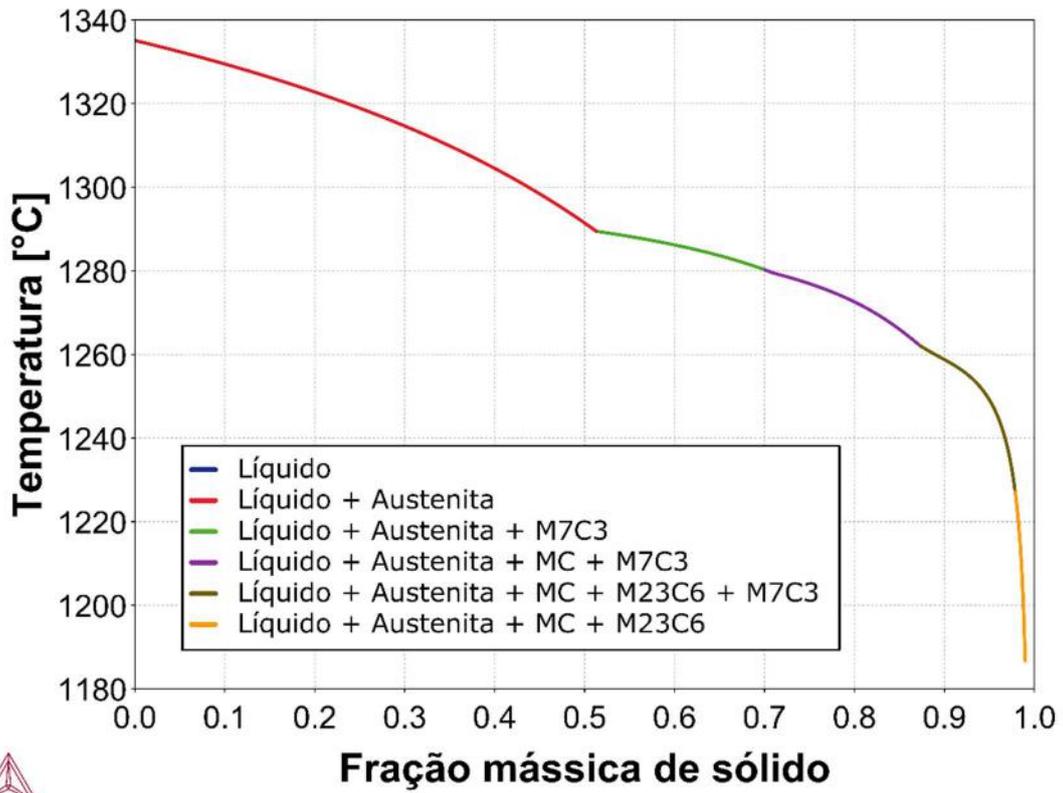


Figura 62: Diagrama de Scheil composição 13.

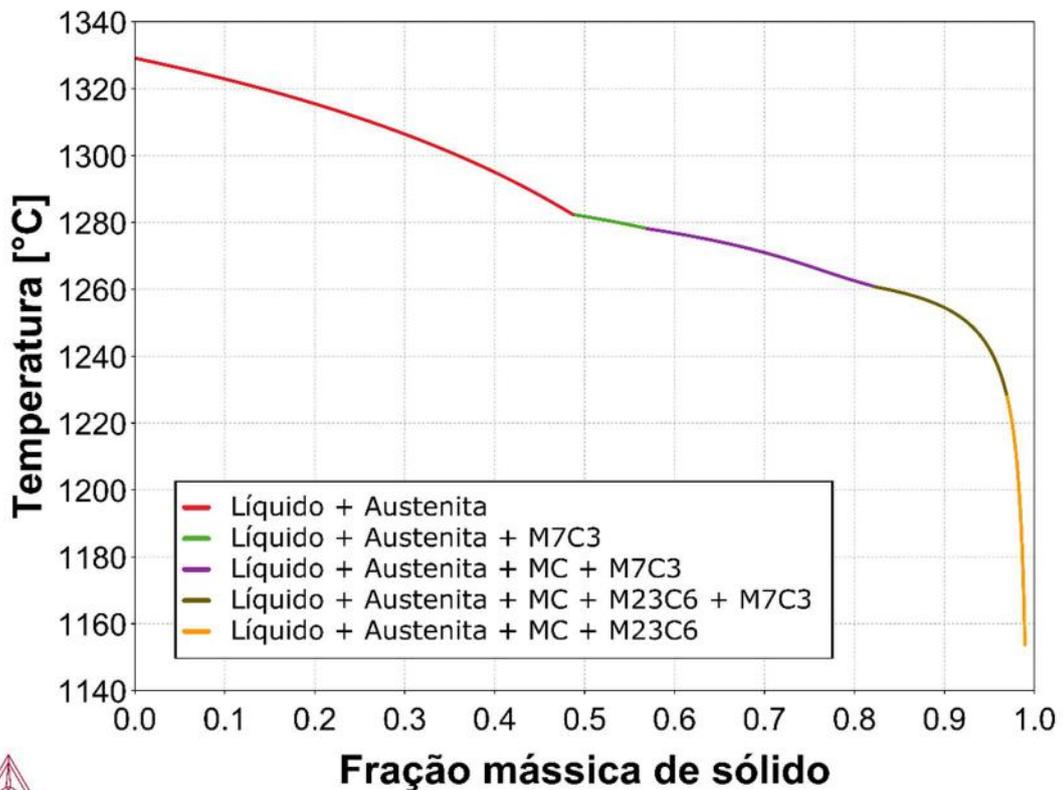


Figura 63: Diagrama de Scheil composição 14.

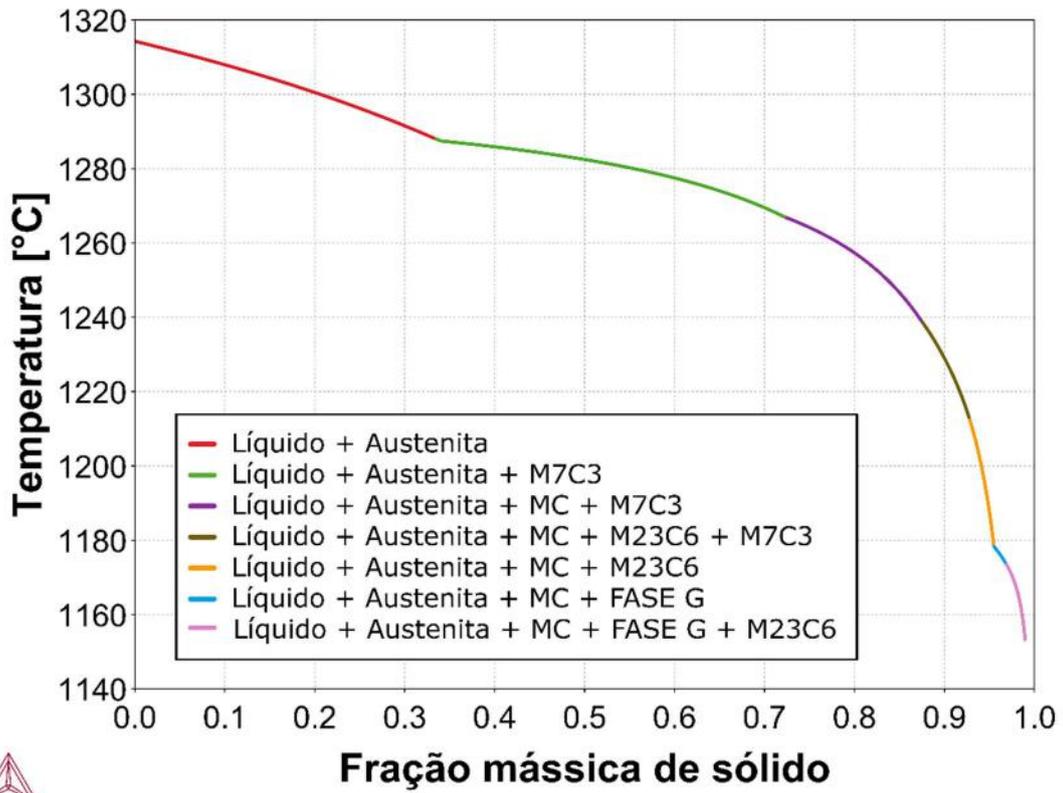


Figura 64: Diagrama de Scheil composição 15.

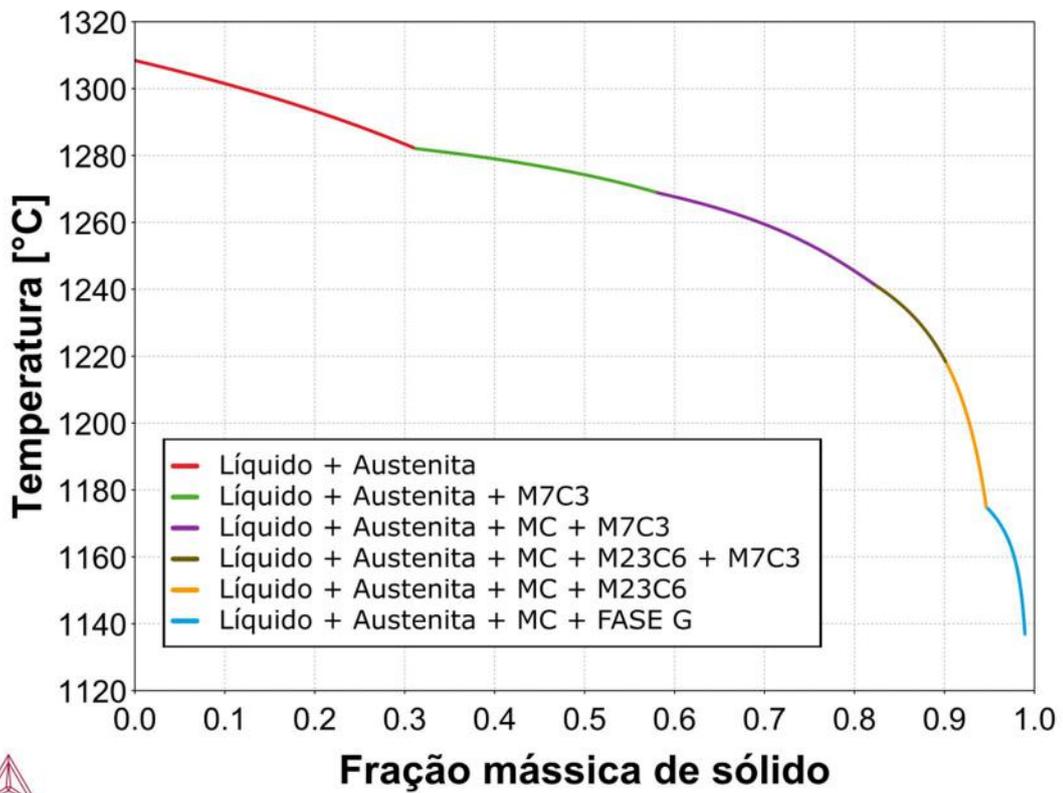


Figura 65: Diagrama de Scheil composição 16.

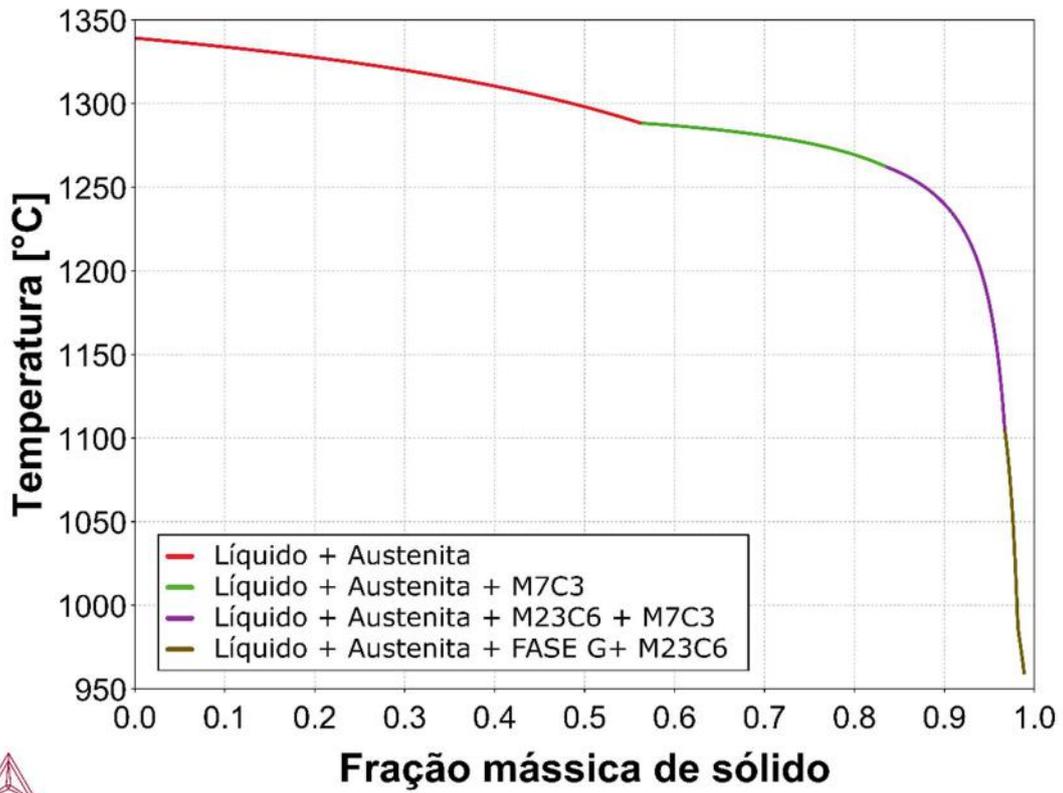


Figura 66: Diagrama de Scheil composição 17.

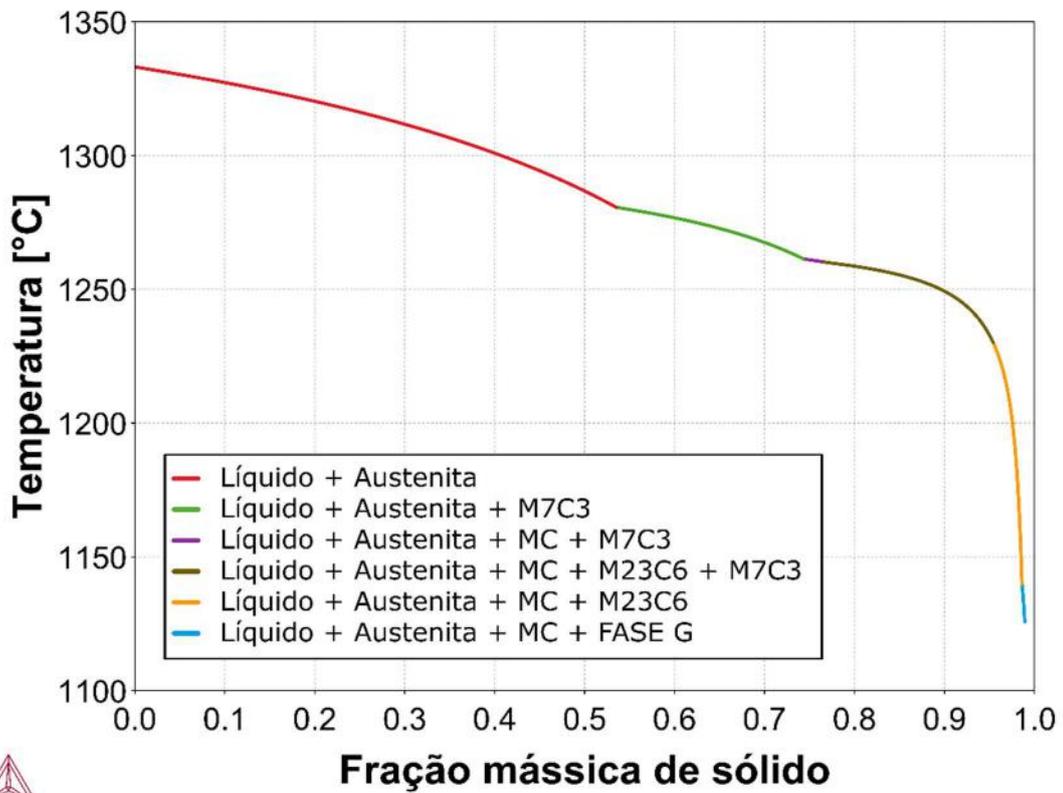


Figura 67: Diagrama de Scheil composição 18.

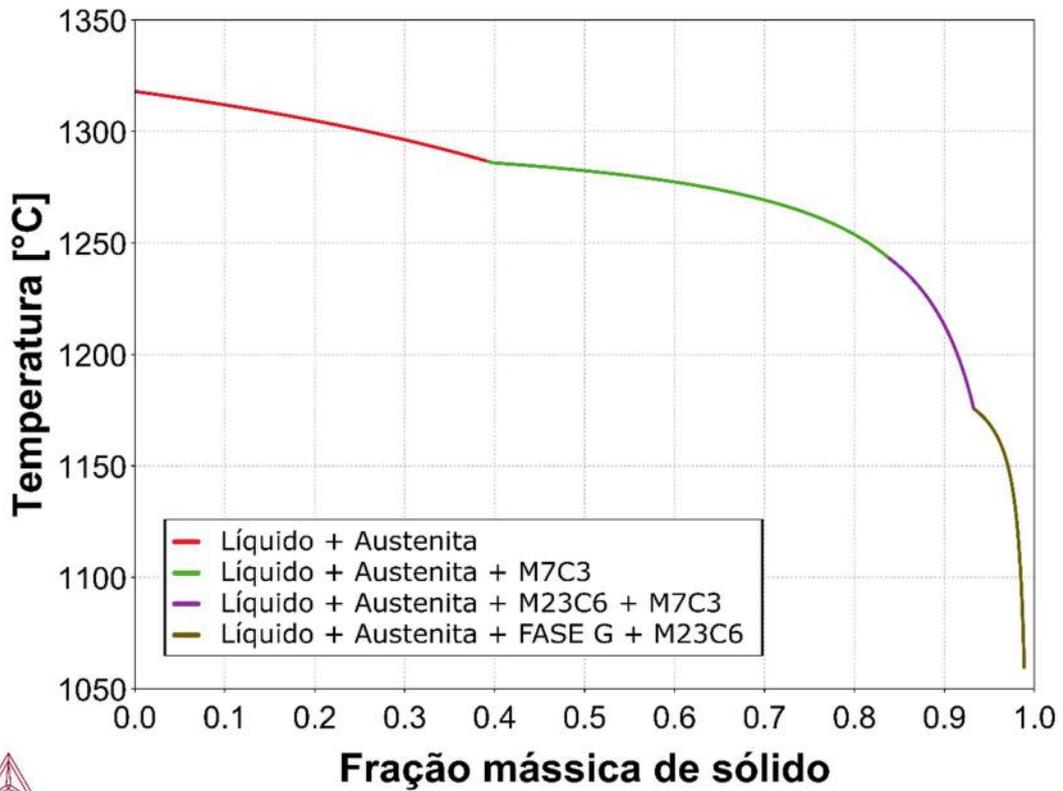


Figura 68: Diagrama de Scheil composição 19.

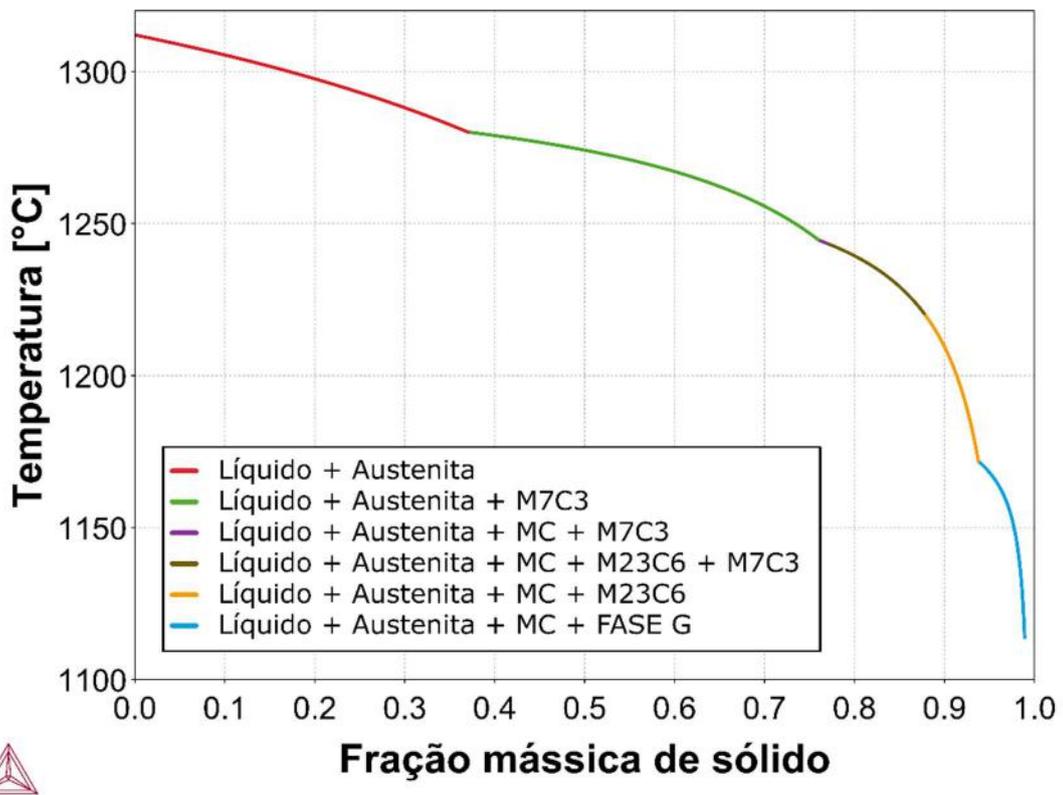


Figura 69: Diagrama de Scheil composição 20.

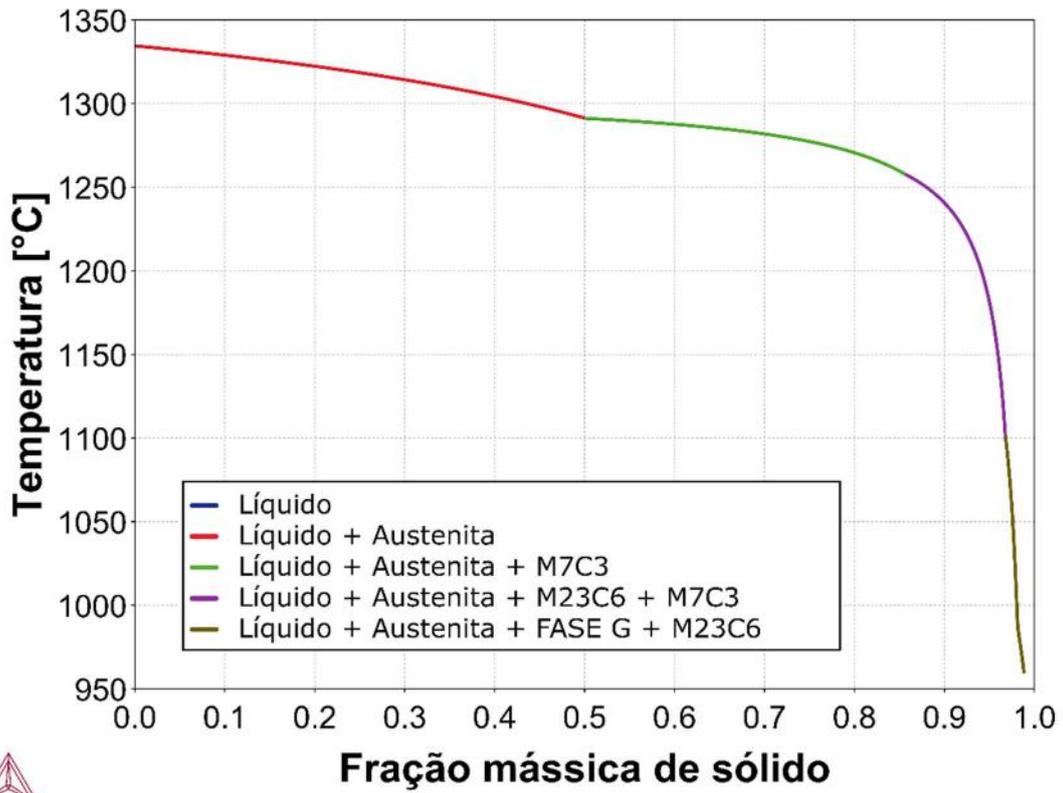


Figura 70: Diagrama de Scheil composição 21.

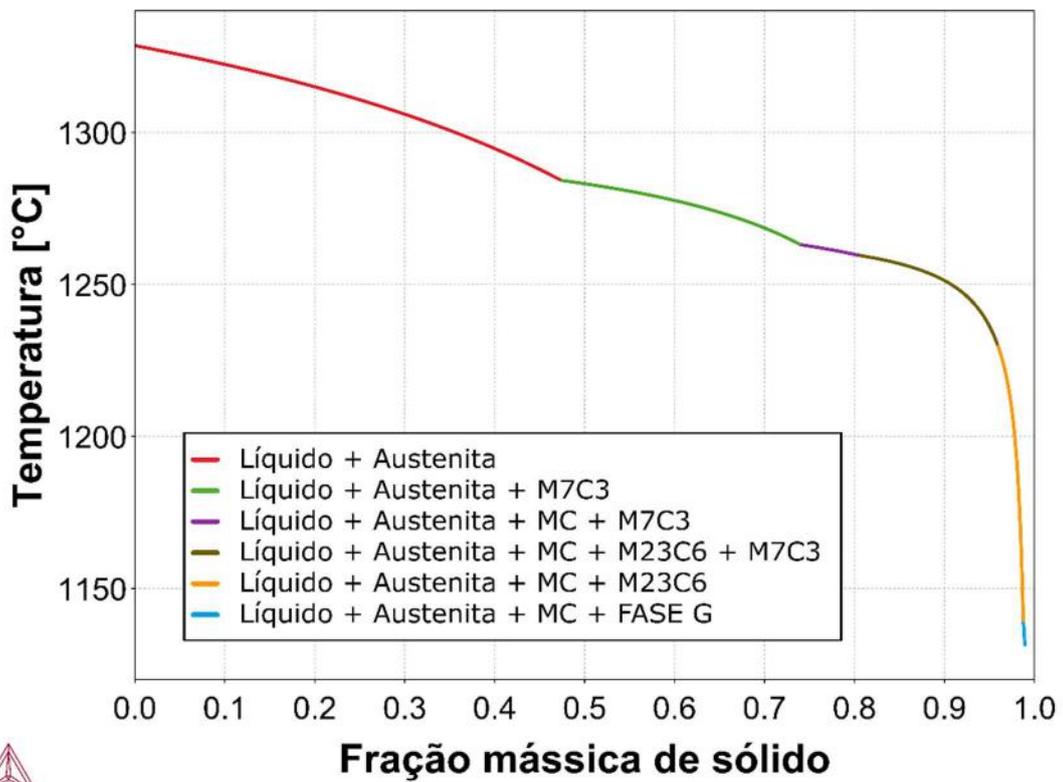


Figura 71: Diagrama de Scheil composição 22.

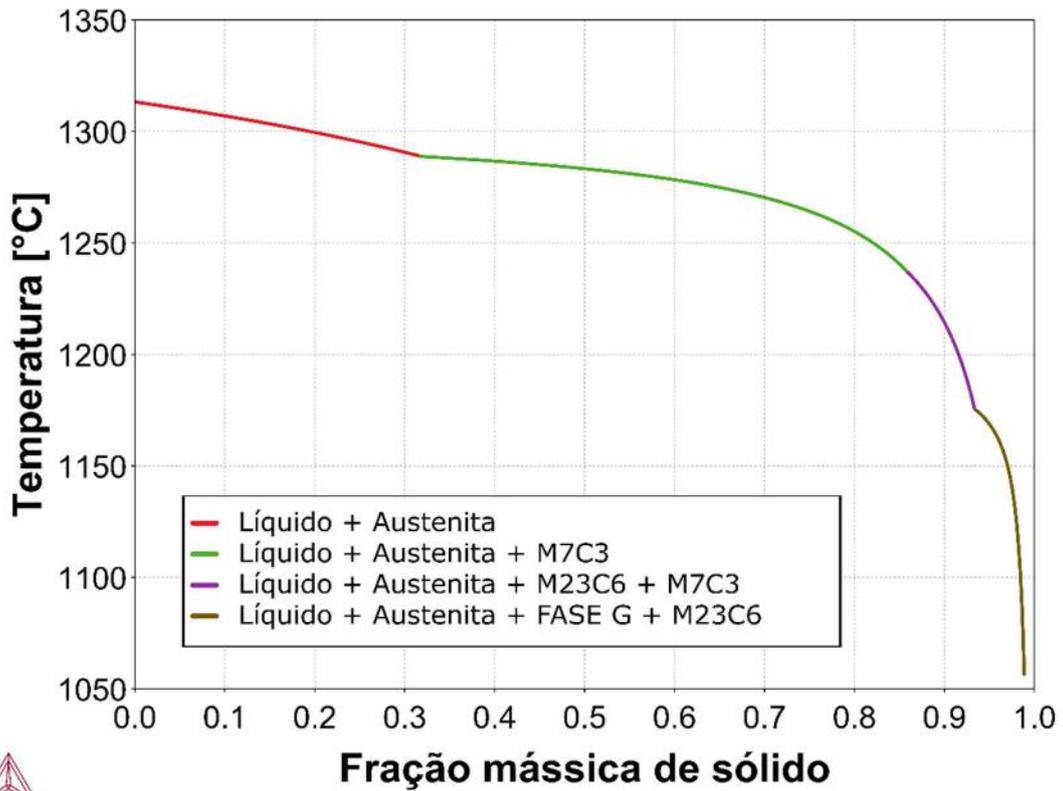


Figura 72: Diagrama de Scheil composição 23.

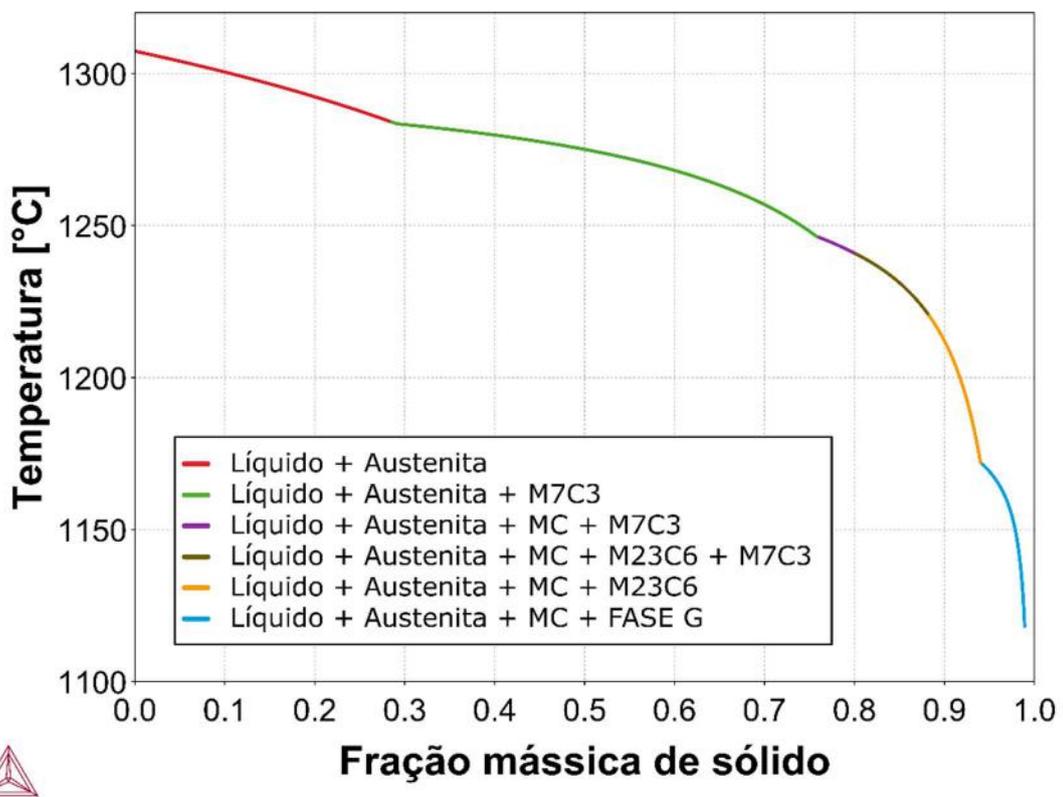


Figura 73: Diagrama de Scheil composição 24.

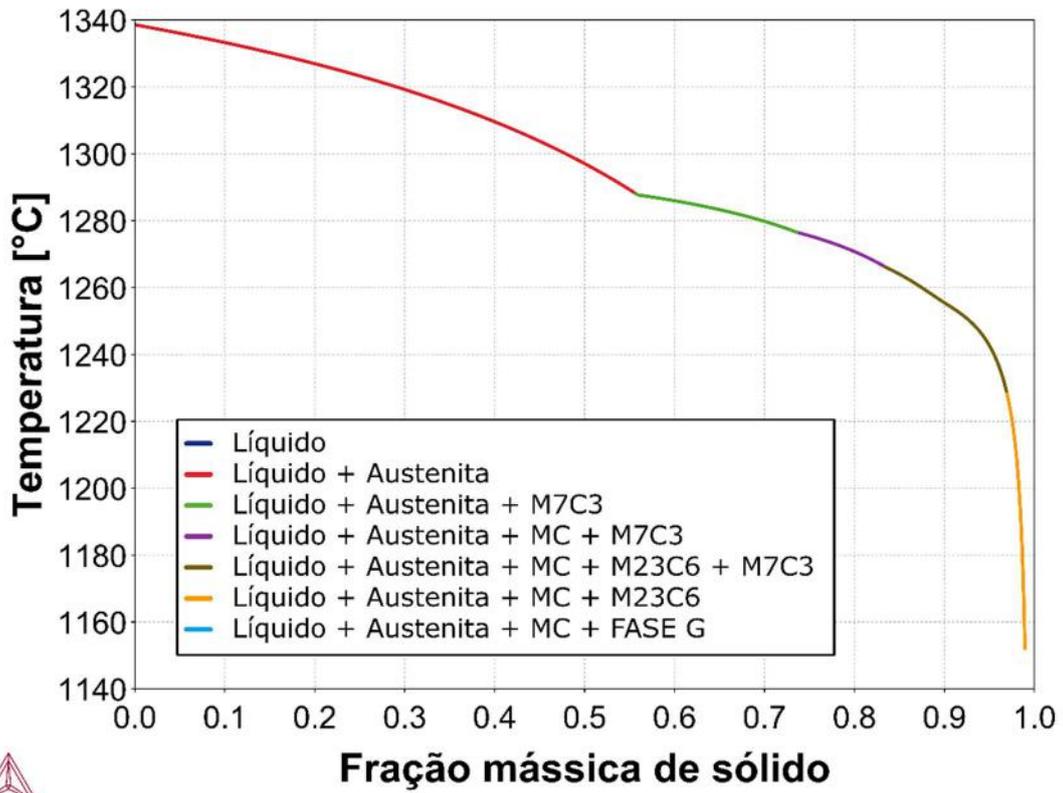


Figura 74: Diagrama de Scheil composição 25.

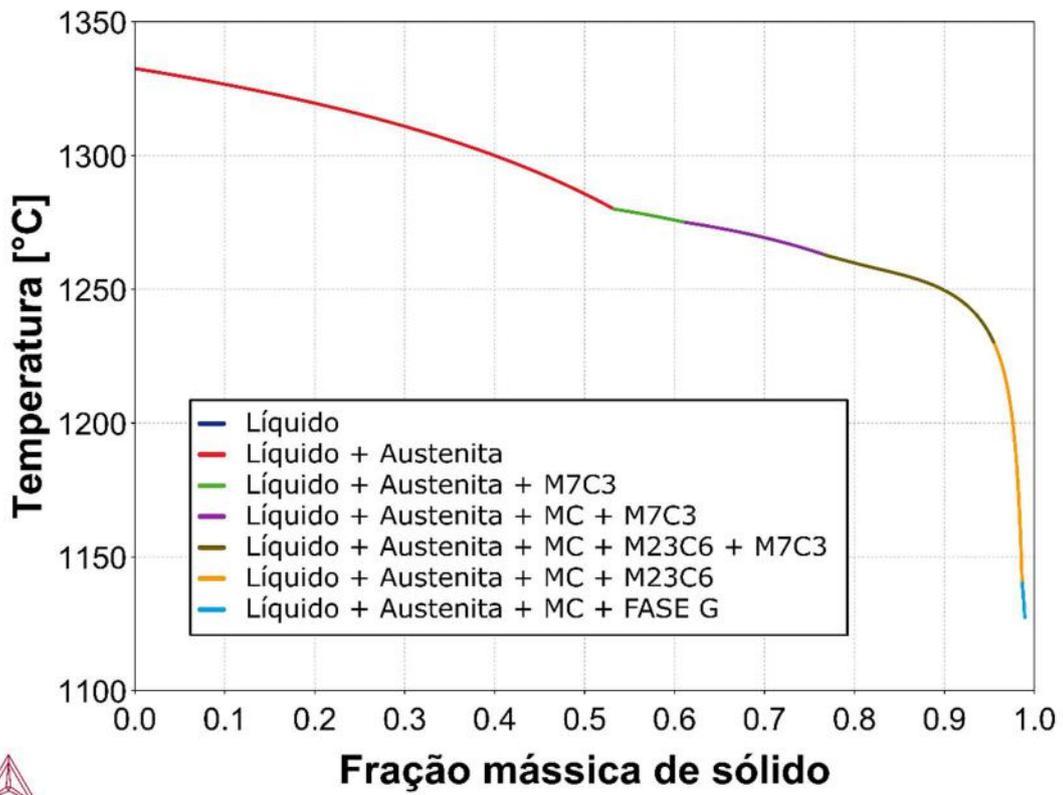


Figura 75: Diagrama de Scheil composição 26.

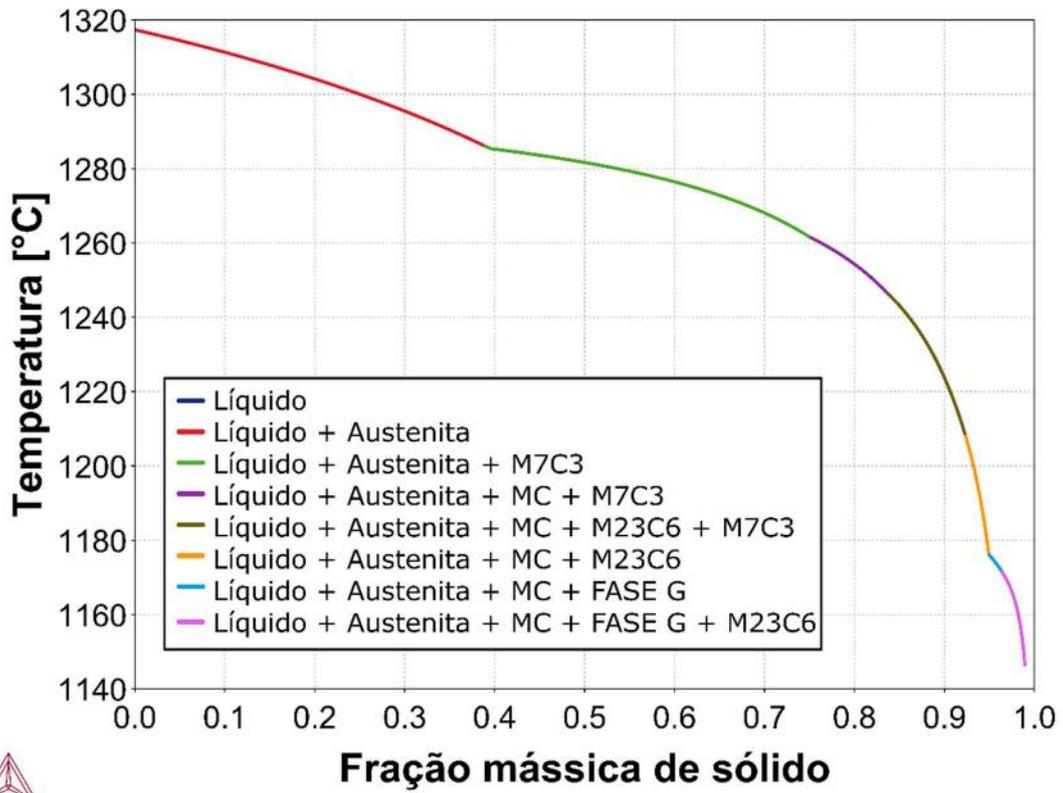


Figura 76: Diagrama de Scheil composição 27.

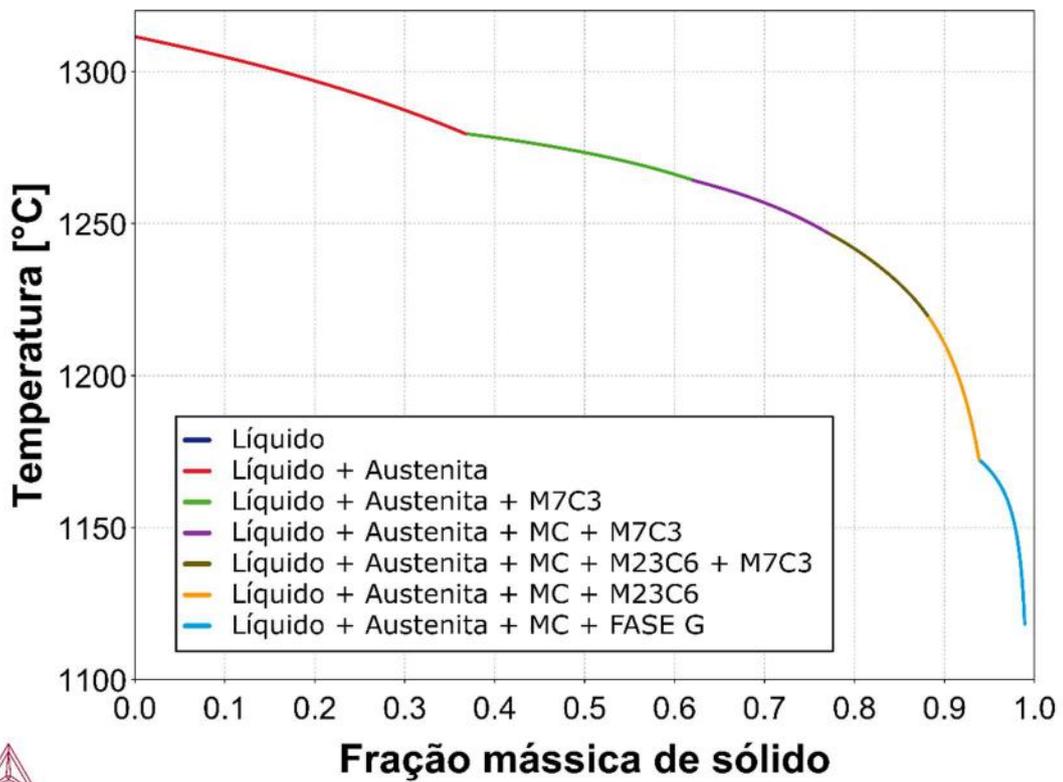


Figura 77: Diagrama de Scheil composição 28.

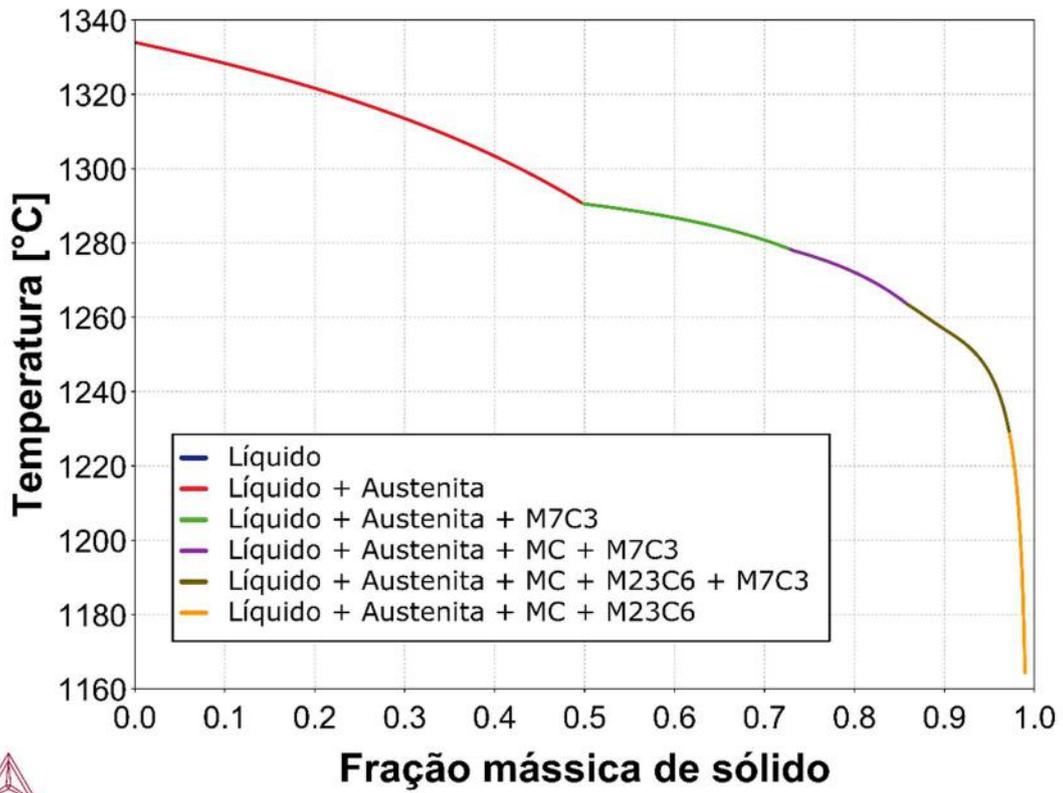


Figura 78: Diagrama de Scheil composição 29.

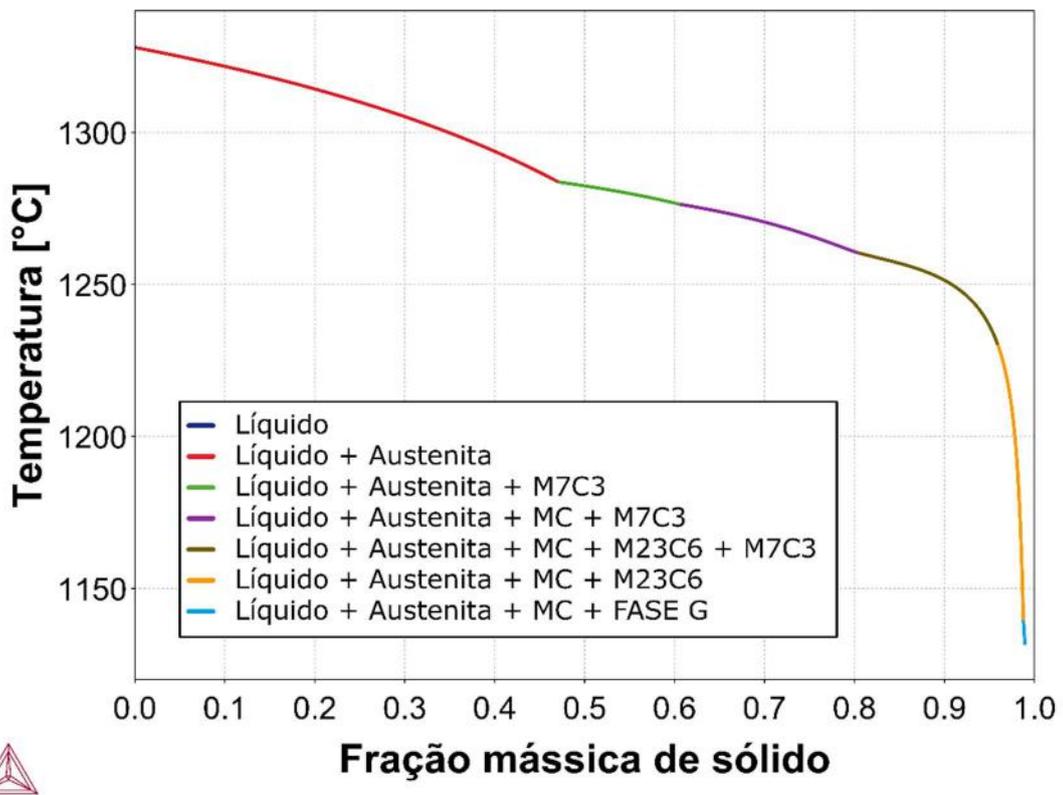


Figura 79: Diagrama de Scheil composição 30.

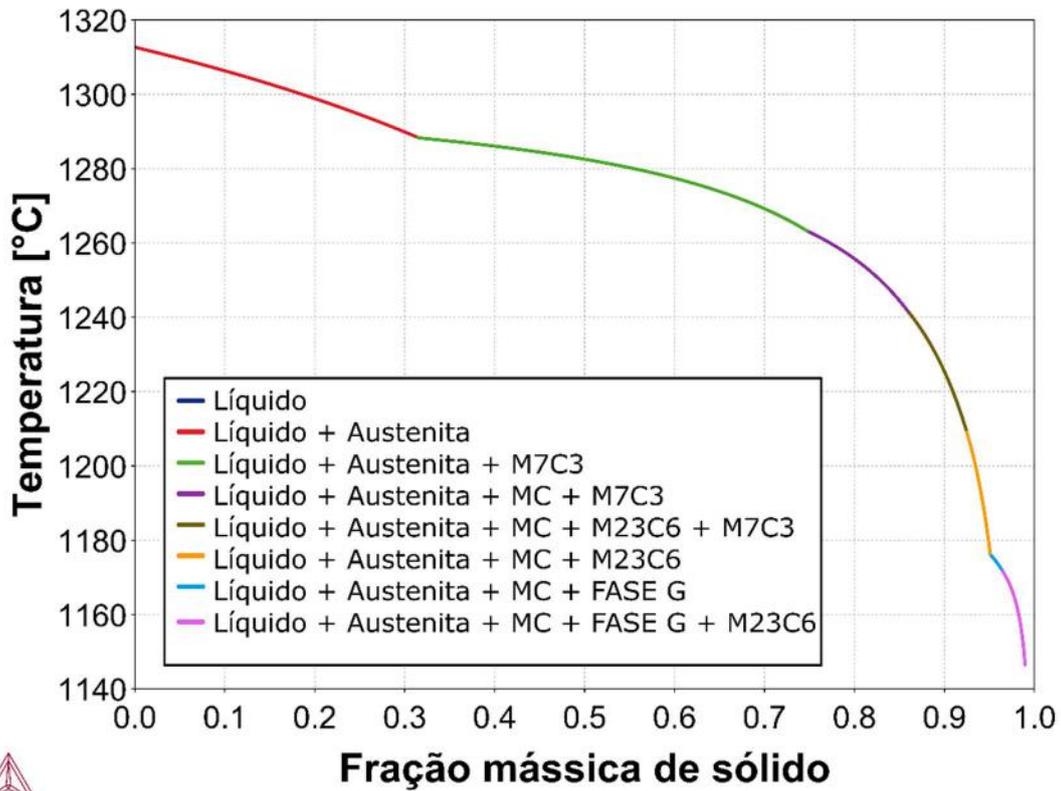


Figura 80: Diagrama de Scheil composição 31.

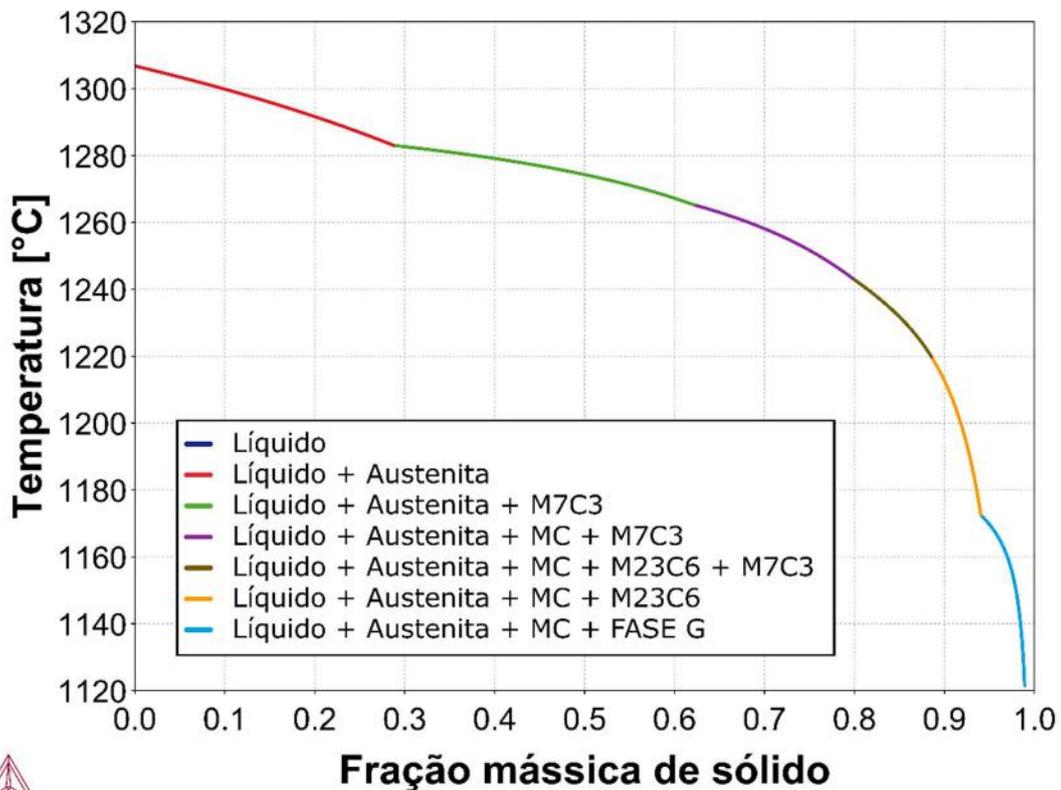


Figura 81: Diagrama de Scheil composição 32.

7.2. Curvas de estabilidade das fases

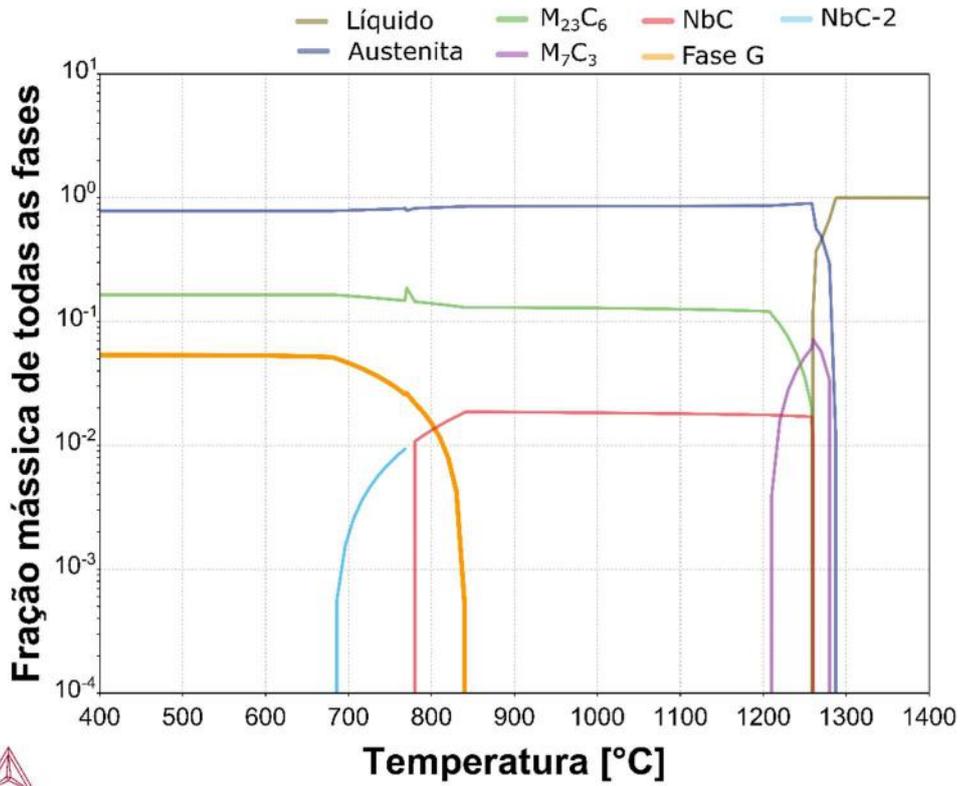


Figura 82: Curva de estabilidade das fases da composição 1.

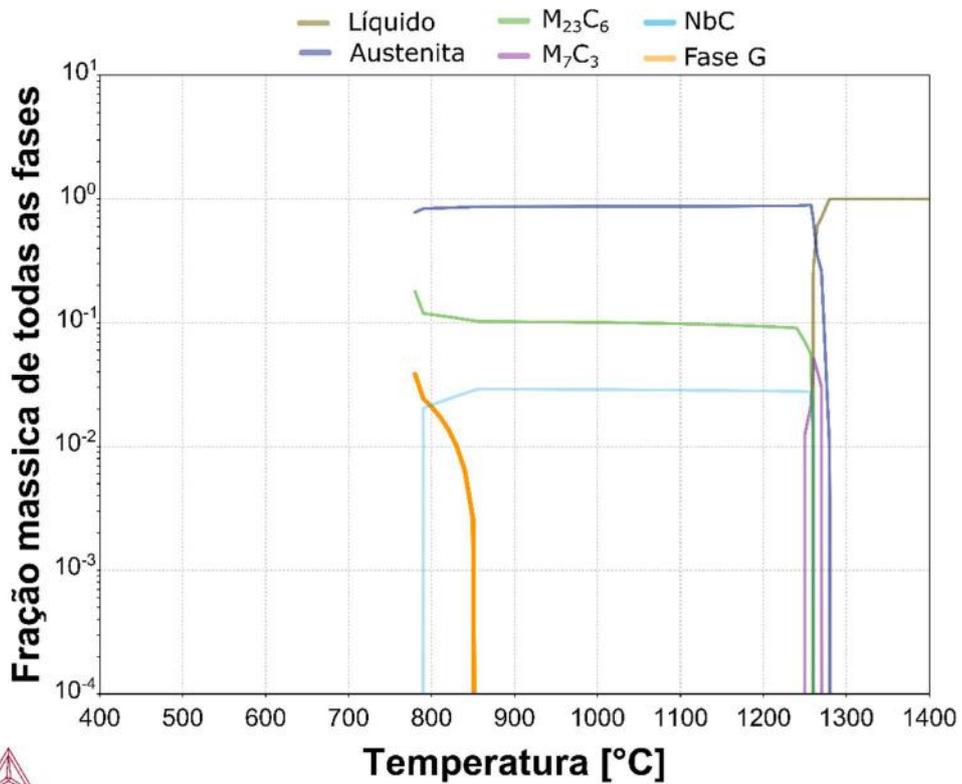


Figura 83: Curva de estabilidade das fases da composição 2.

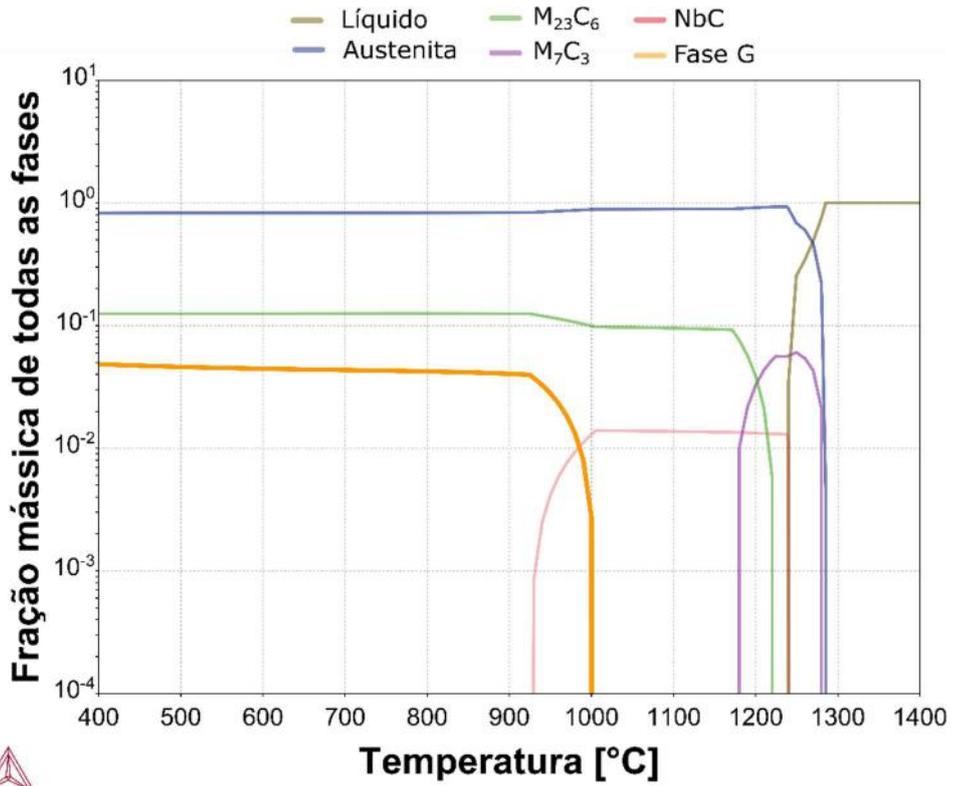


Figura 84: Curva de estabilidade das fases da composição 3.

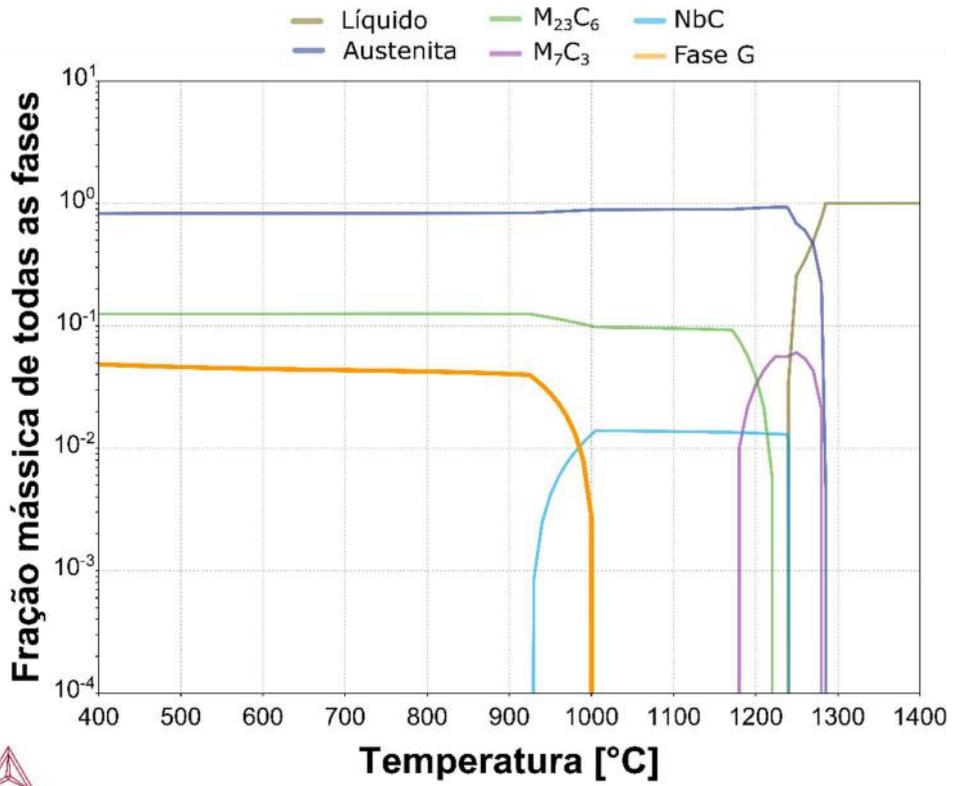


Figura 85: Curva de estabilidade das fases da composição 4.

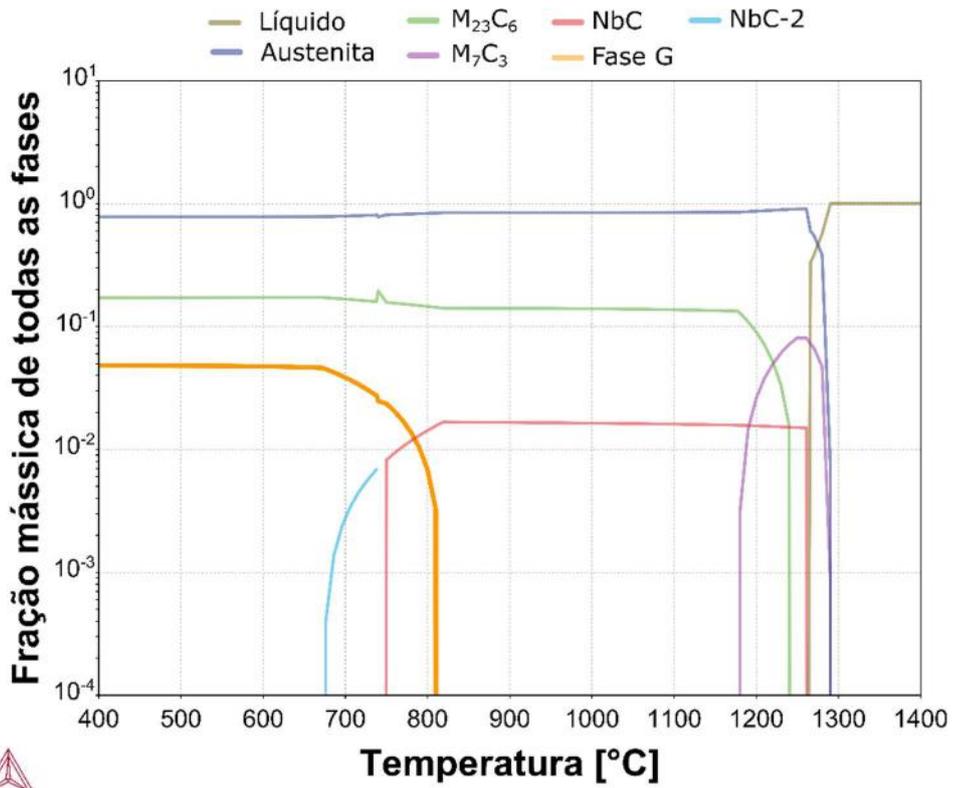


Figura 86: Curva de estabilidade das fases da composição 5.

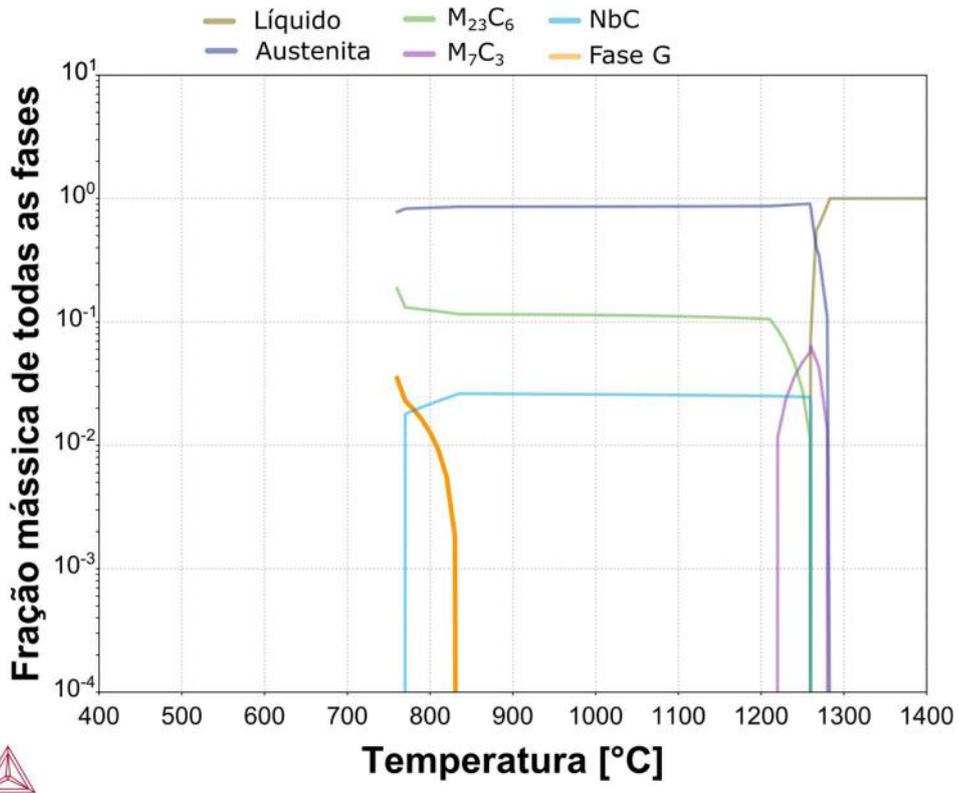


Figura 87: Curva de estabilidade das fases da composição 6.

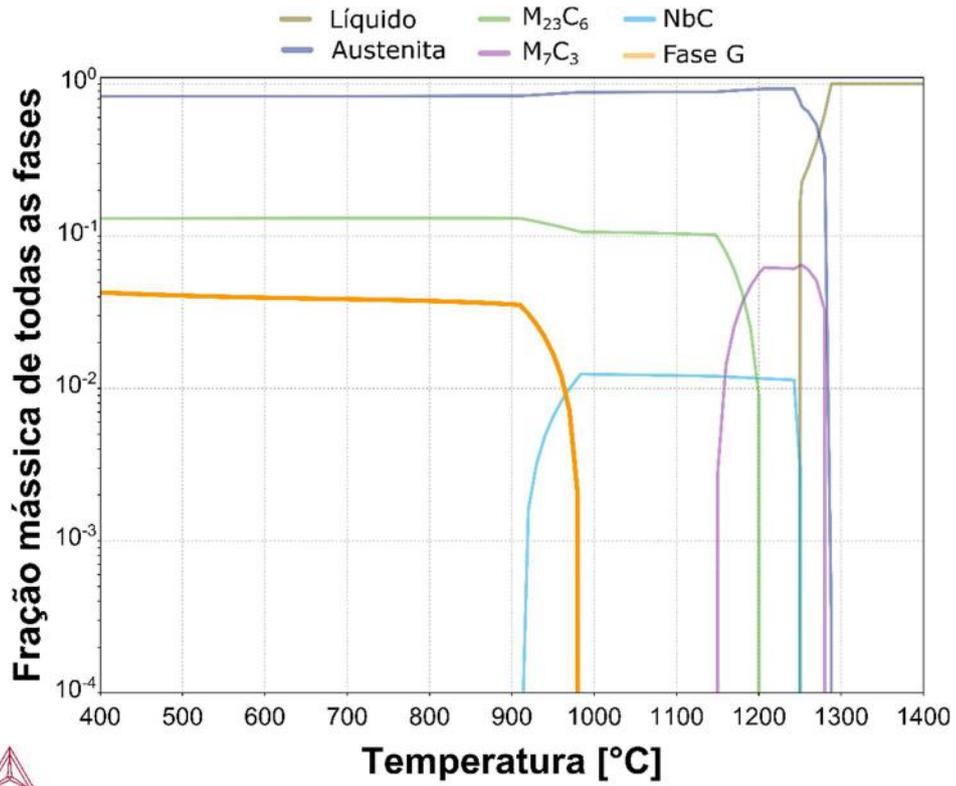


Figura 88: Curva de estabilidade das fases da composição 7.

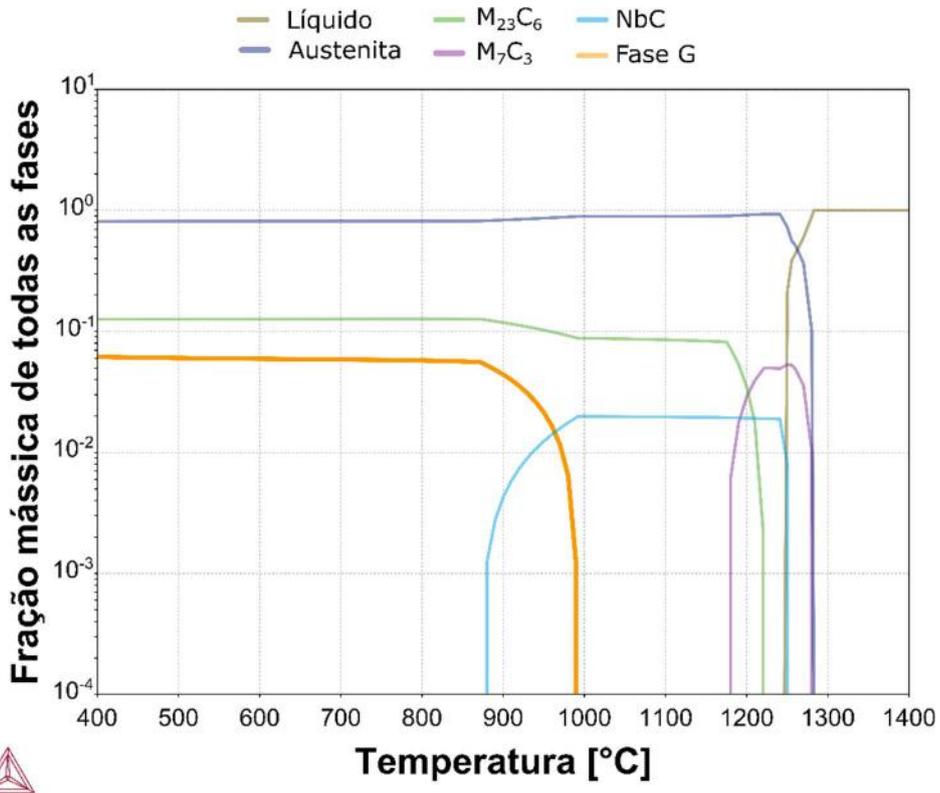


Figura 89: Curva de estabilidade das fases da composição 8.

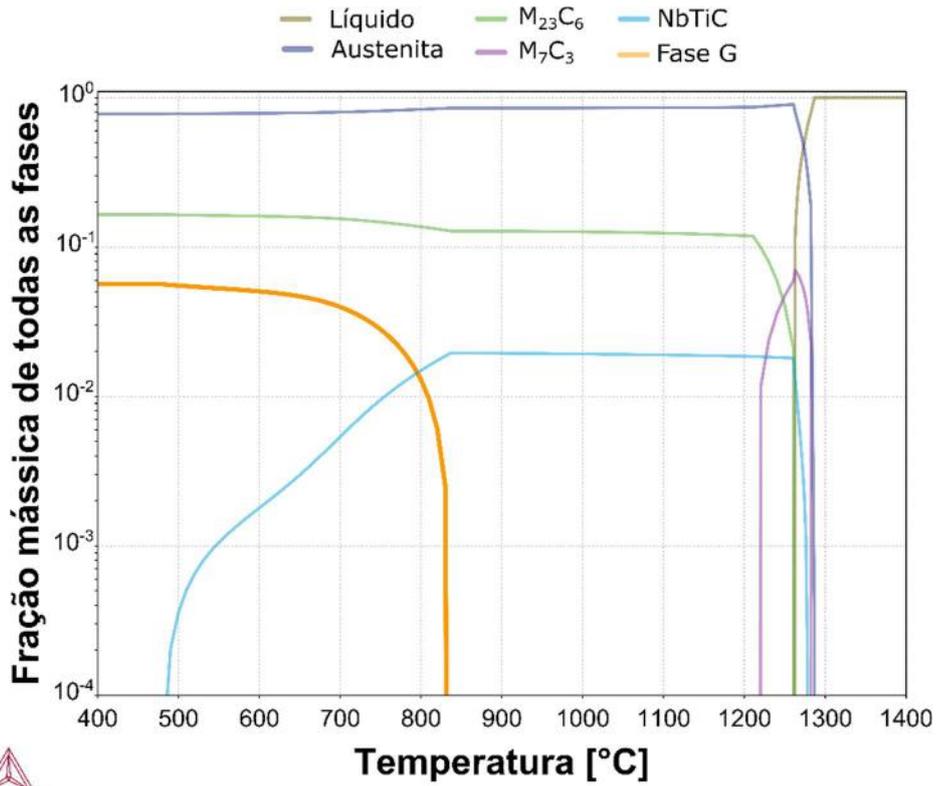


Figura 90: Curva de estabilidade das fases da composição 9.

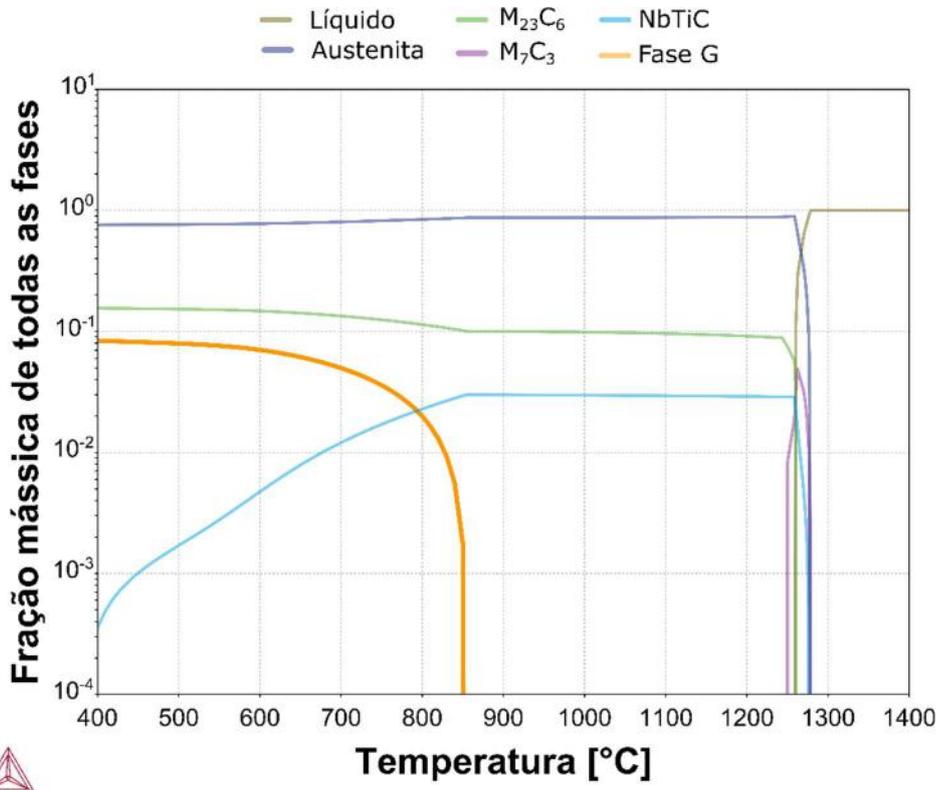


Figura 91: Curva de estabilidade das fases da composição 10.

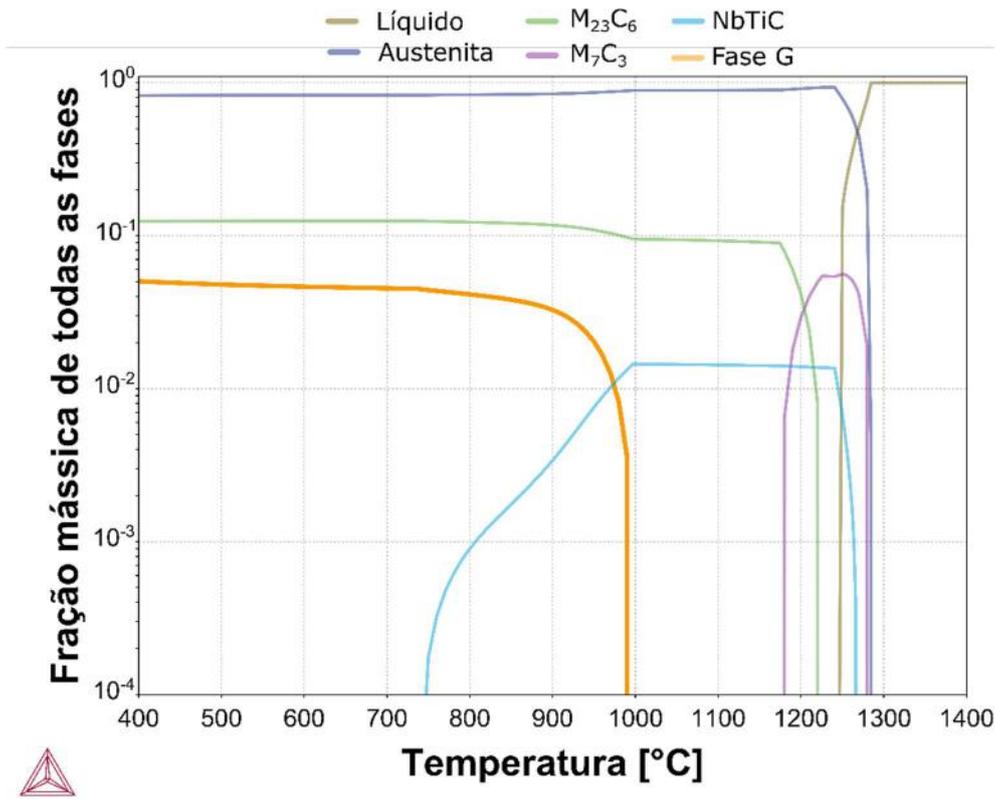


Figura 92: Curva de estabilidade das fases da composição 11.

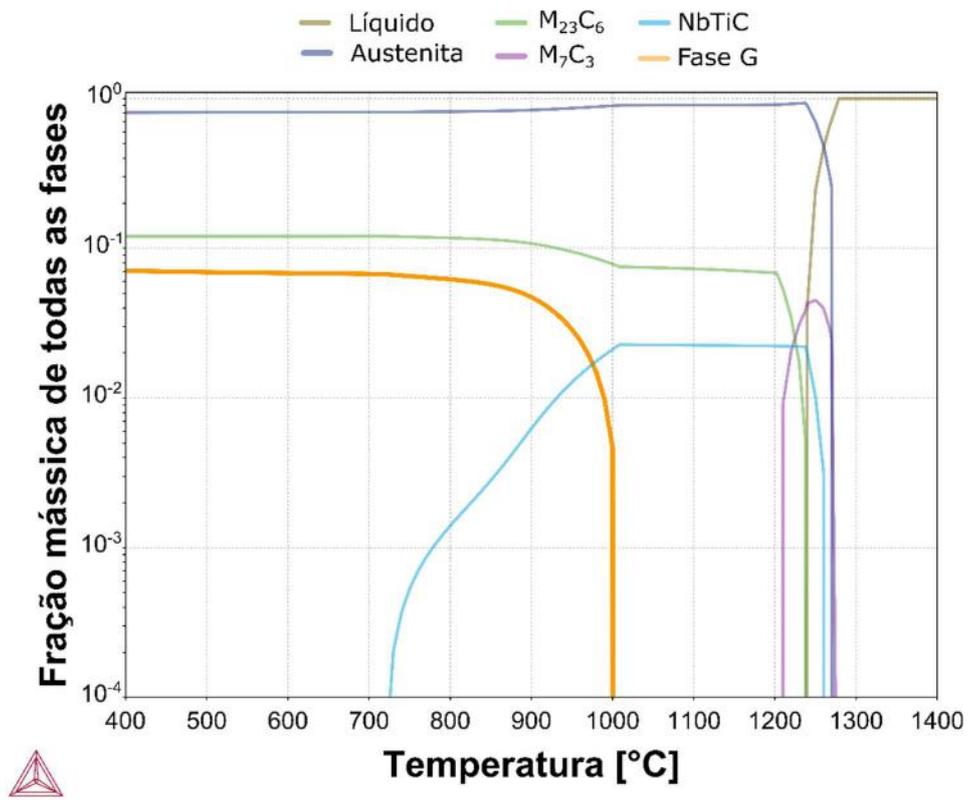


Figura 93: Curva de estabilidade das fases da composição 12.

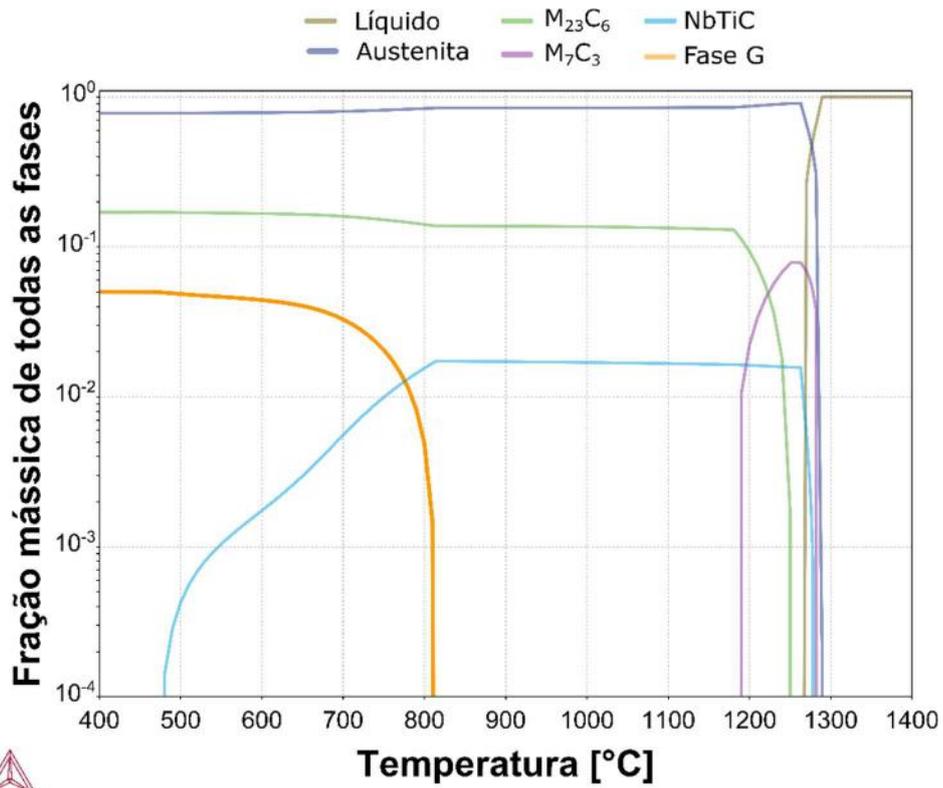


Figura 94: Curva de estabilidade das fases da composição 13.

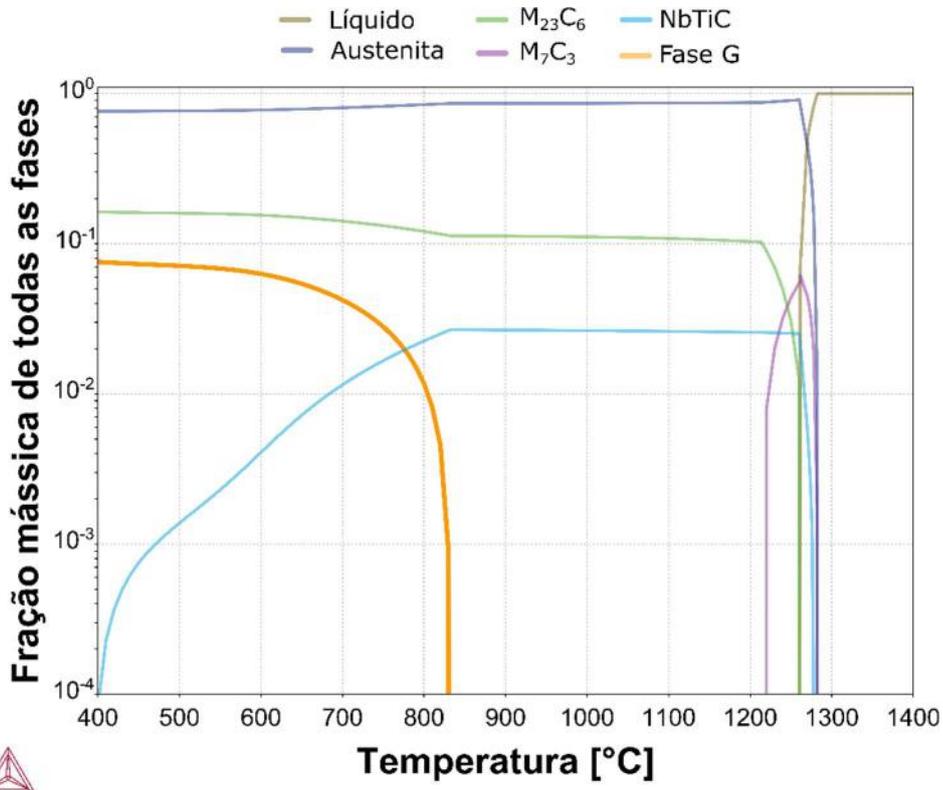


Figura 95: Curva de estabilidade das fases da composição 14.

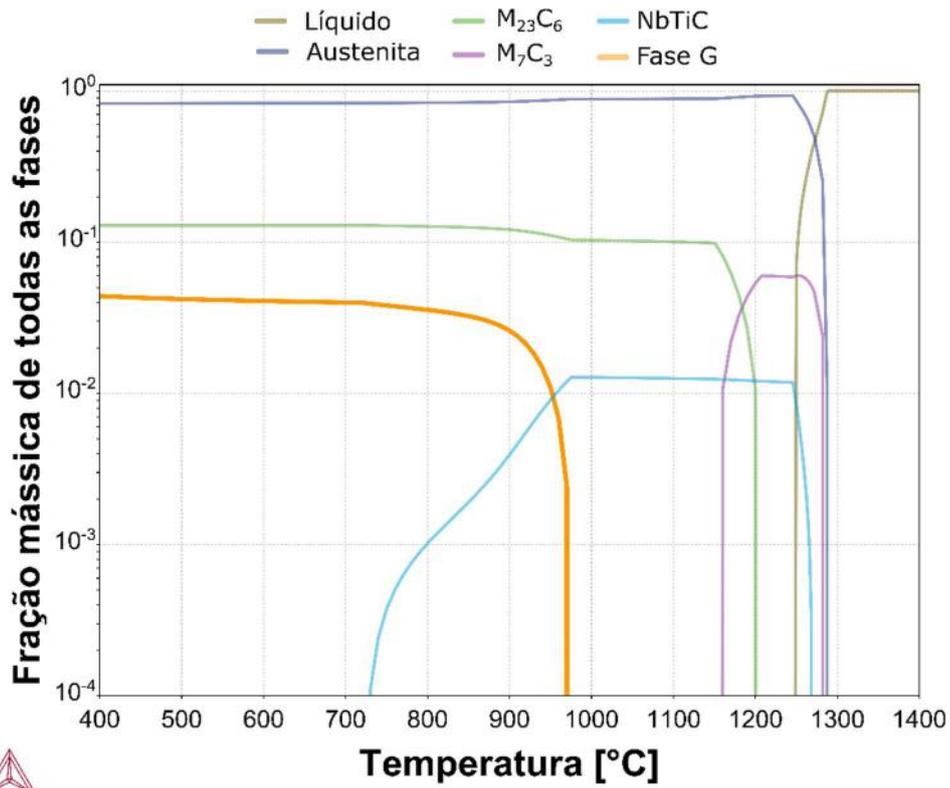


Figura 96: Curva de estabilidade das fases da composição 15.

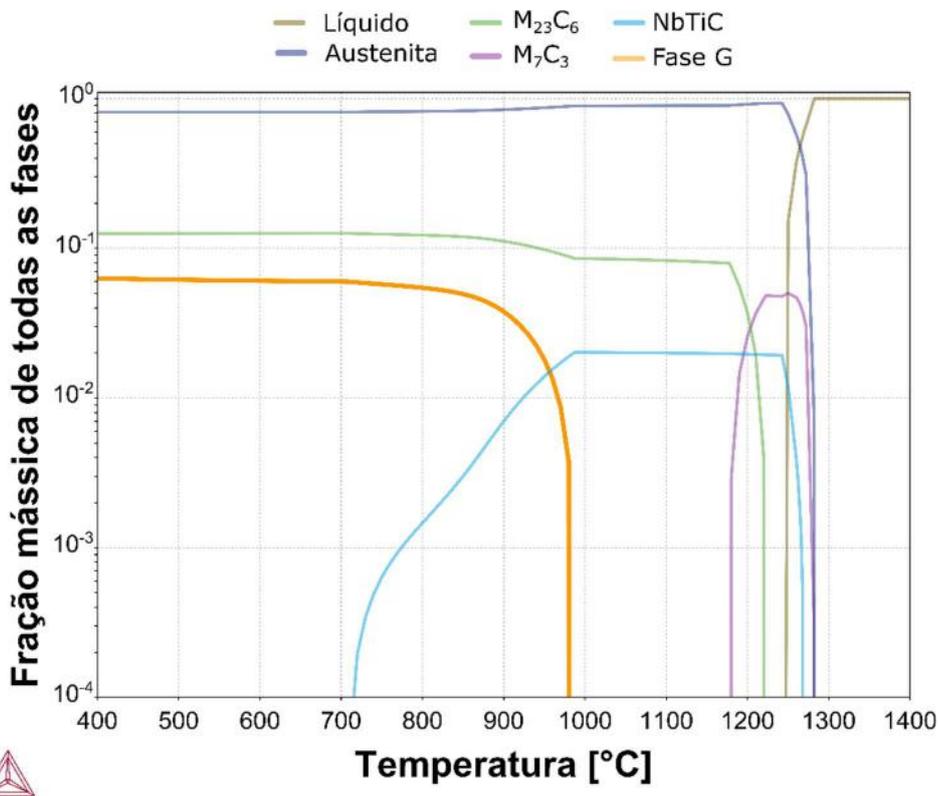


Figura 97: Curva de estabilidade das fases da composição 16.

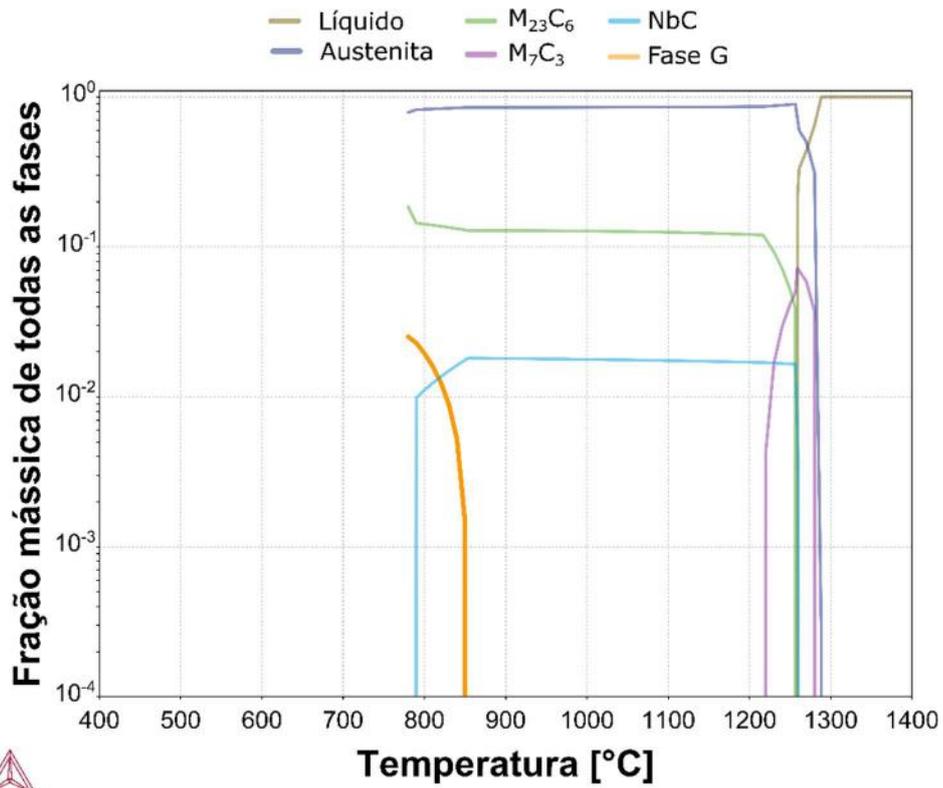


Figura 98: Curva de estabilidade das fases da composição 17.

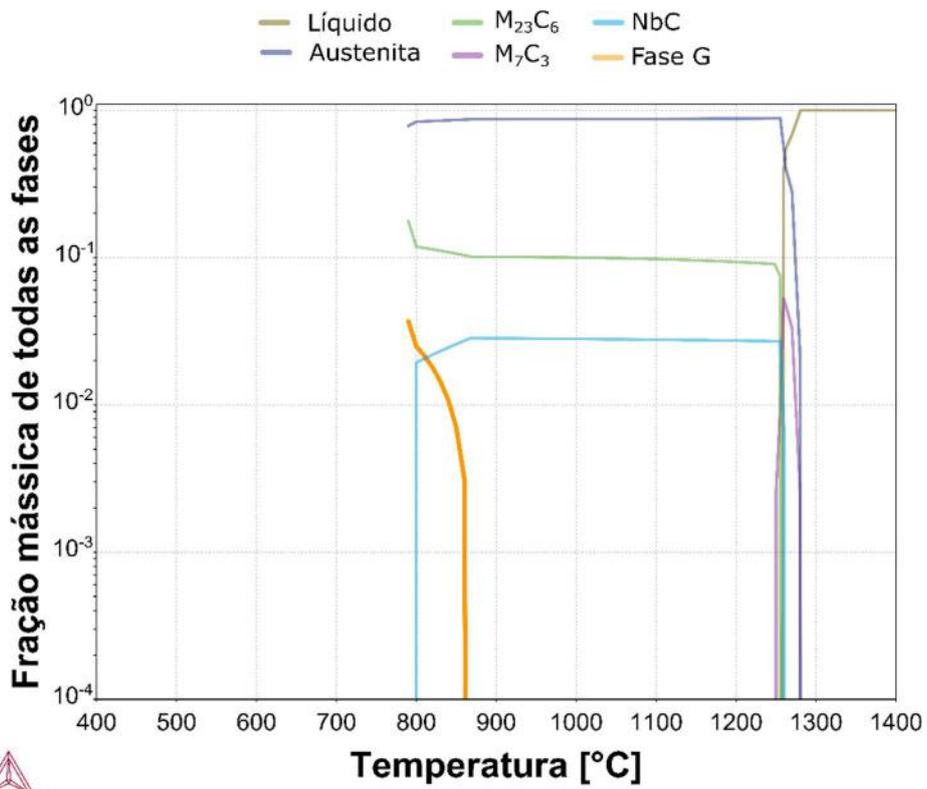


Figura 99: Curva de estabilidade das fases da composição 18.

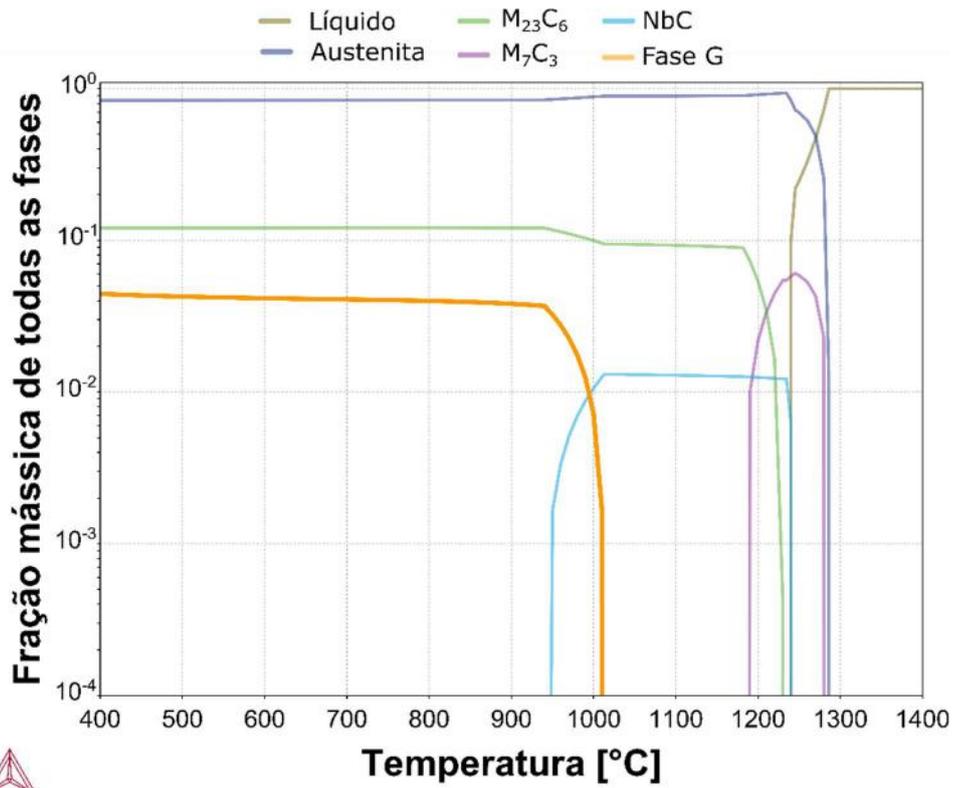


Figura 100: Curva de estabilidade das fases da composição 19.

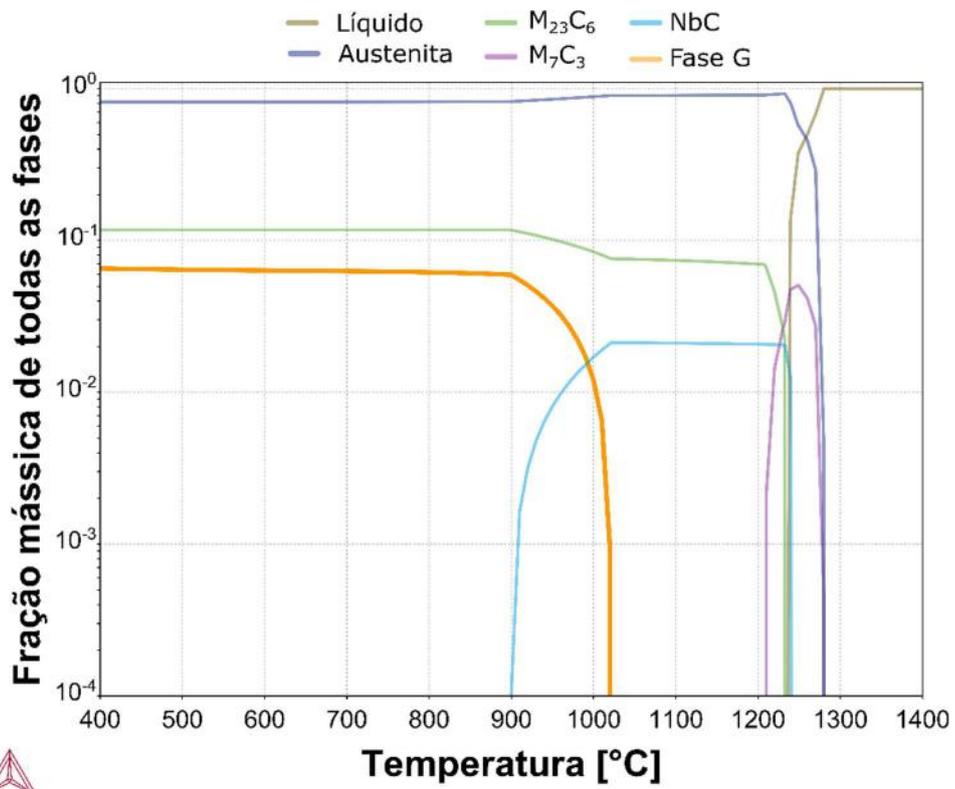


Figura 101: Curva de estabilidade das fases da composição 20.

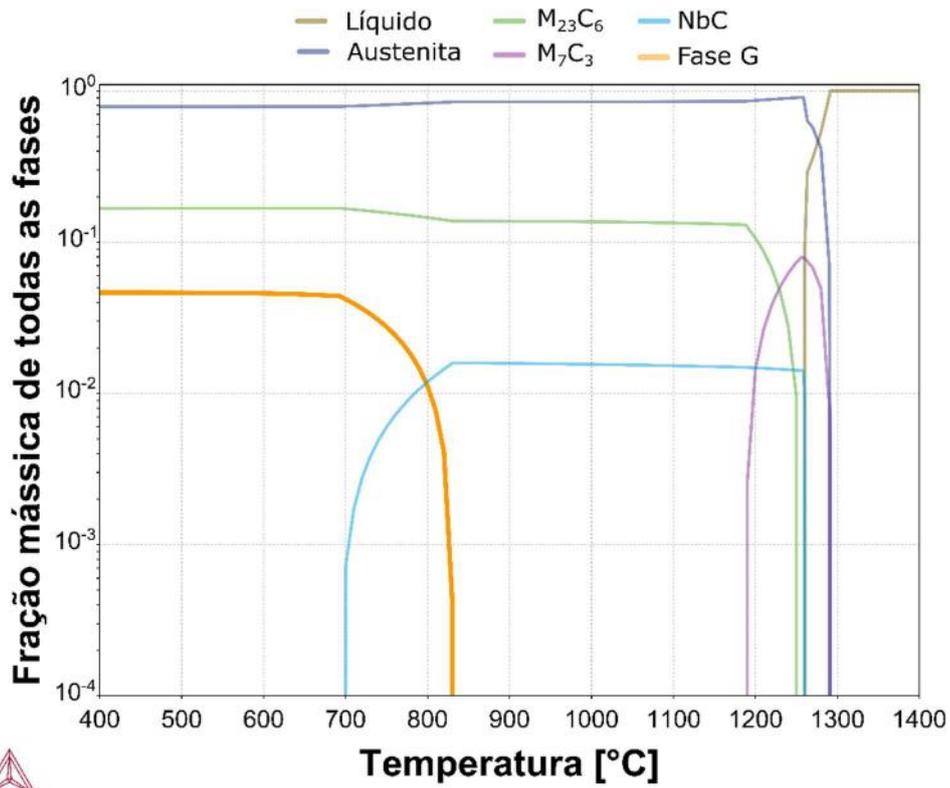


Figura 102: Curva de estabilidade das fases da composição 21.

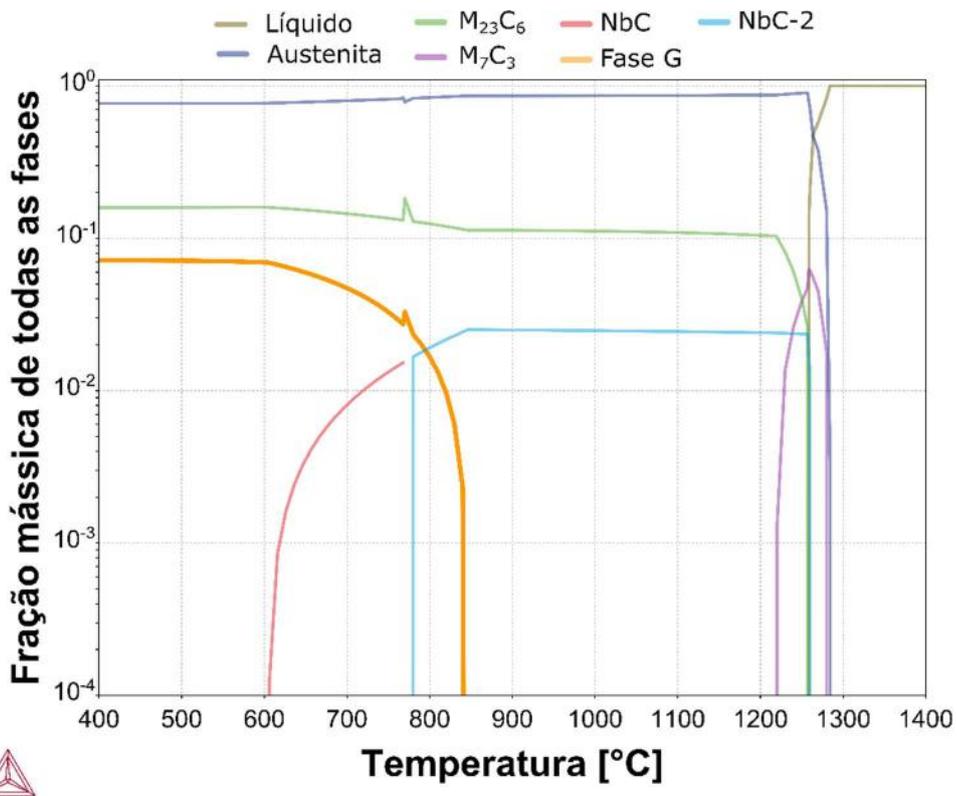


Figura 103: Curva de estabilidade das fases da composição 22.

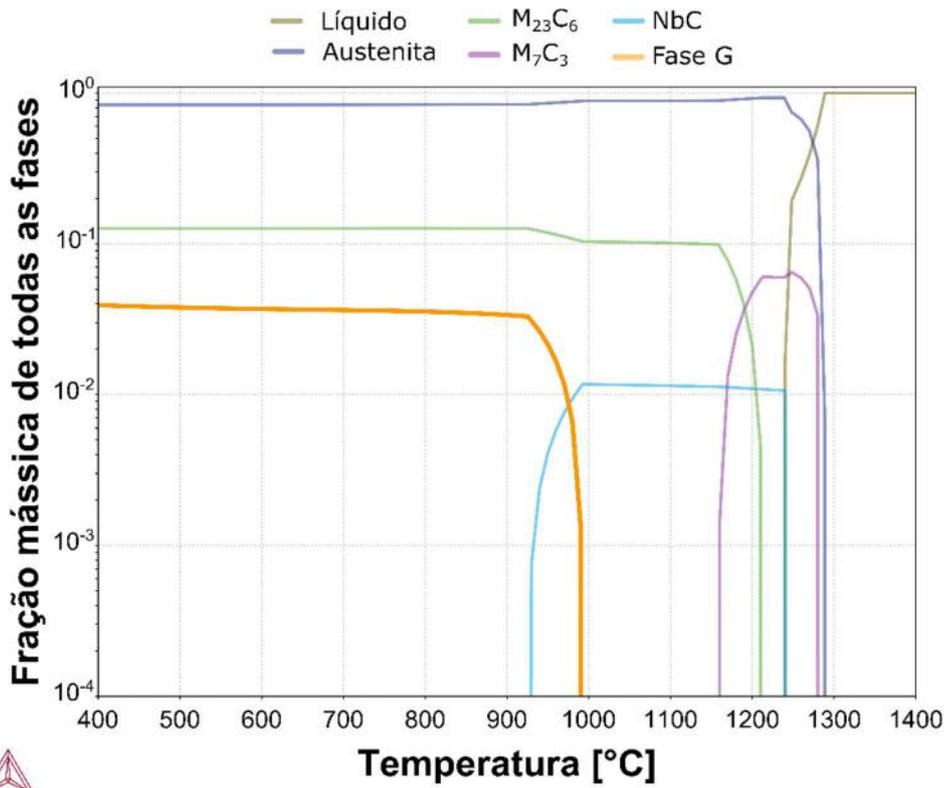


Figura 104: Curva de estabilidade das fases da composição 23.

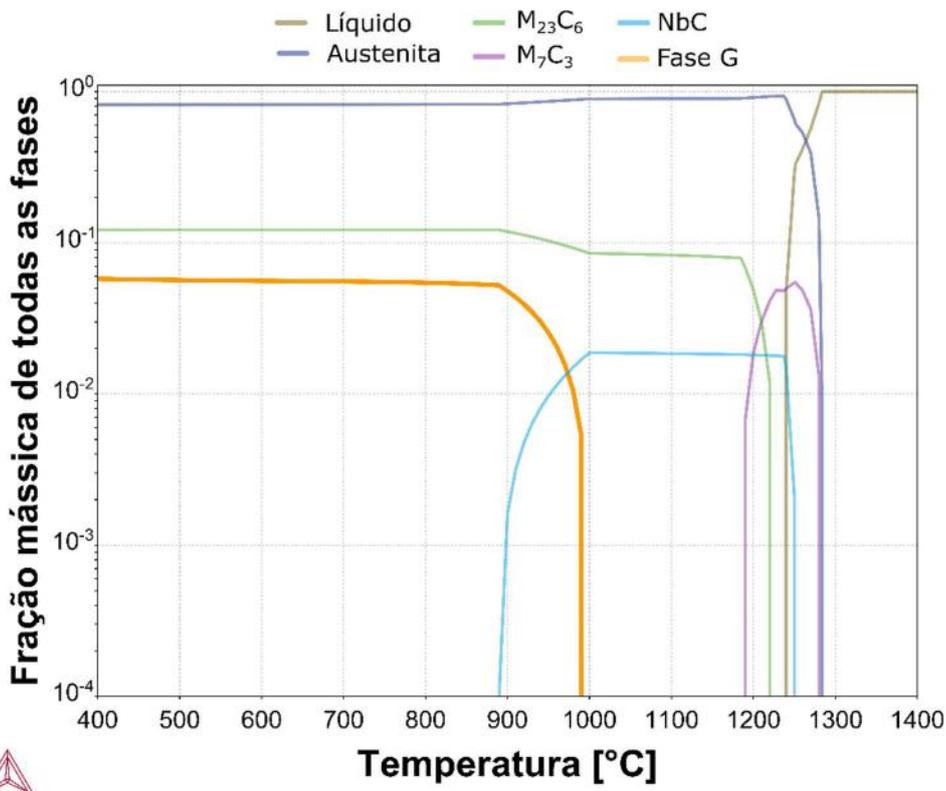


Figura 105: Curva de estabilidade das fases da composição 24.

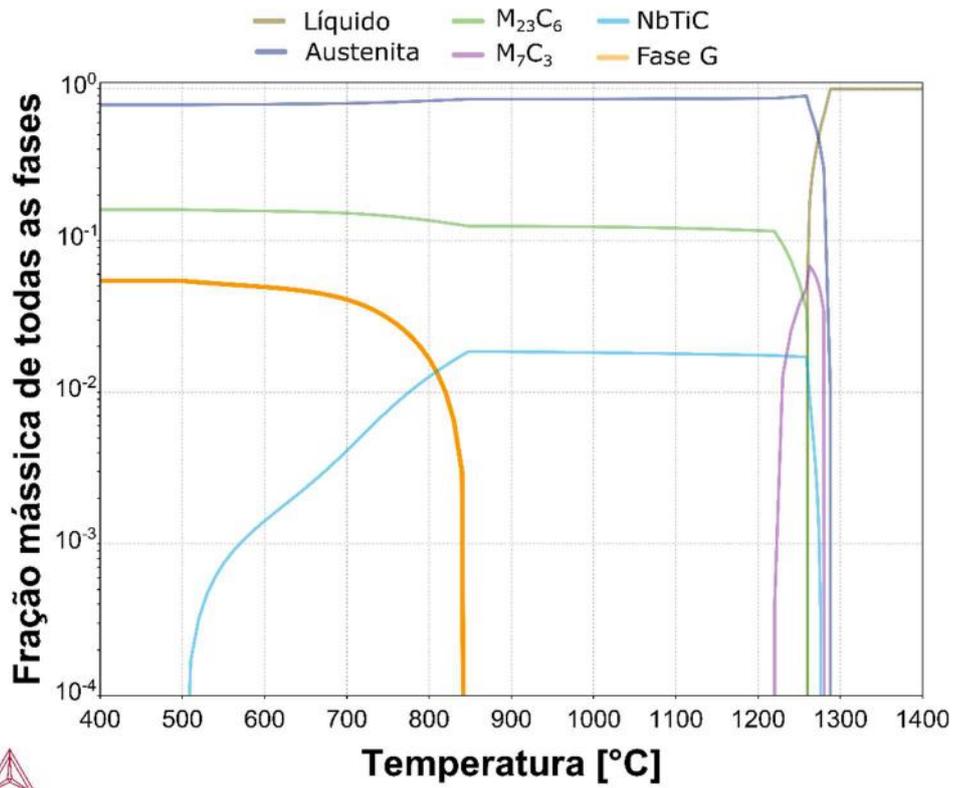


Figura 106: Curva de estabilidade das fases da composição 25.

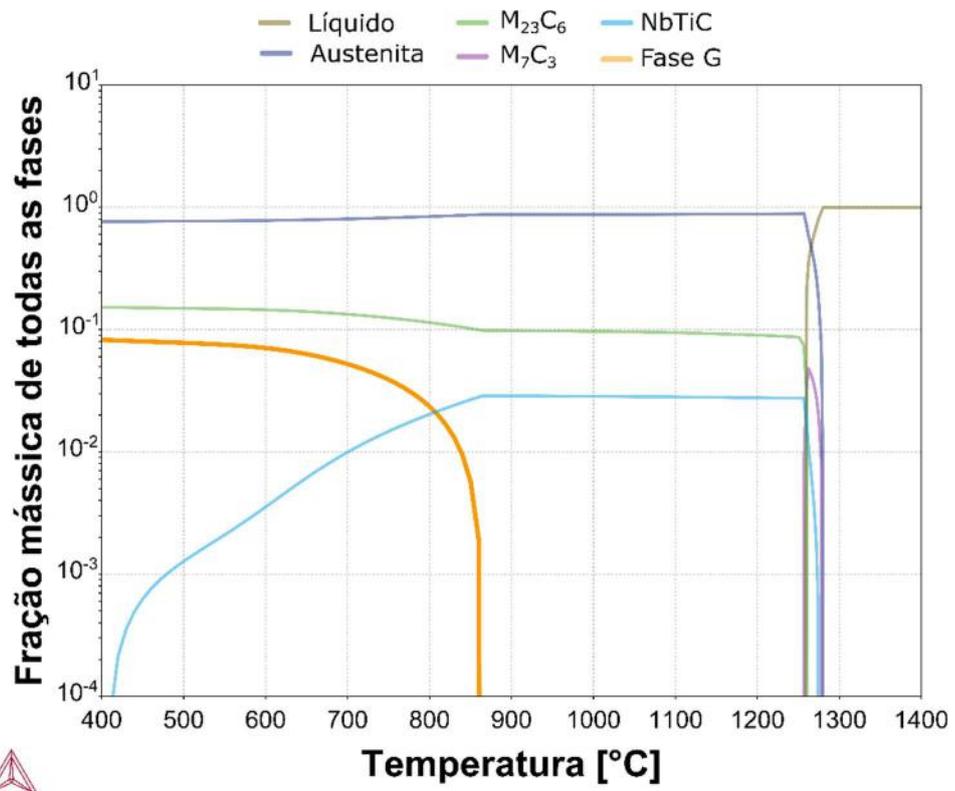


Figura 107: Curva de estabilidade das fases da composição 26.

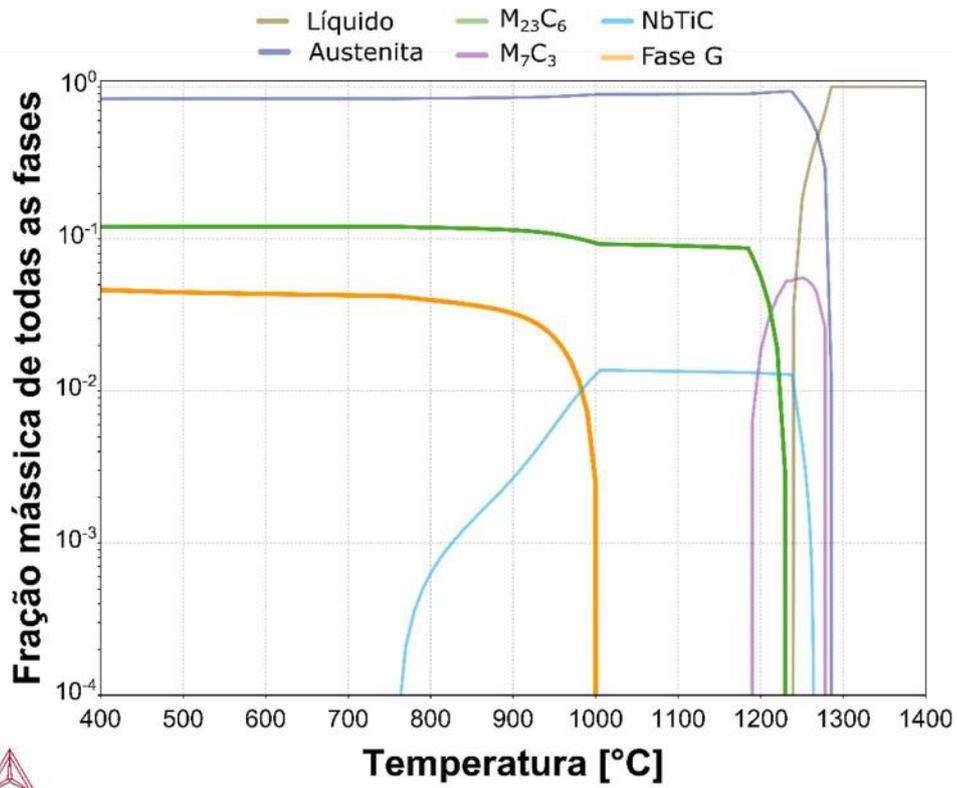


Figura 108: Curva de estabilidade das fases da composição 27.

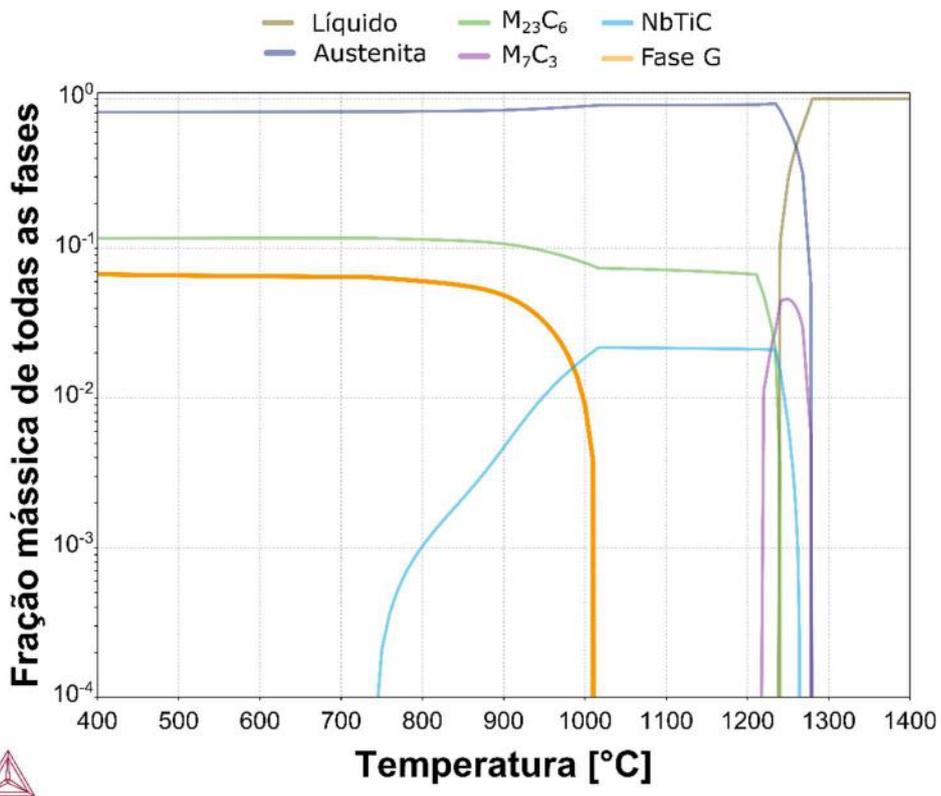


Figura 109: Curva de estabilidade das fases da composição 28.

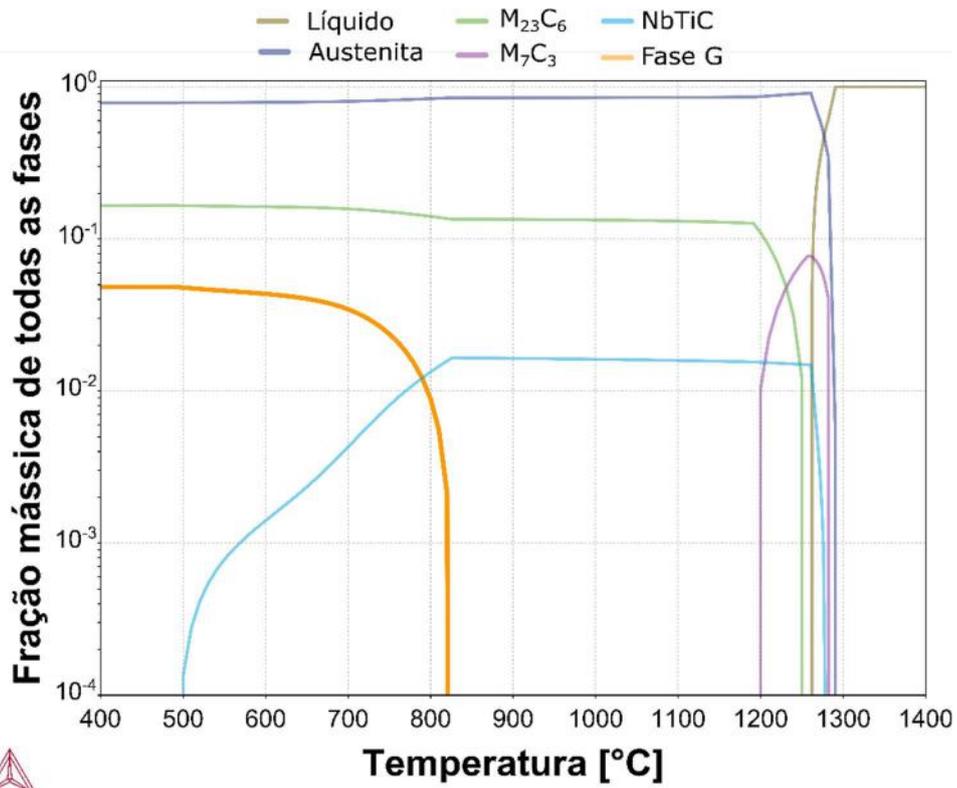


Figura 110: Curva de estabilidade das fases da composição 29.

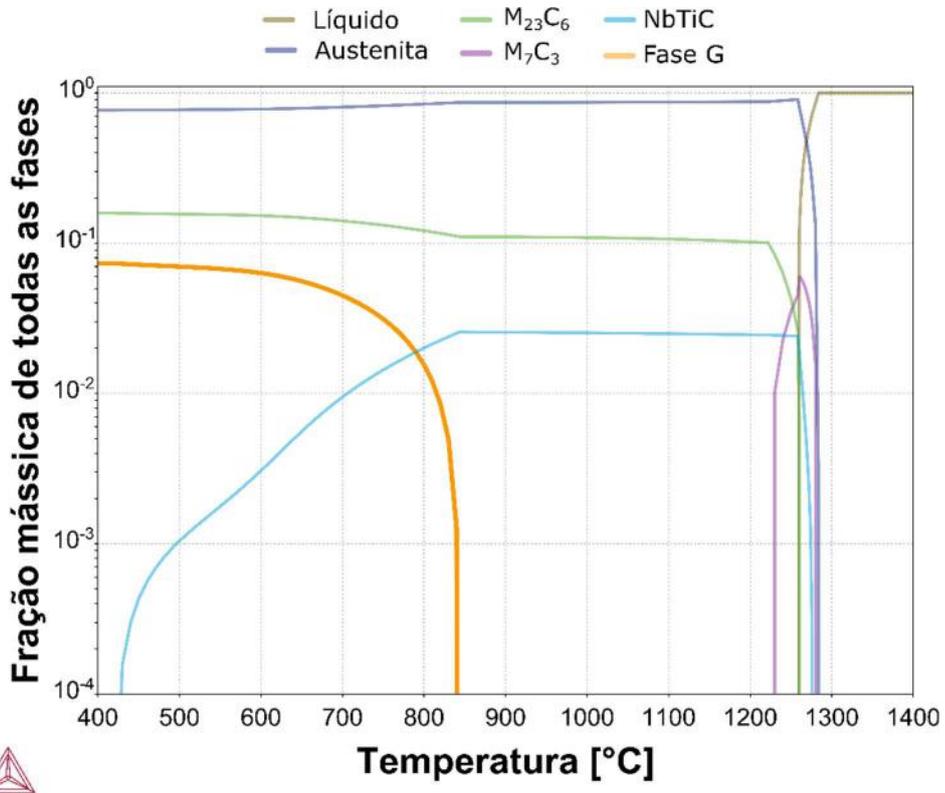


Figura 111: Curva de estabilidade das fases da composição 30.

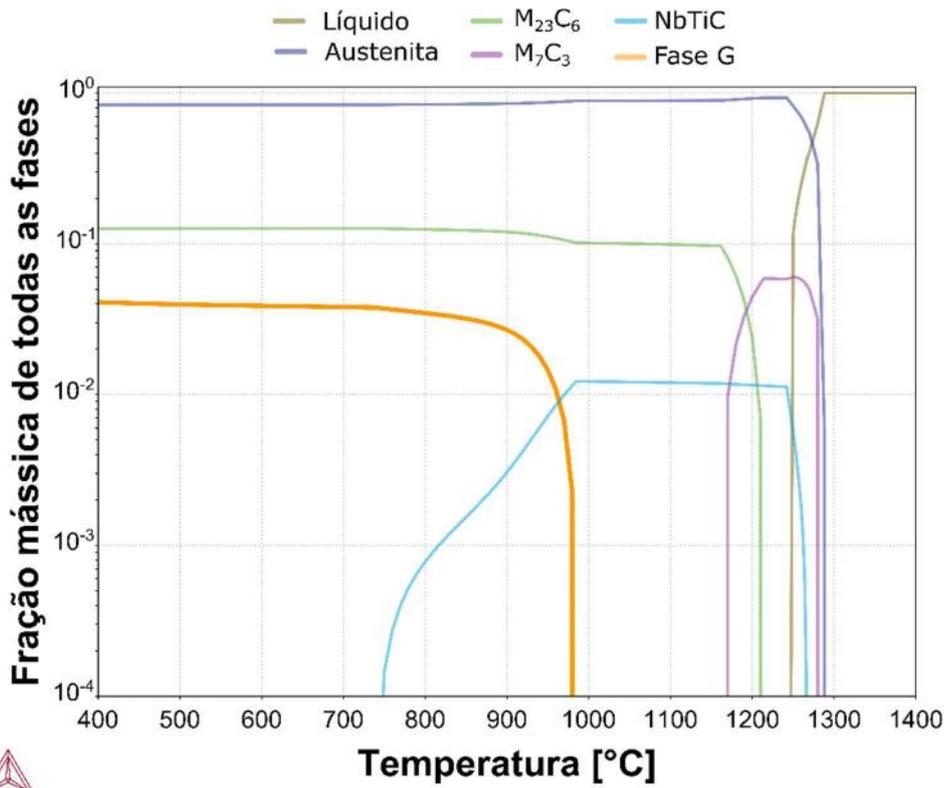


Figura 112: Curva de estabilidade das fases da composição 31.

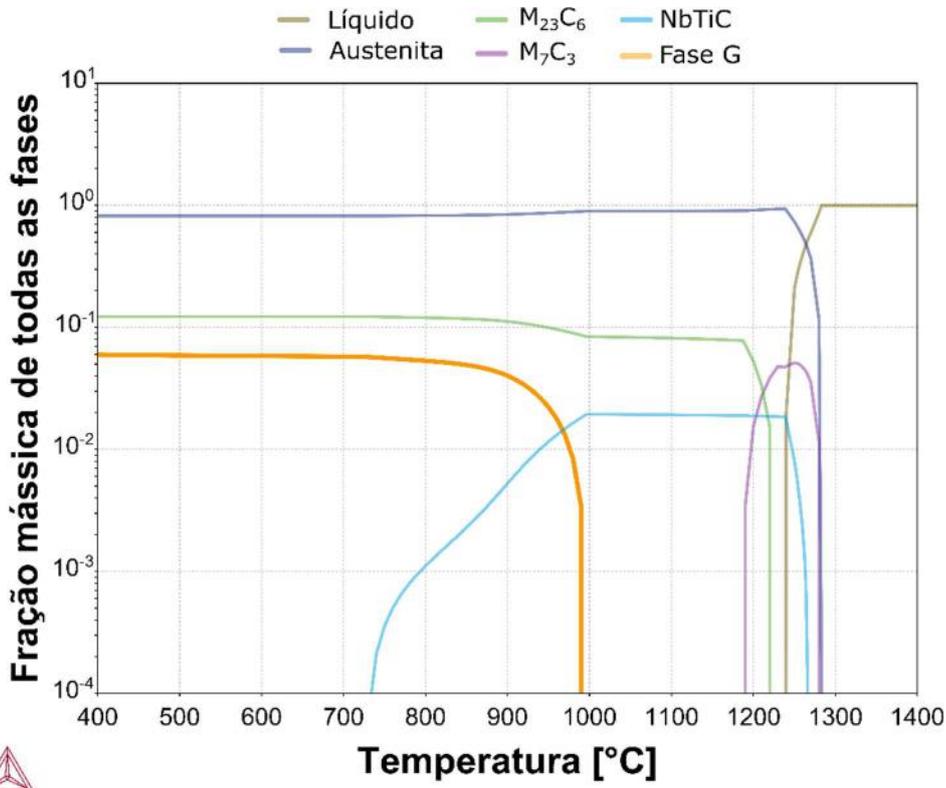


Figura 113: Curva de estabilidade das fases da composição 32.