

# EFEITOS DO ENVELHECIMENTO EM BAIXAS TEMPERATURAS DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 444

Sérgio Souto Maior Tavares<sup>1</sup>  
Hamilton Ferreira Gomes de Abreu<sup>2</sup>  
José Adailson de Souza<sup>3</sup>  
Alex Maia do Nascimento<sup>4</sup>  
Pedro de Lima Neto<sup>5</sup>  
José Ayrton Cavalcante de Paiva<sup>6</sup>

## Resumo

As conseqüências do envelhecimento a 400°C e 475°C nas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e propriedades magnéticas do aço inoxidável AISI 444 foram investigadas. As curvas de endurecimento foram levantadas em função do tempo de envelhecimento nas duas temperaturas, sendo mais rápido e intenso a 475°C. A susceptibilidade à corrosão localizada aumentou e a tenacidade ao impacto diminuiu com o tempo de envelhecimento. Esses dois efeitos também foram mais pronunciados a 475°C. Diferentemente dos aços duplex, o aço AISI 444 não apresentou nenhuma alteração nas propriedades magnéticas (força coerciva ou temperatura Curie). Os efeitos detectados por espectroscopia Mössbauer foram determinados e analisados.

**Palavras-chave:** Aços inoxidáveis ferríticos; AISI 444; Envelhecimento.

---

*Trabalho a ser apresentado no 60º Congresso Anual da ABM – Belo Horizonte – Julho/2005.*

<sup>1</sup>D.Sc., Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica (TEM) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC) da Universidade Federal Fluminense – UFF.

<sup>2</sup>D.Sc., Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica e Produção e do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará – UFC.

<sup>3</sup>Mestrando do Programa de Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Ceará – UFC.

<sup>4</sup>Mestrando do Programa de Ciências dos Materiais da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

<sup>5</sup>D.Sc., Professor Adjunto do Departamento de Química Analítica e Físico Química e do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará – UFC.

<sup>6</sup>D.Sc., Professor Adjunto do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

## INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis ferríticos são utilizados em diversos setores industriais, inclusive nas indústrias química e petroquímica. A principal vantagem desta classe de materiais em relação aos inoxidáveis austeníticos é a melhor resistência à corrosão sob tensão. Apesar disso, os inoxidáveis ferríticos em geral são susceptíveis a alguns fenômenos de fragilização, tais como o crescimento de grãos, precipitação de fase sigma [1-2] e fase  $\alpha'$  [2-3].

A precipitação de  $\alpha'$  ocorre entre 350°C e 550°C nos aços inoxidáveis ferríticos e duplex [2-4]. De acordo com Grobner [3], a formação de  $\alpha'$  nos aços inox ferríticos com menos que 17%Cr ocorre por nucleação e crescimento e acima deste teor ocorre por decomposição espinoidal, tal como nos aços inox duplex.

A susceptibilidade para formação da fase  $\alpha'$  aumenta com os teores de Cr, Mo e Si. Os principais efeitos da precipitação de  $\alpha'$  nos aços inox ferríticos e duplex são a fragilização, o aumento da dureza e a queda da resistência à corrosão. Variações nas propriedades magnéticas com o envelhecimento também foram observadas por alguns autores [5-9], e em alguns casos medidas magnéticas podem ser utilizadas para detectar e quantificar a fragilização de aços duplex e ferríticos.

Alguns graus comerciais de aços inoxidáveis ferríticos também são susceptíveis à sensitização na faixa de 425°C a 700°C.

Neste trabalho, os efeitos do envelhecimento em baixas temperaturas do aço AISI 444 foram investigados. Este estudo é motivado pela possibilidade de utilização deste aço em substituição ao 316L em torres de destilação para refino de petróleo.

## MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A composição química do aço AISI 444 estudado é mostrada na Tabela 1. A dureza do material como recebido é de 187±1 HV. As amostras foram tratadas termicamente a 400°C e 475°C por diferentes períodos de tempo na faixa de 10 a 1000 horas. Estas temperaturas foram escolhidas porque 400°C é a máxima temperatura de operação na torre de destilação e 475°C é a temperatura em que a cinética de precipitação de  $\alpha'$  é mais rápida. Tratamentos térmicos de regeneração a 570°C e 675°C foram aplicados em amostras envelhecidas a 475°C por 1000 horas. A dureza Vickers (HV30) das amostras foi medida em todas as condições.

O aço inox AISI 444 apresenta grande sensibilidade ao entalhe, de modo que ensaiando corpos de prova Charpy de tamanho reduzido (2.5mm), com entalhe em V, valores muito baixos de tenacidade foram encontrados (cerca de 3J). Entretanto, utilizando corpos de prova não entalhados, a energia absorvida do material como recebido foi de 120J. Por essa razão corpos de prova não entalhados foram utilizados para avaliar os efeitos do envelhecimento na tenacidade. Duas amostras de cada condição de envelhecimento com dimensões 55 x 10 x 2,5 (mm) foram usinadas e ensaiadas em um pêndulo com capacidade máxima de 300J.

A perda de resistência à corrosão foi avaliada pela técnica eletroquímica de reativação potenciocinética (DL-EPR – “double loop electrochemical potantikinetick reactivation method”). Este é um ensaio simples e prático, inicialmente desenvolvido para detectar e quantificar a sensitização em aços inoxidáveis austeníticos [10]. Alguns autores adaptaram a técnica para estudar a resistência à corrosão de aços inox duplex envelhecidos em altas [11] e baixas temperaturas [12]. Neste trabalho os ensaios de DL-EPR foram conduzidos em uma célula convencional de três eletrodos utilizando uma folha de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de calomelano

saturado como eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho foi construído embutindo-se as amostras de aço inox AISI 444 em resina epóxi de cura a frio e conectando-se a elas um fio de cobre em tubo de vidro. Todas as amostras foram polidas com lixa 400. A solução utilizada foi a originalmente sugerida na literatura [10] (0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01M KSCN), mas a temperatura de ensaio foi elevada para 60°C. A célula eletroquímica utilizada foi desaerada com N<sub>2</sub> por cerca de 20 minutos. A varredura se iniciou a partir de um potencial de circuito aberto de -0,48 V, com uma velocidade de 1 mV/s, até um potencial de 0,3V. Em seguida, a varredura foi invertida no sentido catódico até o valor original do potencial de circuito aberto.

Amostras para observação metalográfica foram preparadas e atacadas com solução 10% HNO<sub>3</sub> + 0,05%HF, anteriormente utilizada por Tsuchiya [5].

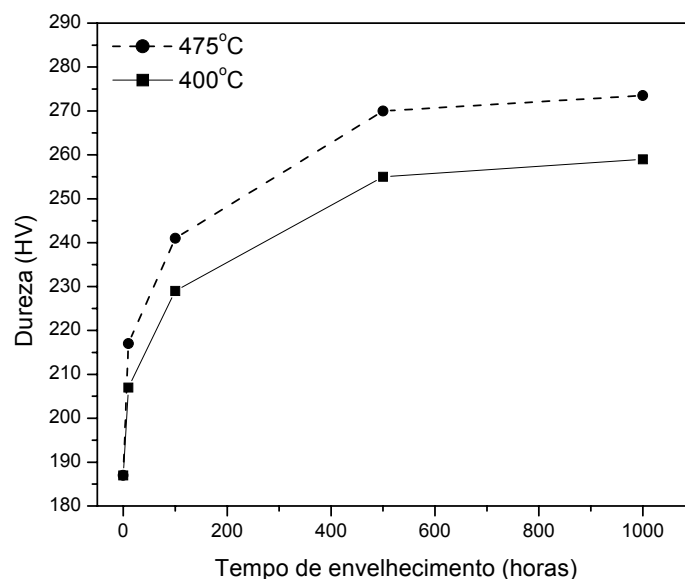
Ensaio magnéticos foram realizados em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM – “vibrating sample magnetometer”) com um campo máximo aplicado de 5,0 kOe. A temperatura Curie foi medida em uma balança termomagnética. Medidas por espectroscopia Mössbauer foram realizadas em modo de transmissão em amostras com 0,06 a 0,08 mm de espessura usando fonte de <sup>57</sup>Co em Rh. Os espectros foram ajustados utilizando-se o programa NORMOS.DIST.

**Tabela 1.** Composição química do aço AISI 444 estudado.

%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Ti	%Si	%N	%Fe
0,015	17,56	0,20	1,86	0,13	0,54	0,0123	Balance

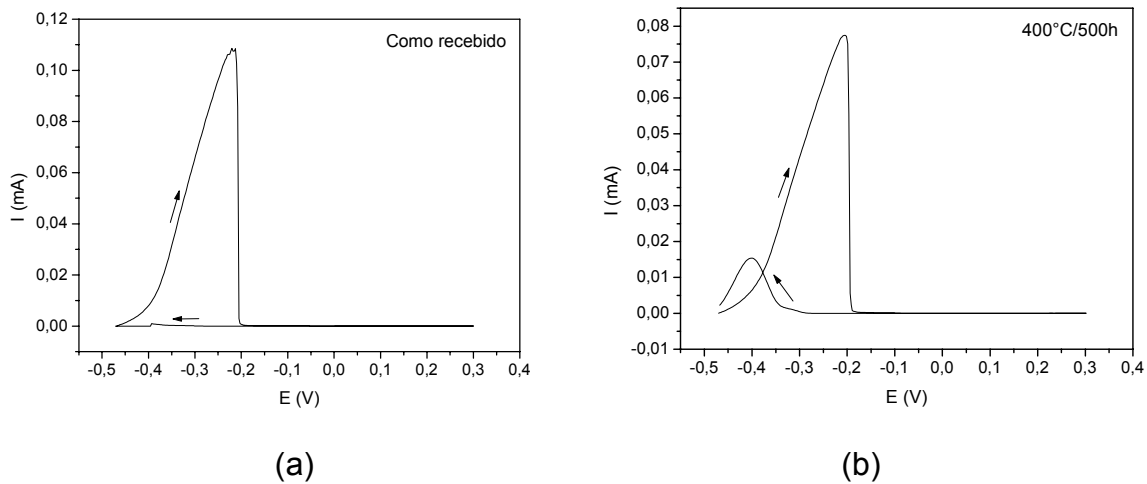
## RESULTADOS

A Figura 1 mostra a influência do tempo de envelhecimento na dureza do aço AISI 444 envelhecido a 400°C e 475°C. Os valores máximos obtidos foram 259,0±3.7 HV e 273,5±6.2 HV a 400°C e 475°C, respectivamente. As curvas possuem formas similares, mas, como esperado, o envelhecimento a 475°C é mais rápido e intenso. Não foi observado superenvelhecimento no período investigado. Os resultados estão de acordo com os já obtidos em ligas Fe-Cr [3] e Fe-Cr-Ni [8,9].

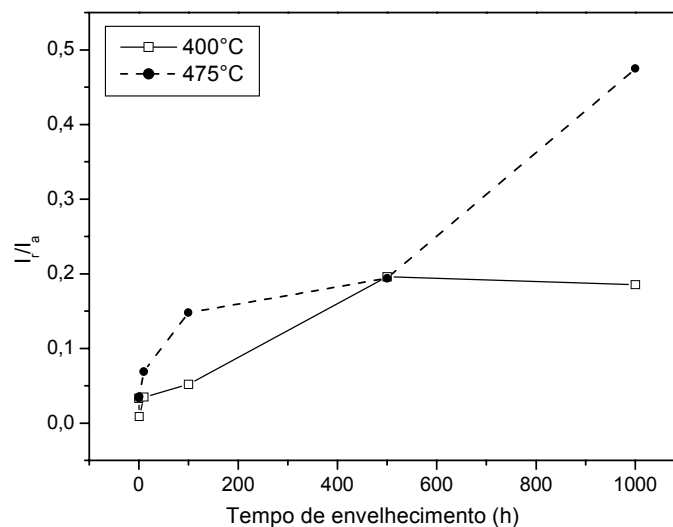


**Figura 1.** Curvas de envelhecimento a 400°C e 475°C.

A Figura 2 mostra as curvas de DL-EPR obtidas no material como recebido (a) e no material envelhecido a 400°C por 500 horas (b). O resultado do ensaio de DL-EPR é a razão entre a corrente de reativação ( $I_r$ ) e a corrente de ativação ( $I_a$ ). Esta razão indica o grau de sensitização, ou rompimento da camada de filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  protetor do aço inox. A figura 3 mostra o comportamento da razão  $I_r/I_a$  em função do tempo de envelhecimento nas duas temperaturas investigadas.



**Figura 2.** Curvas de EPR do material como recebido (a) e do material envelhecido a 400°C por 500 horas (b).

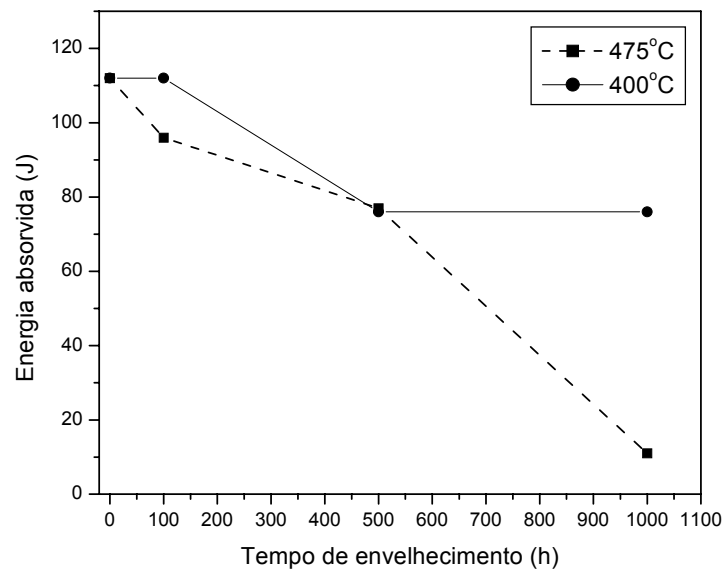


**Figura 3.** Variação da razão  $I_r/I_a$  com o tempo de envelhecimento.

O envelhecimento a 475°C promoveu o aumento da razão  $I_r/I_a$  logo nas primeiras 10 horas de envelhecimento. Um importante aumento de  $I_r/I_a$  foi observado entre 500 h e 1000 h. A 400°C o aumento de  $I_r/I_a$  é mais suave e o valor máximo (0,20) foi obtido nas amostras envelhecidas a 500h e 1000h.

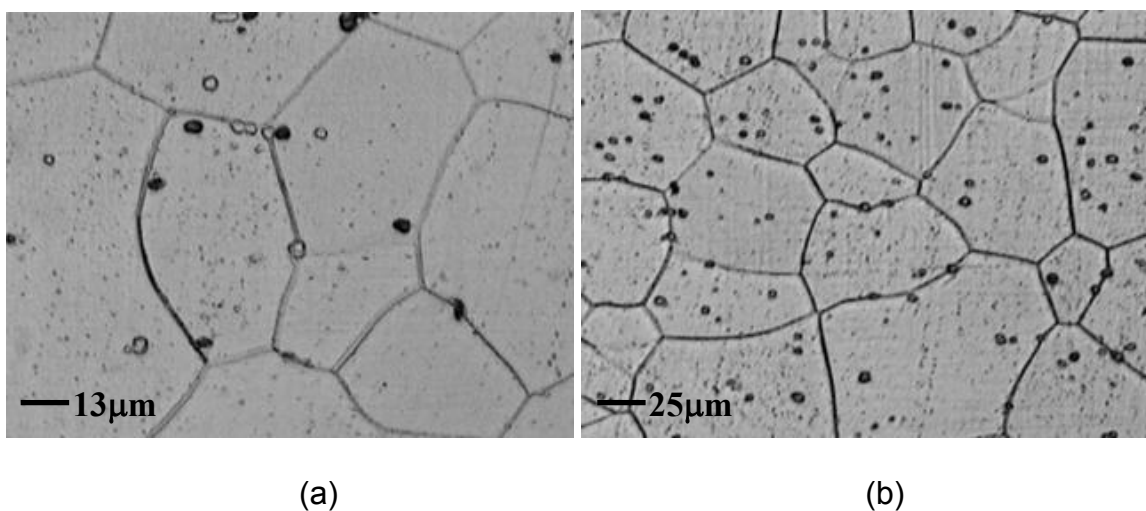
A Figura 4 mostra a queda da tenacidade com o tempo de envelhecimento. O envelhecimento a 400°C promove o decréscimo da tenacidade nas primeiras 500 horas, mantendo o mesmo valor (76J) com 1000 horas de envelhecimento. As

amostras envelhecidas a 475°C mostram um decréscimo contínuo da tenacidade, com uma queda pronunciada de 500h para 1000h. É interessante notar a similaridade deste comportamento com o da resistência à corrosão (Figura 3).

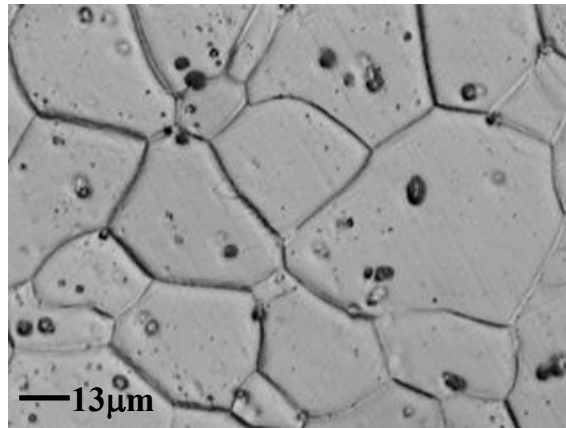


**Figura 4.** Variação da tenacidade ao impacto em função do tempo de envelhecimento.

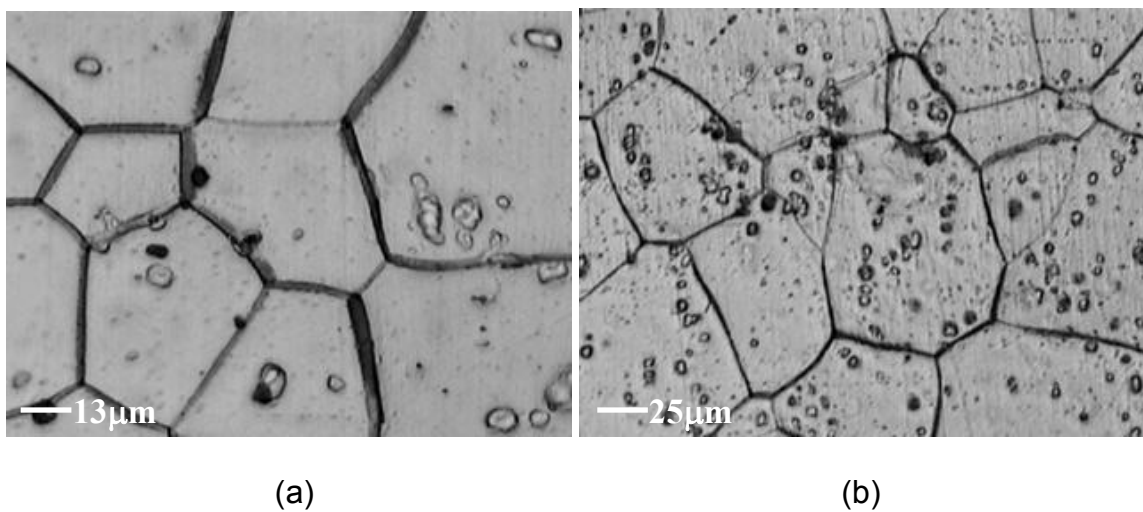
As Figuras 5, 6 e 7 apresentam algumas microestruturas observadas no microscópio óptico. A amostra envelhecida a 475°C por 1000 horas (Figura 7(b)) apresenta pites de corrosão maiores e em maior grau do que as amostras envelhecidas a 400°C por 1000 horas (Figura 5(b)) e a 475°C por 500 horas (Figura 6). Comparando agora as amostras envelhecidas a 475°C, nota-se que o ataque intergranular torna-se mais intenso com o aumento do tempo de envelhecimento de 500 horas (Figura 6) para 1000 horas (Figura 7(a)).



**Figura 5.** Microestrutura da amostra envelhecida a 400°C por 1000 horas.



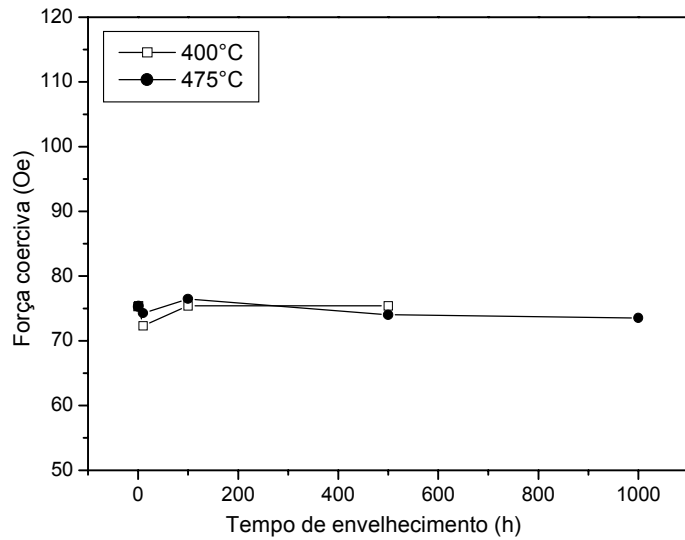
**Figura 6.** Microestrutura da amostra envelhecida a 475°C por 500 horas.



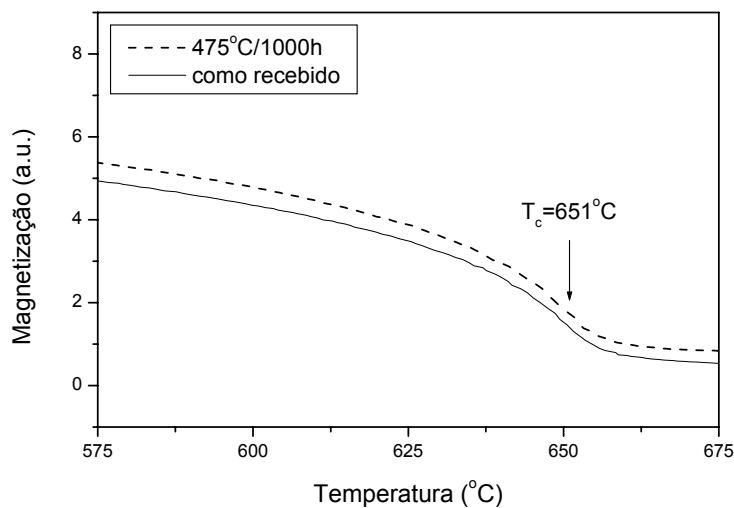
**Figura 7.** Microestrutura da amostra envelhecida a 475°C por 1000 horas.

A Figura 8 mostra o comportamento da força coerciva com o tempo de envelhecimento. Tsuchiya e colaboradores [5] detectaram o aumento da força coerciva e da indução residual com o tempo de envelhecimento a 475°C em um aço inoxidável duplex fundido contendo 12,5% de ferrita. Por outro lado, Maeda e colaboradores [6] observaram o decréscimo da força coerciva com o tempo de envelhecimento a 350°C, 400°C e 450°C em um aço duplex contendo 25% de ferrita. No caso do aço ferrítico AISI 444 trabalhado que estudamos, a força coerciva praticamente não foi afetada pelos tratamentos térmicos de envelhecimento a 400°C e 475°C.

Alguns trabalhos anteriores [7-9] mostraram o aumento da temperatura Curie ( $T_C$ ) com o tempo de envelhecimento. Tavares e colaboradores [8-9] observaram o aumento da  $T_C$  de 503°C para 566°C devido ao envelhecimento a 475°C por 500 horas de um aço inoxidável duplex. Kim e colaboradores [7] encontraram resultados similares em um aço inoxidável ferrítico fundido. No presente trabalho, entretanto, este efeito não foi observado. A amostra não envelhecida e a tratada a 475°C por 1000 horas apresentaram praticamente o mesmo valor de  $T_C$ , como mostrado na Figura 9.

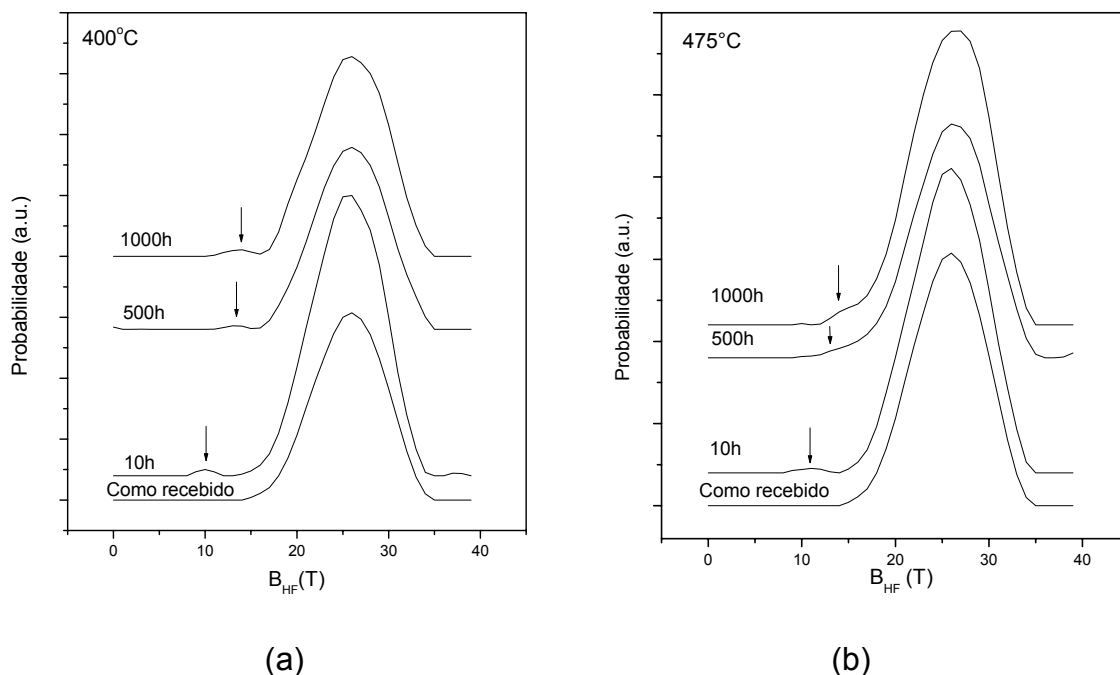


**Figura 8.** Comportamento da força coerciva em função do tempo de envelhecimento.



**Figura 9.** Curvas de análise termomagnética.

O envelhecimento dos aços ferríticos e duplex de alto cromo pode promover o alargamento dos picos no espectro de Mössbauer. Um único pico paramagnético pode aparecer localizado no valor de velocidade zero nas amostras envelhecidas por longos períodos [4]. Outro efeito observado é o aumento do campo interno [7]. Neste trabalho nenhum desses efeitos foi observado. Entretanto, a precipitação de  $\alpha'$  pode ser detectada pela análise da distribuição de campos hiperfinos mostrada nas figuras 10(a) e 10(b). O pico largo com 25T é atribuído à fase  $\alpha$  rica em ferro, onde os átomos de  $^{57}\text{Fe}$  estão circundados por outros átomos de  $^{57}\text{Fe}$ , resultando em um alto campo hiperfino. Um pequeno pico em cerca de 10-13T (ver setas) aparece nas amostras envelhecidas a 400°C (fig. 10(a)) e a 475°C (Figura 10(b)). Este pico é atribuído à fase  $\alpha'$  rica em cromo, uma vez que nesta fase os átomos de  $^{57}\text{Fe}$  são circundados por átomos de cromo, o que diminui o campo hiperfino [13].



**Figura 10.** Distribuição de campos hiperfinos obtidos por espectroscopia Mossbauer.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos com os tratamentos de regeneração a 570°C e 675°C aplicados nas amostras tratadas a 475°C por 1000 horas. Os tratamentos térmicos a 675°C por 10 e 20 minutos e a 570°C por 30 minutos e 1 hora promoveram o aumento da tenacidade e o decréscimo da dureza para os mesmos valores encontrados no material como recebido. A recuperação da resistência à corrosão, ou seja, a diminuição da razão  $I_r/I_a$  tornou-se mais efetiva com o aumento do tempo de tratamento de 10 para 20 minutos a 675°C e de 30 minutos para 1 hora a 570°C. É interessante notar que o aumento do tempo de tratamento a 675°C para 1 hora não provocou o aumento de dureza do material, ou seja, não provocou a precipitação de fase sigma.

**Tabela 2.** Propriedades obtidas com os tratamentos regeneração a 570°C e 675°C, comparados com o material envelhecido a 475°C por 1000 horas.

Amostra	Dureza (HV)	Tenacidade(J)	$I_r/I_a$
Como recebido	187.0 ± 1.0	112.0 ± 1.0	0.033
Envelhecido (475°C / 1000h)	273.5 ± 6.2	12.0 ± 1.0	0.475
Envelhecido + 570°C / 30 min.	199.0 ± 3.5	108.0 ± 1.0	0.305
Envelhecido + 570°C / 1h	190.0 ± 4.0	116.0 ± 1.0	0.015
Envelhecido + 675°C / 10 min.	190.0 ± 5.0	118.0 ± 1.0	0.078
Envelhecido + 675°C / 20 min.	182.0 ± 4.2	123.0 ± 1.0	0.043
Envelhecido + 675°C / 1h	190.0 ± 5.1	121.0 ± 1.0	-

## CONCLUSÕES

Os efeitos dos envelhecimentos a 400°C e 475°C no aço inoxidável ferrítico AISI 444 foram investigados. As curvas de envelhecimento apresentaram formatos semelhantes nas duas temperaturas, mas o endurecimento a 475°C foi mais rápido e intenso, conforme esperado. Superenvelhecimento não foi observado até 1000



horas de tratamento nas duas temperaturas. A queda de resistência à corrosão foi avaliada pelos testes de DL-EPR ("double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test") realizados a 60°C. A razão  $I_r/I_a$  diminui com o tempo de envelhecimento nas duas temperaturas estudadas, apresentando, porém, uma grande queda com o aumento do tempo de envelhecimento a 475°C de 500 para 1000h. O comportamento da tenacidade com o tempo de envelhecimento foi similar ao da resistência à corrosão, com um acentuado decréscimo de 500 para 1000 horas de envelhecimento a 475°C. Neste período observou-se também o aumento do ataque intergranular em solução de 10% $\text{HNO}_3$  + 0,05% $\text{HF}$  nas amostras metalográficas.

Os efeitos nas propriedades magnéticas foram muito diferentes dos observados anteriormente em aços ferríticos e duplex de alto cromo. A força coerciva e a temperatura Curie não variaram com envelhecimento. O alargamento dos picos, o aparecimento de um pico paramagnético e o aumento do campo interno não foram observados, mas a distribuição de campos hiperfinos mostrou um pico pequeno em baixos valores de campo interno, pico este atribuído à fase  $\alpha'$ .

Tratamentos de regeneração a 570°C e 675°C mostraram-se efetivos, restaurando as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão aos mesmos valores encontrados no material antes do envelhecimento.

Quanto à utilização do aço AISI 444 em torres de destilação, a viabilidade da realização periódica de tratamentos de regeneração deve ser avaliada.

**Agradecimentos:** Ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 V. Kuzucu, M. Aksoy, M.H. Korkut, M.M. Yildirim, *Material Science and Engineering A*, vol. 230, 1997, p. 75-80.
- 2 A. C. T. M. Van Zwieten, J.H. Bulloch, *Int. J. Pres.Vessels & Piping*, vol. 56, 1993, p. 1-31.
- 3 P. J. Grobner, *Metallurgical Transactions*, vol. 4, 1973, p. 251-260.
- 4 H. D. Solomon, Lionel M. Levinson, *Acta Metallurgica*, vol. 28, 1978, p. 429-442.
- 5 S. Tsuchiya, Y. Ishikawa, M. Ohtaka, *JSME International Journal A*, vol. 38, nº 3, 1995, p. 384-392.
- 6 N. Maeda, T. Goto, T. Kamimura, T. Naito, S. Kumano, Y. Nakao, *Int. J. Pres. Vessels & Piping*, vol. 71, 1997, p. 7-12.
- 7 S. Kim, W. Jae, Y. Kim, *Journal of Korean Nuclear Society*, vol. 29, nº 5, 1997, p. 361-367.
- 8 S.S.M. Tavares, M.R. da Silva, J. M. Neto, vol. 313, 2000, p. 168-173.
- 9 S.S.M. Tavares, R.F. de Noronha, M. R. da Silva, J. M. Neto, *S. Pairis*, vol. 4, nº 4, 2001, p. 237.
- 10 A.J. Sedricks, *Corrosion of Stainless Steel*, Wiley-Interscience Publications, 2<sup>nd</sup> edition, New York, USA, 1996.
- 11 N. Lopez, M. Cid, M. Puigalli, I. Azkarate, A. Pelayo, *Materials Science and Engineering A*, vol. 229, 1997, p. 123-128.
- 12 C. J. Park, H. S. Kwon, *Corrosion Science*, vol. 44, 2002, p. 2817-2830.
- 13 P.D.S. Pedrosa, M.Sc. Thesis, *Cinética de precipitação em um aço inoxidável duplex*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

# EFFECTS OF THE LOW TEMPERATURE AGING ON THE AISI 444 STAINLESS STEEL

Sérgio Souto Maior Tavares<sup>2</sup>  
Hamilton Ferreira Gomes de Abreu<sup>2</sup>  
José Adailson de Souza<sup>3</sup>  
Alex Maia do Nascimento<sup>4</sup>  
Pedro de Lima Neto<sup>5</sup>  
José Ayrton Cavalcante de Paiva<sup>6</sup>

## Abstract

The consequences of the aging at 400°C and 475°C on the mechanical properties, corrosion resistance and magnetic properties of the ferritic stainless steel AISI 444 were investigated. Age hardening was measured as function of aging time in both temperatures and is found to be more intense at 475°C. The localized corrosion susceptibility increased and the impact toughness decreased with aging time. These two effects were also more important at 475°C. Unlike the duplex stainless steels, the AISI 444 did not present any variation of coercive force or Curie temperature with the aging time. The effects on the Mössbauer spectra were determined and analysed.

**Key-words:** Ferritic stainless steels; AISI 444 steel; Aging.

---

*Trabalho a ser apresentado no 60º Congresso Anual da ABM – Belo Horizonte – Julho/2005.*

<sup>2</sup>D.Sc., Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica (TEM) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC) da Universidade Federal Fluminense – UFF.

<sup>2</sup>D.Sc., Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica e Produção e do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará – UFC.

<sup>3</sup>Mestrando do Programa de Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Ceará – UFC.

<sup>4</sup>Mestrando do Programa de Ciências dos Materiais da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

<sup>5</sup>D.Sc., Professor Adjunto do Departamento de Química Analítica e Físico Química e do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará – UFC.

<sup>6</sup>D.Sc., Professor Adjunto do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.