

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E PRODUÇÃO  
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS E DO PROCESSO DE SOLDAGEM NA SENSITIZAÇÃO  
DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS**

Temístocles de Sousa Luz

Dissertação apresentada ao  
Departamento de Engenharia Mecânica  
e de Produção da Universidade Federal  
do Ceará como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em  
Engenharia e Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Jesualdo Pereira Farias

Fortaleza, Ceará  
Setembro de 2002

À meu filho Emanuel

## **AGRADECIMENTOS**

- A Deus
- A meus pais, pelo exemplo
- Aos meus irmãos pelo apoio
- Ao Professor Dr. Jesualdo, pela sua orientação, pelo grande incentivo e apoio, e por sua amizade.
- Ao Carlos Eduardo, à Alessandra, ao Alexandre e ao Erlon pelo seu companheirismo, ajuda e por sua grande amizade.
- Aos Professores Drs. Hamilton e Lindberg, pela destreza com que coordenam este curso, e por sua amizade; e aos demais docentes pelos ensinamentos.
- Ao Professor M.Sc. Willys Aguiar, pelo incentivo, presteza, amizade
- Ao pessoal do LEM-CEFET/CE, pelo apoio estrutural.
- Ao pessoal da Oficina, Bonfim, Cordeiro e Jeová, pelo apoio.
- Aos bolsistas Rodrigo, Belchior e Cleiton, pela grande dedicação a este trabalho.
- Aos demais colegas, pelas horas de descontração.
- Aos demais amigos, pelo apoio também nas horas difíceis.
- À ANP/PRH-31, FINEP/CTPETRO, CNPq, CAPES e FUNCAP pelo apoio financeiro ao curso, ao meu trabalho e pela minha bolsa.

Luz, T. S., 2002, "Influência das variáveis do processo de soldagem na sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, CE.

## **RESUMO**

Os aços inoxidáveis austeníticos, quando soldados e expostos a certos ambientes corrosivos, podem sofrer corrosão nas regiões adjacentes às soldas. Estas regiões, em geral, estão associadas à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos dos grãos da austenita (sensitização). A análise da influência da energia de soldagem sobre a sensitização é de interesse em diversos setores industriais importantes, como é o caso do setor petroquímico. Assim, estudou-se a influência do processo de soldagem, da energia da região sensitizada. Foram utilizadas, para este estudo três técnicas básicas de avaliação de zona de reativação eletroquímica potenciocinética, pelo método cíclico (REPC). Para tanto, foram soldados três tipos de aço (AIS 304, AISI 304L e AISI 316L) com três energias de soldagem para cada aço, em três processos de soldagem (eletrodo revestido, TIG e MIG). A simulação, realizada do software não considerou os efeitos dos outros elementos químicos além do carbono. Através de microscopia ótica foi possível observar o fenômeno de precipitação dos carbonetos de cromo, mesmo quando esses precipitados ocorreram de forma dispersa. O método REPC mostrou-se bastante eficaz em determinar essa região e em quantificar a faixa de precipitação de carbonetos. Este método apresentou vantagens sobre a microscopia ótica já que permitiu identificar regiões de precipitação de difícil observação em microscopia ótica. A análise através das técnicas utilizadas mostrou que o processo e a energia de soldagem influem consideravelmente na extensão sensitizada das aços estudadas.

Luz, T. S., 2002. "Influence of welding parameters in the sensitization of austenitic stainless steels." Thesis, Federal University of Ceará, BRA

## **ABSTRACT**

In this work the influence of the welding heat input on the extent of the sensitized region in the AISI 304, AISI 304L and AISI 316L stainless steel was evaluated by two techniques, namely, the electrochemical DL-EPR (double loop electrochemical potentiokinetic reactivation) and ASTM method (A262-A). Steels plates were welded using SMAW process at 0.9 kJ/mm, 1.1 kJ/mm and 1, 2 kJ/mm of welding energy. The results showed that the DL-EPR was a more efficient technique to characterize the extent of the sensitized regions, in which optical microscopy was unable to identify sensitization.

**Keywords:** sensitization; DL-EPR; welding energy

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>9</b>
2.1. AÇOS INOXIDÁVEIS .....	9
2.2. AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.....	11
2.3. PRECIPITADOS.....	14
2.4. FASES FORMADAS DURANTE O ENVELHECIMENTO OU SERVIÇO.....	20
2.5. PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS.....	22
2.5.1. Carbonetos do tipo $MC$ .....	23
2.5.2. Carbonetos do tipo $M_6C$ .....	27
2.5.3. Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ .....	28
2.5.4. Carbonetos do tipo $M_7C_3$ .....	30
2.6. PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS .....	30
2.6.1. Fase sigma ( $\sigma$ ).....	30
2.6.2. Fase qui ( $\chi$ ).....	31
2.6.3. Fases de Laves .....	32
2.7. FORMAÇÃO DO PRECIPITADO.....	33
2.7.1. Estabilidade do precipitado.....	35
2.7.2. A dissolução do precipitado durante o ciclo térmico de soldagem.....	37
2.8. A SENSITIZAÇÃO .....	39
2.9. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NA SENSITIZAÇÃO .....	42
2.9.1. Nitrogênio .....	42
2.9.2. Molibdênio .....	44
2.9.3. Fósforo.....	45
2.9.4. Outros elementos.....	46
2.10. INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO E DA DEFORMAÇÃO NA SENSITIZAÇÃO. ....	47
2.11. SENSITIZAÇÃO NA SOLDAGEM.....	52
2.11.1. Ferrita $\delta$ .....	53
2.12. EFEITO DO PREAQUECIMENTO E DO APORTE TÉRMICO.....	54
2.13. PROCESSOS DE SOLDAGEM .....	58
2.14. METALURGIA DA SOLDAGEM DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS .....	62
2.14.1. Estrutura da zona fundida.....	66
2.14.2. Formação de trincas de solidificação.....	68
2.15. ANÁLISE DE FLUXO DE CALOR DURANTE SOLDAGEM .....	69
2.16. MÉTODOS DE ANÁLISE DE UM AÇO SENSITIZADO.....	75
2.16.1. Testes pela norma A 262.....	75
2.16.2. EPR ( <i>Electrochemical Potentiokinetic Reactivation</i> ).....	77
2.16.3. A técnica da perfilagem .....	83
<b>3. OBJETIVO DA PESQUISA .....</b>	<b>85</b>
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>86</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	86
4.1.1. Análise microscópica (óptico e MEV) sem tratamento.....	86
4.1.2. Sensitização de material ao forno à temperatura.....	88
4.1.3. Análise microscópica após tratamento em forno.....	88
4.1.4. Análise quantitativa através de Teste EPR.....	88
4.2. SIMULAÇÃO DE SOLDAGEM EM PROGRAMA ESPECÍFICO .....	89

---

4.3.	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLDAGEM QUANTO A SENSITIZAÇÃO .....	90
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>96</b>
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	96
5.1.1.	<i>Análise química e física do material.....</i>	<i>96</i>
5.1.2.	<i>Análise metalográfica .....</i>	<i>97</i>
5.1.3.	<i>Análise através de EPR.....</i>	<i>99</i>
5.2.	RESULTADO DA SIMULAÇÃO PELO PROGRAMA.....	104
5.3.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	110
5.3.1.	<i>Análise microscópica .....</i>	<i>110</i>
5.3.2.	<i>Análise através de EPR.....</i>	<i>113</i>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>121</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização crescente dos aços inoxidáveis no campo industrial proporcionou o crescimento tecnológico destas ligas e de seus processos de fabricação, visando a melhoria de suas propriedades mecânicas e da resistência à corrosão.

Embora essas ligas possuam excelente resistência a corrosão, a união dos mesmos através de processos que utilizam fontes de calor, como a soldagem, pode gerar alguns problemas metalúrgicos que comprometem esta resistência à corrosão. Aços austeníticos contendo cerca de 0,1% de carbono, quando soldados e expostos a certos ambientes corrosivos, podem ser rapidamente atacado em regiões próximas às soldas, geralmente paralelas a esta. Esta região, em geral, está associada à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos do grão austenítico, processando-se a corrosão nos contornos destes grãos, causando a separação dos mesmos.

A severidade desse ataque aumenta com o aumento do teor de carbono no aço. Geralmente esse fenômeno ocorre dentro de uma faixa de temperatura crítica (500°C a 900°C). Aços cujo teor de carbono não excedem 0,03% e aqueles estabilizados com nióbio e titânio, geralmente, sofrem menos com esse problema.

A determinação do efeito do tipo de processo e da energia de soldagem sobre a intensidade de sensitização, nestes tipos de aço, tem sido reclamado por diversos setores industriais importantes, como é o caso do setor petroquímico. Neste sentido, torna-se oportuno o desenvolvimento de estudos que permitam prever a extensão da região sensitizada, quando se soldam aços livres de carbonetos, e ainda que permitam prever o grau de solubilização de regiões sensitizadas que são submetidas a processos de recuperação por soldagem.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Aços inoxidáveis

A extração do minério de ferro e a sua transformação em aço, nos últimos cinco mil anos, sofreram um enorme e contínuo desenvolvimento tecnológico. No início do século passado, a experiência das gerações anteriores passou a ser reavaliada de uma maneira sistemática e científica. Apesar deste esforço dos metalurgistas, um problema permaneceu sem solução até o início do século XX: as estruturas de ligas ferrosas não eram suficientemente resistentes à corrosão (Silva 2001).

O descobrimento dos aços inoxidáveis significou um grande avanço no desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão e à oxidação. Os aços austeníticos eram, todavia, suscetíveis à chamada corrosão intergranular, causada pelo empobrecimento do cromo em regiões adjacentes aos contornos de grão devido à precipitação nestes locais de carboneto  $M_{23}C_6$ , na época conhecido como  $Cr_4C$  (em 1933, Westgren mostrou que a fórmula correta era  $Cr_{23}C_6$ ). Duas abordagens foram tentadas por Strauß, Schottky e Hinnüber e outros pesquisadores, por volta de 1930, para solucionar este problema; redução do teor de carbono e adição de elementos com maior afinidade pelo carbono que o cromo, principalmente nióbio, tântalo, titânio e vanádio (Padilha 1994)

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis não parou por aí. Hoje, as normas de cada país apresentam dezenas de composições diferentes, desenvolvidas para aplicações e exigências específicas, conforme indica a Figura 2.1, para os aços da norma americana AISI (Padilha 1994).

A ampla utilização dos aços inoxidáveis austeníticos deve-se a uma combinação favorável das suas propriedades, tais como: resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade. Não é somente a matriz austenítica que determina as propriedades destes materiais. Numerosas fases, tais como ferrita  $\delta$ , carbonetos, fases intermetálicas, nitretos, sulfetos, boretos e martensitas induzidas por deformação, podem estar presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos. Numerosos estudos mostram que a quantidade, o tamanho, a distribuição e a forma destas fases têm influência marcante nas propriedades desse material (Padilha 1994, Abreu et al 2000, Murr et al 1997).

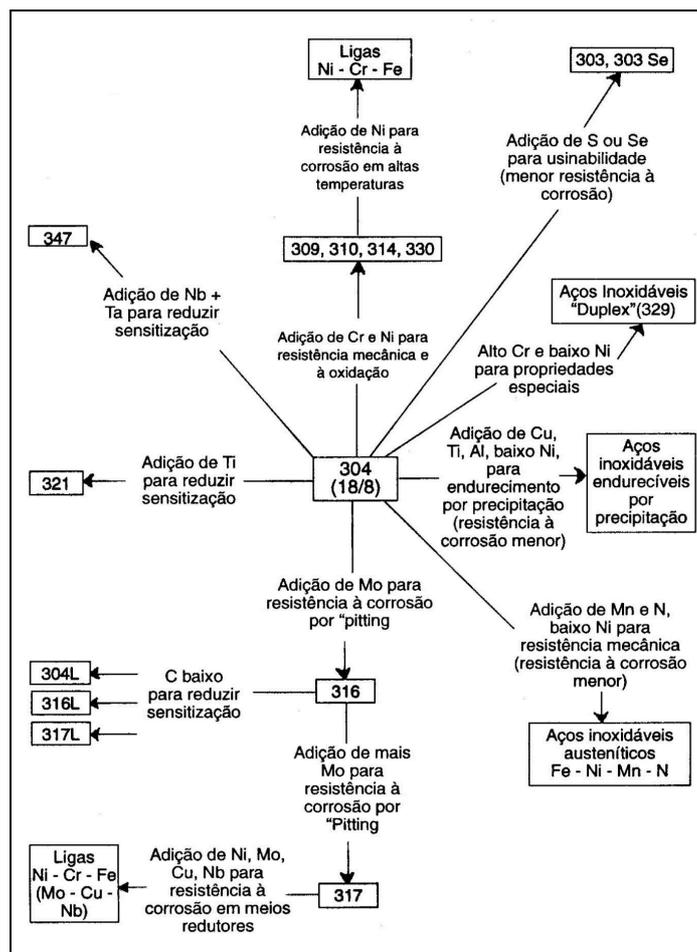


Figura 2.1 - Modificações de composição a partir do aço inoxidável austenítico AISI 304 visando propriedades especiais (Padilha 1994).

Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contêm ao menos 10,5% de cromo. Alguns aços inoxidáveis possuem teores de cromo superiores a 30% ou teores de ferro inferiores a 50%. Estes aços possuem a característica de serem inoxidáveis através da formação de um filme aderente de óxido de cromo em sua superfície. Outros elementos tais como: níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio são adicionados para melhorar suas propriedades. O carbono está presente em teores variando de 0,03% até mais de 1%, como no caso de alguns aços martensíticos (Metals Handbook 1990).

A seleção de aços inoxidáveis deve ser baseada na resistência a corrosão, nas características de fabricação, na disponibilidade, nas propriedades mecânicas em faixas específicas de temperatura e no custo do produto. No entanto, a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas são os fatores mais importantes na seleção dos aços inoxidáveis (Metals Handbook 1990).

## 2.2. Aços inoxidáveis austeníticos

Alguns elementos quando adicionados no aço expandem o domínio austenítico ( $\gamma$ ) no diagrama ferro-carbono. Dependendo da quantidade desses elementos inseridos na matriz, é possível reter a austenita em temperatura ambiente em um estado estável ou metaestável. A adição isolada de Cr em um aço carbono provoca a contração do campo austenítico favorecendo a formação de ferrita. No entanto a adição de Cr em um aço contendo Ni provoca um retardamento da cinética de transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$ , o que facilita a retenção da austenita à temperatura ambiente. A presença do Cr melhora consideravelmente a resistência a corrosão dos aços, devido à formação de uma película de óxido estável, razão pela qual ocorre a grande utilização dos aços inoxidáveis ao Cr e Ni em ambientes corrosivos, quer em altas temperaturas quer em temperatura ambiente. Um outro fator muito importante é o não aparecimento da transição dúctil-frágil que tantos problemas causa nos aços ferríticos (Honeycombe 1995, Honeycombe 1997).

O diagrama de equilíbrio binário ferro-carbono (Figura 2.2) mostra que o Cr contrai fortemente o campo austenítico, de maneira que acima de 13% Cr as ligas binárias são ferríticas. A ferrita é geralmente designada por ferrita-delta ( $\delta$ ), já que nesses aços, esta fase existe sem descontinuidade desde o ponto de fusão até a temperatura ambiente. A adição de carbono à liga binária expande o campo austenítico, além de produzir carbonetos na estrutura (Honeycombe 1995, Honeycombe 1997).

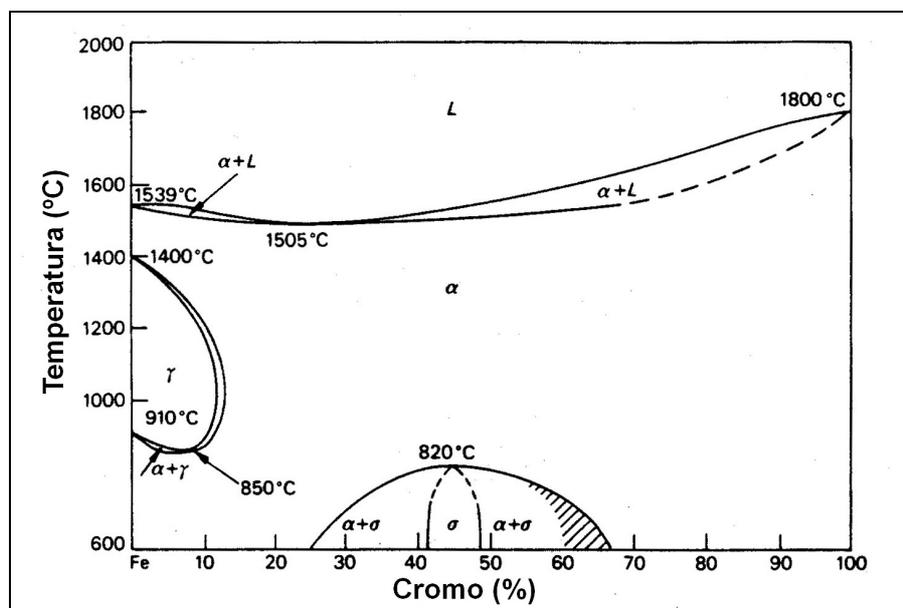


Figura 2.2 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (Honeycombe 1995).

O carboneto  $M_{23}C_6$  é o mais importante entre os que se formam nos aços austeníticos, podendo ter uma influência marcante na resistência à corrosão.

Quando se adiciona níquel a uma liga com baixo carbono e 18% Cr, tem-se a expansão do campo austenítico até que para 8% Ni, a fase  $\gamma$  é estável à temperatura ambiente (Figura 2.3). Esta é a origem do conhecido grupo de aços austeníticos baseado na composição 18% Cr-8% Ni. Esta composição especial corresponde ao menor teor de níquel que mantém a austenita estabilizada à temperatura ambiente (Honeycombe 1995, Honeycombe 1997).

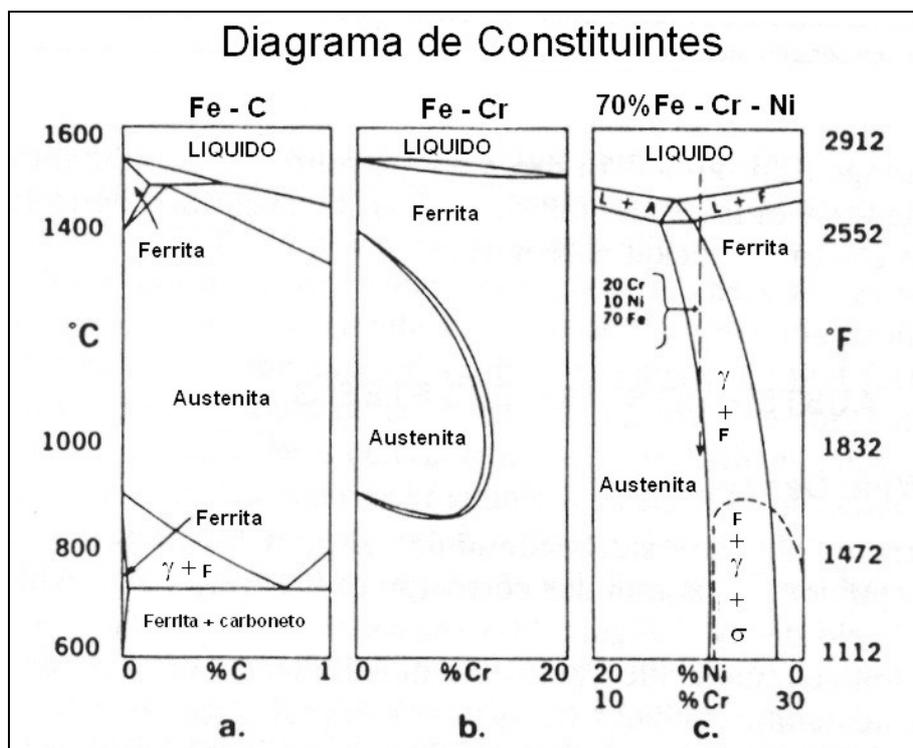


Figura 2.3 – (a) Diagrama ferro-carbono, (b) diagrama ferro-cromo e (c) diagrama ferro (70%)-cromo-níquel. A linha central em (c) representa o aço tipo 308 cuja composição é 20% Cr, 10% Ni e 70% Fe (kuo 1987).

Atualmente, os aços inoxidáveis austeníticos são os principais aços dentre a classe dos inoxidáveis. Seu nível básico de composição é de 16% a 26% de Cr, 6% a 22% de Ni, 2% a 15% de Mn e no máximo 0,25% de C. A classe dos austeníticos tem propriedades específicas que é a alta resistência à corrosão e resistência a elevadas temperaturas (Abreu et al 2000, Lundin et al 1986)

Diferente do aço ferrítico, o aço austenítico não sofre fragilização na faixa de 475°C. No entanto, a níveis de 700 °C – 900 °C eles podem formar componentes intermetálicos frágeis (fases sigmas). A tendência de formar fases sigmas aumenta com o aumento no teor de Cr e de elementos como Mo, Ti e Si. A precipitação das fases sigmas diminui acentuadamente a tenacidade e ductilidade. Felizmente, a formação de fases sigmas na estrutura austenítica é muito lenta. Ao passo que a ferrita  $\delta$ , se presente,

rapidamente transforma a fase sigma em austenita, devido a ferrita  $\delta$  ser mais rica em Cr que a austenita (Lundin et al 1986).

A Figura 2.4 mostra que o carboneto  $M_{23}C_6$  existe abaixo de 900 °C, para ligas com teores abaixo de 0,1%C. No entanto, a 1100 °C – 1150 °C, o carboneto dissolve-se, e na temperatura subsequente, obtém-se uma austenita isenta de precipitados. No entanto em um reaquecimento no intervalo de 550 °C – 750 °C há a precipitação de  $M_{23}C_6$ , preferencialmente nos contornos de grão (Honeycombe 1995, Honeycombe 1997).

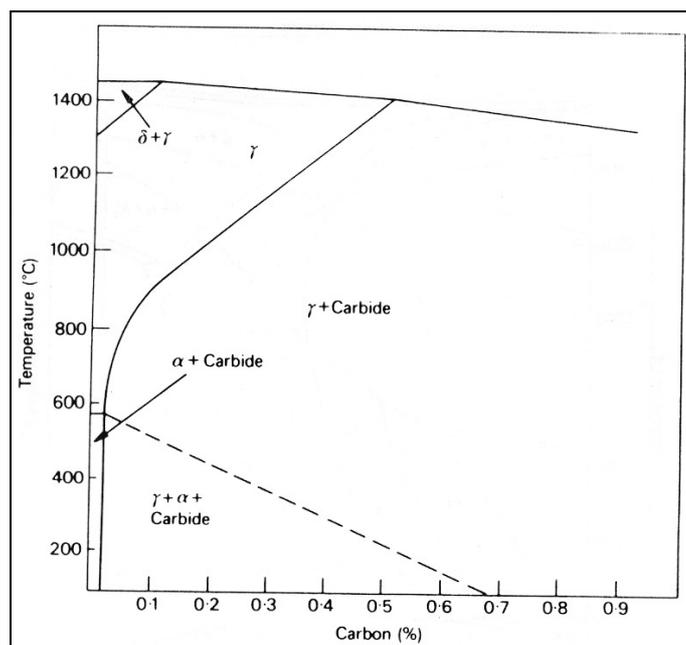


Figura 2.4 – Efeito do carbono no diagrama de fases de um aço 18Cr-8Ni (Honeycombe 1995)

A austenita, em muitos aços inoxidáveis ligados, pode transformar-se em martensita. Isto pode ocorrer em condições de tratamento, quando a temperatura de  $M_s$  está acima da temperatura ambiente, ou poderá ocorrer durante a refrigeração de muitas ligas mesmo a temperatura  $M_s$  estando abaixo da temperatura ambiente. Nessas ligas, a temperatura  $M_d$  pode estar acima da temperatura ambiente, assim a martensita poderá ser formada por deformação. A Figura 2.5 mostra os dados para a martensita induzida por deformação em um aço 18%Cr-8%Ni com 0,016% e 0,127%C (Fiedler et al 1965). Para o aço com 0,016% de C, a temperatura  $M_d$  para uma deformação de 40% é de 90°C e apenas uma pequena quantidade de martensita é formada. Com a redução de temperatura, a deformação crítica para a formação de martensita diminui, e aumenta a quantidade de martensita que pode ser formada (Abduluyahed et al 2001). Para uma mesma temperatura, com o aumento do teor de carbono de 0,016% para 0,127%, a quantidade de martensita diminui. O efeito da formação de martensita na austenita metaestável é muito importante,

pois afetará tanto as propriedades mecânicas como resistência à corrosão (Lundin et al 1986, Abduluyahed et al 2001).

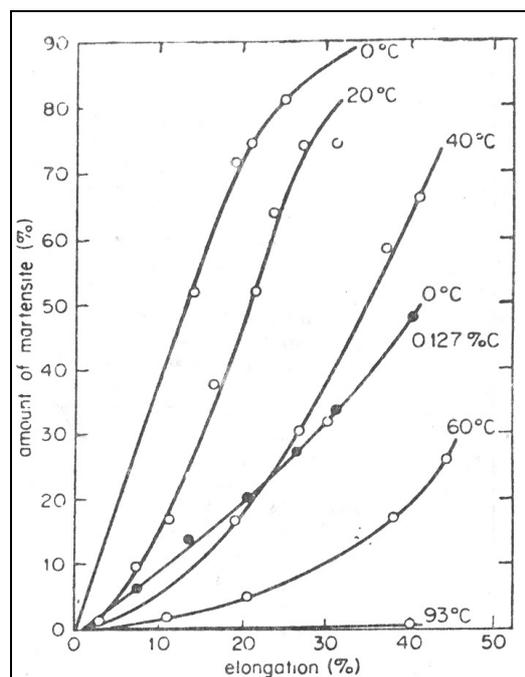


Figura 2.5 – Quantidade de martensita formada em um aço 0,016%C-8,6%Ni-18,5%Cr e 0,127%C-8,1%Ni-19,8%Cr por deformações a várias temperaturas (Lundin et al 1986).

### 2.3. Precipitados

Numerosos constituintes podem estar presentes nos aços inoxidáveis austeníticos e podem afetar consideravelmente as suas propriedades.

O efeito do carbono nos aços do tipo Fe-Cr-Ni, quando em solução sólida, seria de contribuir fortemente para a estabilidade da estrutura austenítica, de forma semelhante ao nitrogênio. Os coeficientes empregados para o carbono nas expressões de níquel equivalente variam de 17 a 30, havendo um maior número de citações de autores para valores em torno de 30. Entretanto, teores crescentes de carbono saturam a austenita e, para valores superiores aos do limite de solubilidade na austenita, provocarão a retirada de cromo, ou outros elementos formadores de carbonetos, de solução sólida, com a precipitação de carbonetos (Padilha 1994, Sedricks 1996)

Os carbonetos podem formar-se tanto durante a solidificação como no estado sólido. Na solidificação formam-se, geralmente, carbonetos complexos de composição eutética, contendo cromo e/ou outros elementos formadores de carbonetos (Padilha 1994, Metals Handbook 1980).

Estes carbonetos podem apresentar-se como ilhas isoladas localizadas em regiões interdendríticas, ou como filmes, delineando a estrutura dendrítica, resultante de um eutético separado. Em ligas que apresentam teores mais elevados, ou que são submetidas a baixas velocidades de resfriamento durante a solidificação, pode ocorrer a formação de redes de carbonetos de composição eutética, em regiões interdendríticas, devido à segregação de carbono e de elementos formadores de carbonetos para essas regiões (Padilha 1994).

Em aços inoxidáveis austeníticos em que não são adicionados elementos formadores de carbonetos tais como Ti, Nb e V, caso ocorra a formação de carbonetos durante a solidificação estes são do tipo  $M_{23}C_6$ . Já nos aços resistentes ao calor, austeníticos da classe HH e HK, que possuem teores de carbono mais elevados que os aços inoxidáveis, esses carbonetos foram identificados como  $M_7C_3$  ou  $M_{23}C_6$ , dependendo do teor de carbono da liga (Padilha 1994).

Com a mudança do tipo de carboneto eutético verificado nos aços ACI-HH, passando de  $M_{23}C_6$  em teores de carbono inferiores a 0,30% para  $M_7C_3$  em teores de carbono mais elevados, constata-se uma mudança na morfologia dos carbonetos eutéticos de cromo (Padilha 1994).

Ao final da solidificação, parte do carbono estará na forma de carbonetos, permanecendo o restante dissolvida na austenita, que encontrar-se-á supersaturada em carbono, podendo ocorrer a precipitação de carbonetos durante o resfriamento no estado sólido, ou após reaquecimento a temperaturas elevadas (Padilha 1994, Kujanpas et al 1980)

Durante o resfriamento os carbonetos podem formar-se como precipitados, tendo-se uma morfologia de lamelas alternadas de carbonetos e austenita. A nucleação desse precipitado ocorre principalmente em contornos de grão da austenita, dando-se o crescimento para o interior de um dos grãos. Outra possibilidade de formação de carbonetos no estado sólido seria através da decomposição do tipo eutetóide da ferrita em austenita e carbonetos (Padilha 1994). Assim, inicialmente haveria a formação de austenita na ferrita, ocorrendo, então uma concentração de elementos ferritizantes como o Cr, W, Mo nas vizinhanças da austenita. Como estes elementos são fortes formadores de carbonetos, promoveriam a formação desta fase na interface ferrita/austenita. Entretanto, os elementos citados são também promotores de fases sigma, devendo-se acrescentar ainda que estas regiões estariam empobrecidas em carbono e níquel, o que favorecia a formação de fase sigma e dificultaria a formação de carbonetos, embora a velocidade de difusão do carbono

seja alta, podendo não se constituir em problema para a formação de carbonetos (Padilha 1994).

Desta forma, sendo possível a formação tanto de carbonetos como de fases sigma, haveria uma competição entre a formação dessas fases, sendo que, caso haja suprimento de carbono para essas regiões, a formação de carbonetos seria cineticamente favorecida. A formação da fase sigma ou até mesmo a estabilização da ferrita ocorreria quando não mais houvesse carbono disponível (Padilha 1994).

Quando essas ligas são expostas a temperaturas elevadas, ocorre a precipitação de finos carbonetos dispersos na austenita, delineando a estrutura dendrítica formada. Esses carbonetos são do tipo  $M_{23}C_6$  e precipitam sucessivamente em contornos de grão, de macla e inclusões e, posteriormente, no interior dos grãos, em discordâncias e falhas de empilhamento. A dispersão dos carbonetos finos é tanto mais fina quanto menor a temperatura e o tempo de permanência nesta temperatura. Quanto mais fina essa dispersão, maior o endurecimento por precipitação da matriz austenítica, aumentando a resistência à fluência da liga (Padilha 1994).

Ao mesmo tempo que a precipitação desses carbonetos eleva a resistência à deformação a temperaturas elevadas, causa diminuição da ductilidade e da tenacidade do material à temperatura ambiente, podendo consistir em problemas em condições de uso em serviço no qual o componente seja submetido a solicitações mecânicas nessa temperatura. Nesse caso, pode-se obter maior ductilidade com a realização de um tratamento térmico de solubilização desses carbonetos, em temperaturas da ordem de 980 °C – 1200 °C. Com este tratamento haverá um coalescimento dos carbonetos presentes na estrutura, reduzindo a resistência à fluência (Padilha 1994).

Em alguns casos o tratamento de solubilização é realizado com o objetivo de se dissolver total ou parcialmente os carbonetos, principalmente os precipitados descontínuos e os filmes de carbonetos presentes em contornos de grão. Dessa forma, aumenta-se a ductilidade do material, efetuando-se, posteriormente, um tratamento de envelhecimento em que se controla a precipitação de carbonetos secundários, podendo-se inclusive obter uma precipitação mais intensa desses carbonetos que resulta em maior resistência à fluência. Quanto maior a temperatura de solubilização melhor será a distribuição dos carbonetos secundários precipitados no interior dos grãos, devido à distribuição mais uniforme dos elementos que os compõem (Padilha 1994).

O principal problema associado à formação de carbonetos de cromo em aços inoxidáveis é o empobrecimento em cromo das regiões vizinhas ao carboneto, reduzindo localmente a resistência à corrosão do material (Padilha 1994).

No caso dos aços resistentes ao calor, os problemas relacionados à presença de carbonetos de cromo decorrem de sua morfologia, pois, tanto na forma de filmes situados em contornos de grão como de precipitados descontínuos, causam diminuição nos valores das propriedades mecânicas e comprometem o desempenho do material a temperaturas elevadas (Padilha 1994, Handbook of stainless steel 1977). Com a precipitação de carbonetos de cromo em contornos de grão formar-se-ia, nas vizinhanças desses contornos, uma região empobrecida em cromo, tornando-a mais dúctil do que o restante da matriz, o que permitiria o alívio das tensões ali concentradas e a maior deformação dessas regiões, favorecendo, assim, a nucleação de cavidades (Padilha 1994, Honeycombe 1995).

Como exemplo, podem-se citar os resultados obtidos por Dunlop e outros (23 apud Padilha 1994) que, analisando tubulações empregadas em fornos petroquímicos fabricadas em aço HK 40 (25% Cr -20% Ni), determinaram que a ruptura por fluência estava associada à nucleação de cavidades nos carbonetos localizados em contornos de grão; o coalescimento dessas cavidades originava a trinca que se propagava pela interface carbonetos/matriz.

Os aços inoxidáveis austeníticos podem conter quantidades de carbono, as quais podem variar de 0,02% a 0,15%. Para os níveis de carbono contidos nos aços austeníticos forma-se o precipitado  $M_{23}C_6$ . Para níveis mais elevados de carbono, um segundo precipitado é formado,  $M_7C_3$  (Honeycombe 1995).

Quando submetidos a resfriamento bruscos, o carbono dissolvido permanece em solução. Esta é a característica dos aços inoxidáveis quando submetidos a um resfriamento brusco depois de um recozimento. Se esse resfriamento for suficientemente rápido, a liga é mantida à temperatura ambiente, mantendo-se assim uma solução sólida supersaturada podendo assim evitar o efeito indesejável da precipitação de carbonetos (Honeycombe 1995).

Em aplicações práticas, surgem situações em que o aço não pode ser manipulado dessa maneira. Um exemplo muito comum disso é a soldagem desses aços. Durante o processo de soldagem partes da zona afetada pelo calor podem ser submetidas a níveis de temperaturas onde ocorre a precipitação de carbonetos (Handbook of stainless steel 1977).

O limite de solubilidade do C é de aproximadamente 0,05% a 1100 °C. Dessa forma o tratamento de solubilização entre 1050 °C e 1150 °C pode dissolver todo o C em solução sólida e com um rápido resfriamento até a temperatura ambiente tem-se uma solução sólida supersaturada à temperatura ambiente. No entanto, resfriando-se lentamente ou reaquecendo a níveis de 500 °C – 900 °C tem-se a rejeição do C na solução, normalmente como carboneto rico em cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ), até mesmo quando o nível de carbono é muito baixo (< 0,05%), (Honeycombe 1995, Brooks 1979).

Esse carboneto nucleia preferencialmente nos contornos de grão da austenita como partículas facetadas (Figura 2.6), ou como uma variedade complexa de dendritas. Essa precipitação poderá causar um efeito adverso nas propriedades mecânicas e em particular na ductilidade, resultado do empobrecimento de Cr nas regiões adjacentes aos contornos de grão. O filme superficial de passivação, gerado pelo óxido de cromo, é então empobrecido em cromo e como resultado, esse aço fica propenso ao ataque corrosivo. Conseqüentemente uma forma clássica de corrosão (corrosão intergranular) acontece e em casos mais severos pode-se chegar à desintegração do aço (Honeycombe 1995, Brooks 1979).

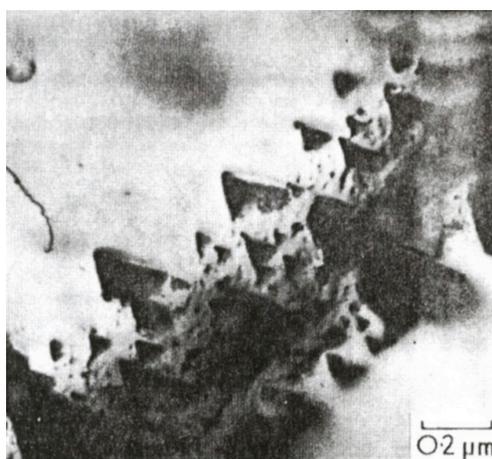


Figura 2.6 – Precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  no contorno de grão em um aço 25Cr-24Ni-0,27Ti-0,034C aquecido por 5h a 750 °C (Honeycombe 1995)

Nos aços inoxidáveis austeníticos, a precipitação do  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , é particular de supersaturação elevada. Tanto a matriz quanto os carbonetos possuem simetria cúbica além de uma mesma orientação:  $\{100\}_{\text{M}_{23}\text{C}_6} // \{100\}_{\gamma} : \langle 100 \rangle_{\text{M}_{23}\text{C}_6} // \langle 100 \rangle_{\gamma}$

O parâmetro de rede do  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  é de aproximadamente três vezes maior que o da austenita. As partículas normalmente desenvolvem uma forma poliedral, mas normalmente em aços deformados a elevadas temperaturas elas têm uma morfologia cúbica regular. Como a temperatura crítica para a nucleação e crescimento do carboneto de cromo

está entre 500 °C e 900 °C, qualquer processo que submeta o aço a esse nível de temperatura por um determinado tempo, poderá promover a corrosão intergranular em serviço. Na soldagem, em particular, essas condições estão dispostas na zona termicamente afetada (ZTA), que conduzem a um ataque localizado em certas regiões. Por isso, é necessário que se tenha informações acerca da cinética das reações para a formação do  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Para um processo típico de nucleação e crescimento, a curva transformação – tempo – temperatura tem a forma de C em que o nariz da curva está posicionado aproximadamente a 750 °C (Figura 2.7).

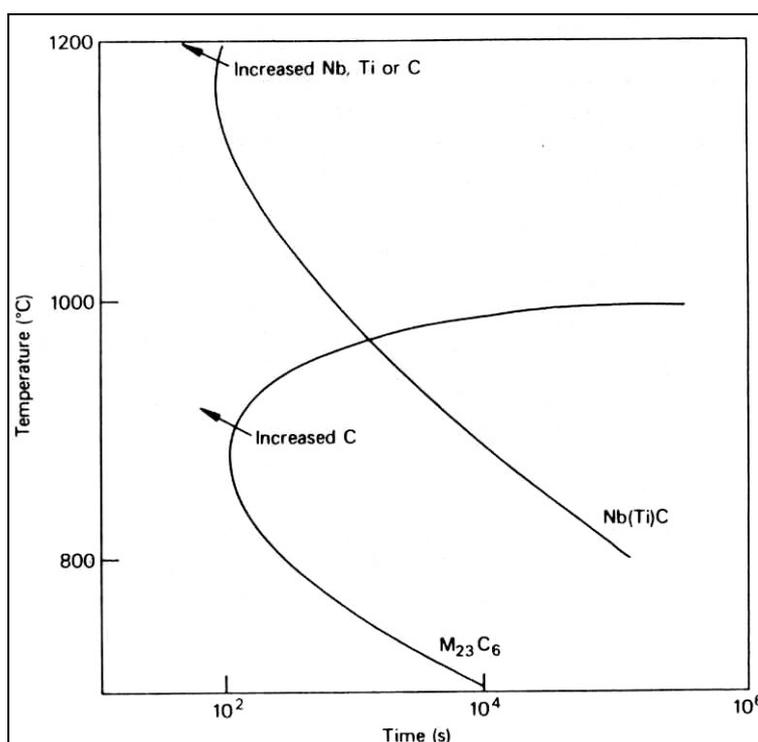


Figura 2.7 – Curva Tempo-temperatura para  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{Nb(Ti)C}$  em um aço austenítico [8].

Para muitos aços, o tempo mínimo para a formação do  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  é suficiente para uma subsequente corrosão intergranular, ou seja, o tempo para se iniciar o fenômeno de sensitização é muito pequeno. Vários métodos de reduzir ou eliminar a formação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  são disponíveis. O termo estabilização é utilizado para descrever esse processo de redução do carboneto de cromo contido na liga (Honeycombe 1995).

- Tratamento de solubilização – depois de soldado, o aço pode ser reaquecido a 950°C – 1100 °C para permitir a dissolução do  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , seguido por um resfriamento rápido para prevenir futuras precipitações evitando o contato com a curva C.
- Redução do teor de carbono do aço – este pode ser reduzido para níveis menores que 0,03% por modernos processos de fabricação de aços, envolvendo a injeção de

oxigênio. Para uma completa imunidade à corrosão intergranular, o nível de carbono não pode exceder a 0,02%.

- Controle da cinética de reação do  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  – adicionando molibdênio ao aço inoxidável austenítico alonga-se notadamente o tempo requerido para ocorrer o fenômeno de sensitização. Um aumento no níquel tem-se um efeito adverso, assim com o aumento do teor de cromo tem-se um efeito benéfico.
- Utilizar elementos formadores de carbonetos, Nb e Ti – o nióbio e o titânio formam carbonetos que são mais estáveis que  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  e são preferencialmente combinados com o carbono, diminuindo assim a possibilidade de haver a nucleação do  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

#### 2.4. Fases formadas durante o envelhecimento ou serviço

As fases formadas em aços inoxidáveis austeníticos durante exposição na faixa de 500 a 900°C podem ser classificadas em dois grandes grupos: carbonetos e fases intermetálicas. A matriz destes aços consiste basicamente de uma austenita Fe-Cr-Ni com parâmetro de rede por volta de 3,6 Å e com energia de defeito de empilhamento na faixa de 50 a 10 mJ/m<sup>2</sup>, dependendo da composição. Estas baixas energias de defeito de empilhamento causam aparecimento de numerosas maclas de recozimento (Padilha 1994).

Freqüentemente as matrizes dos aços inoxidáveis ditos austeníticos não são completamente austeníticas, mesmo após solubilização e antes do envelhecimento. A ferrita  $\delta$ , dependendo da composição e da história térmica do aço, pode estar presente na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos. Esta tendência se acentua com o aumento da temperatura acima de 1100°C, sendo muito freqüente em peças brutas de fundição e em componentes soldados. Em temperaturas de envelhecimento ou de serviço (abaixo de 900°C), ela se decompõe em austenita e em fases intermetálicas. A respeito da natureza desta decomposição (se é por meio de uma reação "in situ" ou não) têm-se poucas evidências diretas, embora esteja estabelecido experimentalmente que em aços inoxidáveis austeníticos, contendo previamente ferrita  $\delta$ , a formação de fase  $\sigma$  durante o posterior envelhecimento é sensivelmente acelerada. A provável razão para isto é que a ferrita é mais rica em elementos formadores de  $\sigma$  do que a austenita. Em aço similar ao 316 as seguintes relações foram encontradas (2 apud Padilha 1994):

$$\text{I\%Cr}_{\alpha} : \text{I\%Cr}_{\gamma} = 1,10$$

$$\text{I\%Mo}_{\alpha} : \text{I\%Mo}_{\gamma} = 1,42$$

$$\text{I\%Ni}_{\alpha} : \text{I\%Ni}_{\gamma} = 0,81$$

$$I\%Cl_{\alpha} : I\%Cl_{\gamma} = 0,10$$

$$I\%Ni_{\alpha} : I\%Ni_{\gamma} = 0,23$$

A quantidade de ferrita  $\delta$  em ligas comerciais pode ser estimada por meio de diagramas de Schaeffler e de De Long (Figura 2.8, 2.9). Para isso calcula-se, por meio de fórmulas empíricas, os equivalentes em cromo e em níquel e entra-se com estes valores no diagrama de Schaeffler (Figura 2.8). Numerosos conjuntos de fórmulas para níquel e cromo equivalente estão disponíveis atualmente na literatura. Por meio deste método pode-se concluir que, por exemplo, os aços do tipo 304, 316, 321 e 347 podem conter teores residuais de ferrita  $\delta$ . A ferrita  $\delta$ , por ser ferromagnética, pode ser, facilmente e com grande precisão, determinada experimentalmente com métodos magnéticos (7, 8 apud Padilha 1994). Devido principalmente às suas características magnéticas e de corrosão, a ferrita  $\delta$  é geralmente indesejável em aços inoxidáveis austeníticos (Padilha 1994). Por outro lado, sua presença na zona de fusão de peças soldadas tem efeito positivo. Neste caso é especificado um teor mínimo de 4% em volume (Padilha 1994, Kou 1987, Welding handbook 1991). Até cerca de 6% em volume, ela apresenta-se como partículas isoladas e a partir de cerca de 10% em volume, forma uma rede contínua. O seu efeito positivo em peças soldadas é explicado pela sua maior capacidade, em comparação com a austenita, de dissolver elementos formadores de eutéticos de baixo ponto de fusão, tais como Nb, Si, P e S, assim como pela sua maior capacidade de acomodar tensões térmicas provenientes do resfriamento, melhora a resistência a trincas de solidificação (fissuração a quente) (Padilha 1994).

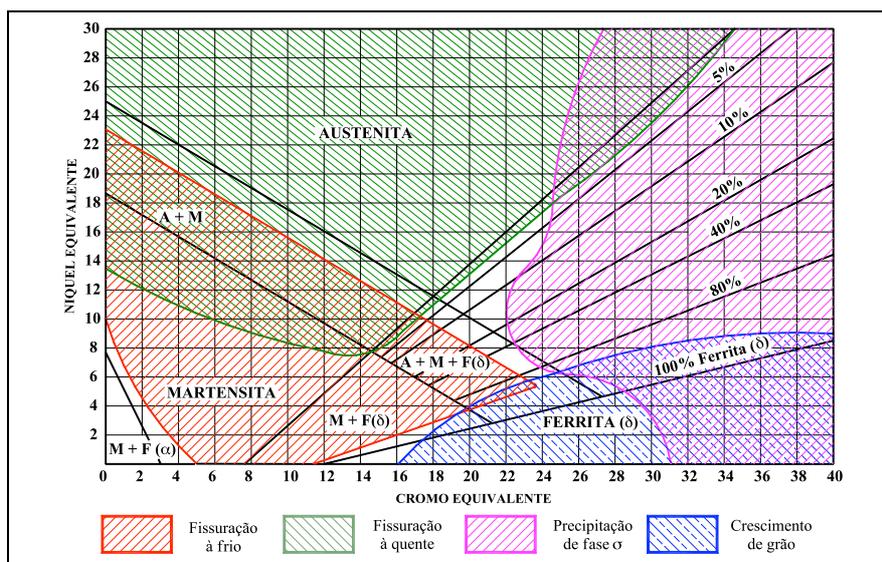


Figura 2.8 - Diagrama de Schaeffler.

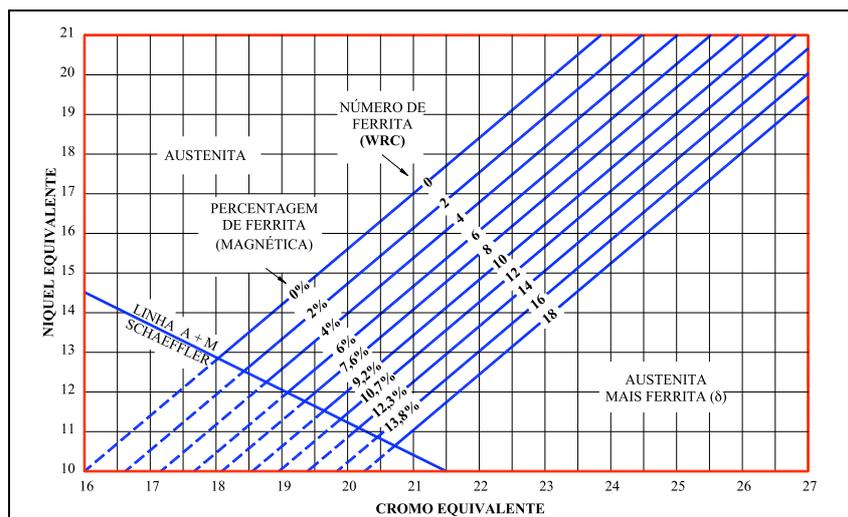


Figura 2.9 - Diagrama de DeLong.

## 2.5. Precipitação de carbonetos

Os aços inoxidáveis austeníticos embora resistentes à corrosão, são susceptíveis à chamada corrosão intergranular, causada pelo empobrecimento em cromo das regiões adjacentes aos contornos de grão, devido à precipitação do carboneto  $M_{23}C_6$  ( $M = Cr, Fe, Mo$ ), denominado  $Cr_4C$  nos trabalhos anteriores a 1933. Dois tipos de abordagens foram tentados por volta de 1930 para solucionar este problema: redução do teor de carbono (que deu origem aos aços da linha L, "Low Carbon", tais como 304L e 316L) e adição de elementos com maior afinidade pelo carbono do que o cromo, principalmente o titânio e o nióbio (que deu origem aos chamados aços estabilizados tais como 321 e 347). Por outro lado, quanto maior a estabilidade do carboneto  $MC$  ( $M = Ti, Nb, V$  e  $Zr$ ) formado, maior a dificuldade de dissolvê-los durante o tratamento térmico de solubilização (1050-1250°C). A dificuldade (termodinâmica) de se dissolver os carbonetos primários (geralmente grosseiros; em materiais trabalhados com tamanho médio na faixa de 2 a 15  $\mu m$ ), formados durante a solidificação, diminui a possibilidade de formação de carbonetos finos (100-500 Å) secundários durante o envelhecimento abaixo da temperatura de solubilização (Padilha 1994).

Cabe lembrar-se que um único carboneto primário com morfologia cúbica de 10  $\mu m$  pode dar origem a 109 carbonetos secundários de 100 Å, o que acarretaria consideráveis benefícios nas propriedades mecânicas. Outra consequência da estabilização é o efeito do excesso de estabilizador (não combinado com o carbono) na formação de outras fases, tais como: ferrita  $\delta$ , fase  $\sigma$ , fase  $\chi$  e fases de Laves. Além dos carbonetos do

tipo  $M_{23}C_6$  e MC mencionados acima, ocorrem em aços inoxidáveis austeníticos também os carbonetos  $M_6C$  e  $M_7C_3$ , embora com menor frequência.

### 2.5.1. Carbonetos do tipo MC

Os carbonetos MC (M = Zr, Ti, Nb e V) apresentam, de uma maneira geral, uma estabilidade menor que os nitretos e sulfetos correspondentes (Tabela 2.1) de modo que suas solubilidades na matriz são maiores. Isto é, nas temperaturas de solubilização (1050-1250°C) uma certa quantidade de M e de C pode ser dissolvida na matriz e, portanto, estaria apta a precipitar durante o envelhecimento ou serviço em temperaturas mais baixas. Os carbonetos primários são grosseiros, incoerentes e têm pequeno efeito nas propriedades. Já os precipitados secundários são finos e, geralmente, precipitam em discordâncias e em falhas de empilhamento no interior dos grãos e têm efeito significativo nas propriedades mecânicas. Embora as diferenças de parâmetros de rede entre a austenita (3,6 Å) e os carbonetos MC estejam acima de 10% (Tabela 2.1), são encontradas freqüentemente relações de orientação entre os dois (Padilha 1994, Easterling 1983).

As relações de orientação mais freqüentemente encontradas são  $(001)_{\gamma}/(001)_{MC}$  e  $|100|_{\gamma}/|100|_{MC}$ . A possibilidade de melhor ajuste de reticulados diminui na seqüência: VC > TiC > NbC > ZrC. Outros aspectos importantes na discussão dos efeitos dos estabilizadores são suas difusividades. As difusividades na austenita dos elementos discutidos aqui estão na seguinte seqüência: D<sub>Nb</sub> > D<sub>Ti</sub> > D<sub>V</sub> > D<sub>Zr</sub>, conforme se pode concluir através dos parâmetros expostos na Tabela 2.2 e da equação 01:

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (01)$$

Tabela 2.1 – Propriedades de alguns carbonetos, nitretos e sulfetos [2].

Fase	Entalpia de formação (kcal/mol)	Estrutura e parâmetros da rede (nm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Microdureza (kg/mm <sup>2</sup> )	Ponto de fusão (°C)	Cor
ZrC	48,27 ± 0,6	CFC a = 0,4698	6,59	2600	3420	Cinza
TiC	43,9 ± 1,5	CFC a = 0,4328	4,91	2900	3067	Cinza
NbC	33,0 ± 1,0	CFC a = 0,4470	7,79	2400	3600	Azul alfazema
VC	24,1 ± 0,8	CFC a = 0,4166	5,65	2900	2648	Cinza
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	23,5 ± 2,0	CFC a = 1,0638	6,97	980	1575 ± 16	Cinza

Tabela 2.2 –Parâmetros de difusividade de diversos elementos na austenita em cm<sup>2</sup>/s [2].

Elemento	D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	Q (cal/mol)	Faixa T. (°C)	Matriz
Hf	3,6	97300	1100-1360	Ferro $\gamma$

Ti	0,15	60000	1057-1225	Ferro $\gamma$
Nb	530	82300	1160-1290	Ferro $\gamma$
V	0,25	63100	1120-1380	Ferro $\gamma$
Cr	10,80	69700	950-1400	Ferro $\gamma$
	5,59	70808	943-1038	Inox 321
	0,086	59950	900-1200	Fe-16,4%Cr-13,5%Ni - 0,26%Mn- 1,2%Si
	0,19	58800	840-1290	Fe-20%Cr-25%Ni-Nb
Fe	0,49	67860	1170-1361	Auto difusão
	0,15	62100	900-1200	Fe-16,4%Cr-13,5%Ni - 0,26%Mn- 1,2%Si
	0,74	67900	840-1290	Fe-20%Cr-25%Ni-Nb
C	0,1	57600	1100-1350	Ferro $\gamma$
	6,18	44610	450-1200	Inox 304
	0,35	40140	450-1200	Inox 347
	0,19	37400	450-1200	Inox 316
Ni	0,77	67000	930-1050	Ferro $\gamma$
	0,23	64966	900-1200	Fe-16,4%Cr-13,5%Ni - 0,26%Mn- 1,2%Si
	4,06	67500	840-1290	Fe-20%Cr-25%Ni-Nb

Se por um lado baixas difusividades são positivas, pois contribuem para um coalescimento mais lento dos precipitados, por outro lado deve-se lembrar que quanto menor a difusividade do estabilizador, mais favorecida fica a precipitação da fase metaestável  $M_{23}C_6$ . A presença desta fase, cuja precipitação é favorecida cineticamente, é praticamente inevitável, embora, para tempos longos de envelhecimento ela se dissolva, dando lugar aos carbonetos MC que são mais estáveis. Carbonetos  $M_{23}C_6$  já foram encontrados (31 apud Padilha 1994) em aço estabilizado com titânio com relação  $Ti/C = 34$ .

A baixa difusividade do estabilizador aumenta também o tempo necessário para a dissolução (e homogeneização de composição) dos carbonetos MC no tratamento térmico de solubilização, o que pode causar um aumento no tamanho do grão da austenita. Do exposto acima sobre difusividade, fica claro que uma baixa difusividade tem aspectos positivos e negativos.

Considerando-se que a precipitação inicial de  $M_{23}C_6$  é praticamente inevitável e que a solubilização é realizada em altas temperaturas, onde as difusividades de todos os quatro elementos são altas, pode-se concluir que baixas difusividades trazem mais vantagens (coalescimento lento dos precipitados secundários) do que desvantagens (tempos mais longos de solubilização e favorecimento na precipitação de  $M_{23}C_6$ ). Feitas estas observações iniciais sobre as características dos carbonetos MC, passa-se a discutir a solubilidade destes carbonetos para avaliarem-se as quantidades de carbono precipitados ou dissolvidos em cada temperatura. Os resultados de solubilidade são geralmente descritos por equações do tipo :

$$\log|M| \cdot |C| = A - \frac{B}{T} \quad \text{Eq. 02}$$

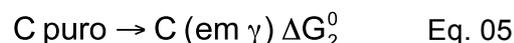
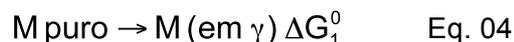
onde  $|M|$  e  $|C|$  são as concentrações de metal e de carbono em solução à temperatura  $T$ ,  $A$  e  $B$  são constantes.

A equação 02 nada mais é do que a forma integrada da equação de Van't Hoff:

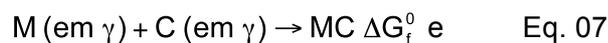
$$\Delta H_T^0 = RT^2 \frac{\partial(\ln K)}{\partial T} \quad \text{Eq. 03}$$

onde  $K$  é o produto da solubilidade,  $R$  a constante dos gases ideais e  $\Delta H_T^0$  a entalpia parcial de dissolução. A Equação 02 é geralmente obtida experimentalmente, mas também pode ser produzida como se segue.

Considere as Equações 04, 05 e 06, as quais descrevem a dissolução de  $M$  e  $C$  na austenita e a formação do carboneto  $MC$  a partir dos reagentes puros:



(06) - [(04) + (05)] leva à equação 07, que descreve o processo global:



$$\Delta G_f^0 = \Delta G_3^0 - (\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0)$$

No equilíbrio pode-se escrever que:

$$0 = \Delta G = \Delta G_f^0 - RT \ln \frac{a_{MC}}{a_M \cdot a_C},$$

onde  $a_M$ ,  $a_C$  e  $a_{MC}$  são atividades do metal  $M$ , do carbono  $C$  e do carboneto  $MC$ , respectivamente.  $MC$  sendo composto puro,  $a_{MC} = 1$ . Supondo-se ainda a validade da lei de Henry para soluções diluídas, obtém-se:

$$\Delta G_f^0 = RT \ln |M| \cdot |C| \text{ mas}$$

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0 \quad \text{Eq. 08}$$

portanto

$$\ln |M| \cdot |C| = \frac{\Delta H_f^0}{RT} - \frac{\Delta S_f^0}{R}$$

Observa-se a similaridade entre as Equações 03, 07 e 08. Portanto, o conhecimento das energias livres para as Equações 04, 05 e 06 aliados a certas hipóteses (tais como da validade da lei de Henry ou o conhecimento dos coeficientes de atividade), possibilitam a dedução da equação de solubilidade (Padilha 1994).

É óbvio, porém não fortuito, lembrar-se que a estabilidade relativa entre carbonetos em uma determinada matriz depende não só das estabilidades (energias livres) do carboneto puro, mas também das atividades do metal e do carbono na liga, isto é, em última análise das suas concentrações.

Para se obter o teor de carbono em solução a uma dada temperatura, deve-se resolver o sistema de equações abaixo:

$$\log |M| \cdot |C| = A - \frac{B}{T} = d \quad \text{Eq. 02}$$

$$\langle M \rangle + \langle C \rangle = a \quad \text{Eq. 09}$$

$$IMI + \langle M \rangle = b \quad \text{Eq. 10}$$

$$ICI + \langle C \rangle = c \quad \text{Eq. 11}$$

onde:

$\langle M \rangle$  é a % de metal combinada (formando carboneto)

IMI é a % de metal dissolvida na matriz

$\langle C \rangle$  é a % de carbono combinada (formando carboneto)

ICI é a % de carbono dissolvida na matriz

a é uma constante relacionada com a estequiometria do carboneto

b é a % de metal M do aço

c é a % de carbono da liga.

A solução do sistema de Equações acima leva à seguinte Equação do segundo grau, onde só uma raiz tem significado físico:

$$a |C|^2 - (ac - b) |C| - d = 0 \quad \text{Eq. 12}$$

para  $b : c = a$ , isto é, para um teor de M justamente igual ao "estequiometricamente necessário" e assumindo-se a estequiometria TiC, NbC e VC, obtém-se:

$$|C| = + \left( \frac{d}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 13}$$

Para se ter uma idéia dos teores de carbono em solução |C| e combinado <C> após solubilização a 1150°C e após envelhecimento a 750°C considere-se um aço com 0,1% de carbono e  $b / c = a$ , isto é, através da Equação 13 calculam-se os valores de |C| e <C> para 1150 e 750°C (Padilha 1994).

Observa-se que a 1150°C no aço estabilizado com nióbio, cerca de 65% do carbono estaria na forma de NbC, por outro lado, no aço estabilizado com vanádio, todo o carbono estaria dissolvido. A 750°C a maior parte do carbono nos três casos, estaria combinada. O aumento do teor de estabilizador acima do teor "estequiometricamente necessário", o que é uma prática consagrada, aumenta ainda mais a quantidade de carbono combinada. Note-se que, embora o NbC puro seja menos estável que o TiC puro, em aços inoxidáveis austeníticos as estabilidades relativas se invertem, isto é, O NbC é mais estável que o TiC. Uma possível razão para isso seria uma maior atividade de nióbio do que do titânio nos aços inoxidáveis austeníticos. Isto é de certa forma confirmado pela maior tendência de formação de fases de Laves do nióbio ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ) do que do titânio ( $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ) em aços inoxidáveis austeníticos (Padilha 1994).

### 2.5.2. Carbonetos do tipo $\text{M}_6\text{C}$

Este carboneto tem estrutura cristalina CFC com 112 átomos por célula unitária, sendo 96 metálicos e 16 de carbono. A maioria das determinações de parâmetros de rede para esta fase está dentro da faixa de 10,85 a 11,11 Å. A similaridade entre os carbonetos  $\text{M}_6\text{C}$  e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  dificulta a sua identificação inequívoca por difração de elétrons em microscopia eletrônica de transmissão. Os carbonetos  $\text{M}_6\text{C}$  são freqüentemente

encontrados em aços ligados contendo Mo e W, tendo sido identificados pela primeira vez em um aço rápido (51 apud Padilha 1994). Posteriormente a sua presença foi constatada em um aço estabilizado com Nb e no aço AISI 317. Ele foi também encontrado no aço 316L, após 1500 horas de envelhecimento a 650°C.

Dietrich (54 apud Padilha 1994) sugere que, em aços Cr-Ni-Mo contendo alto teor de N a presença de  $M_6C$  é favorecida em relação ao  $M_{23}C_6$ , pois o primeiro tem maior capacidade de dissolver N. Em aços alta liga e em aços rápidos, estes carbonetos são encontrados freqüentemente com as estequiometrias  $Fe_3Mo_3C$ ,  $Fe_3W_3C$  ou  $Fe_3(W,Mo, V)_3C$ . Em aços inoxidáveis austeníticos o Mo e o W podem ser parcialmente substituídos por Cr e Fe, o que diminui seu parâmetro de rede (49 apud Padilha 1994). Segundo Goldschmidt (51 apud Padilha 1994) a formação do carboneto  $M_6C$  a partir do  $M_{23}C_6$  pode ser ilustrada pela reação:



Finalmente deve-se mencionar que pouca atenção tem sido dada na literatura ao efeito deste carboneto nas propriedades dos aços austeníticos. A provável causa para esta pouca atenção é que nesta classe de aços ele ou está ausente ou está presente em pequenas quantidades.

### 2.5.3. Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$

Este carboneto era conhecido como  $Cr_4C$  até 1933, quando Westgren (55 apud Padilha 1994) mostrou que a fórmula correta era  $Cr_{23}C_6$ . Ele tem estrutura cristalina CFC com 116 átomos por célula unitária, sendo 92 átomos metálicos e 24 de carbono. Os elementos Fe, Mo e Ni podem substituir os átomos de Cr. O carbono pode ser parcialmente substituído por B e N. O parâmetro de rede mais freqüentemente citado na literatura (44,56,57 apud Padilha 1994) para o  $Cr_{23}C_6$  puro é 10,638 Å. Este valor aumenta com a introdução de Mo e diminui com a presença de Fe. O teor de níquel neste carboneto é geralmente baixo (menos de 5% ) e seu efeito não é discutido na literatura. A história térmica do aço também parece ter influência na composição do carboneto. Segundo Goldschmidt (44 apud Padilha 1994) o teor de Fe máximo que o  $M_{23}C_6$  pode dissolver é 35% em porcentagem atômica. Por outro lado em trabalhos com aço 18% Cr -8% Ni foi encontrado para tempos curtos de envelhecimento a 750°C cerca de 45% de Fe no carboneto. Após 24 horas de tratamento este valor caiu para 24%. Em aços contendo Mo, como o 316, o aumento do parâmetro de rede com o tempo de envelhecimento pode ser

justificado pelo aumento do teor de Mo do carboneto (Padilha 1994, Handbook of Stainless Steel 1977).

Em materiais solubilizados e envelhecidos, a seqüência de precipitação nos diversos locais é: contornos de grão, contornos incoerentes de macla, contornos coerentes de macla e finalmente em discordâncias no interior dos grãos. Pode também ocorrer nucleação na interface de inclusões (Murr et al 1997, Trillo et al 1995). Neste caso a precipitação é simultânea com a precipitação em contornos incoerentes de macla. Os precipitados no interior dos grãos apresentam normalmente as seguintes relações de orientação com a matriz:

$$\begin{matrix} \{100\}_{\gamma} // \{100\}_{M_{23}C_6} \\ \langle 100 \rangle_{\gamma} // \langle 100 \rangle_{M_{23}C_6} \end{matrix}$$

A deformação a frio, após a solubilização e antes do envelhecimento, normalmente favorece a precipitação no interior dos grãos durante o envelhecimento (Padilha 1994, Murr et al 1997, Trillo et al 1995).

Tanto em aços estabilizados como em aços não estabilizados ocorre dissolução de carbonetos  $M_{23}C_6$  para tempos longos de envelhecimento. Grott e Spruiell (66 apud Padilha 1994) constataram a presença de  $M_{23}C_6$  em aços estabilizados com titânio entre 550 e 900 °C para tempos de envelhecimento de 4.000 horas. Por outro lado, Leitnaker e Bentley (30 apud Padilha 1994) trabalhando com a mesma liga envelhecida por 17 anos a 600 °C, não constataram a presença de  $M_{23}C_6$ . Em aços não estabilizados também ocorre dissolução, pelo menos parcial, do carboneto  $M_{23}C_6$ . Este comportamento está de acordo com o trabalho de Bechtoldt e Vacher (68 apud Padilha 1994), que mostra que no sistema Fe-Ni-Cr-Mo as fases mais estáveis são  $\sigma$ ,  $\chi$  e fase de Laves.

A precipitação e dissolução podem ser explicadas da maneira que se segue. Abaixo de 900°C precipita-se inicialmente, por razões cinéticas, o carboneto  $M_{23}C_6$ . O carbono é praticamente insolúvel nas fases intermetálicas  $\sigma$ ,  $\chi$  e Laves, principalmente na fase  $\sigma$ . Em princípio, as fases  $\chi$  e Laves poderiam precipitar simultaneamente com o carboneto  $M_{23}C_6$ , mas devido à difusão mais lenta dos seus elementos constituintes, elas precipitam-se após a precipitação do carboneto. Somente após o empobrecimento quase completo do carbono da matriz é que ocorre a precipitação da fase  $\sigma$ . A precipitação da fase de Laves, da fase  $\chi$  e da fase  $\sigma$  causa considerável empobrecimento em Cr e Mo na matriz. Sabendo-se que, a solubilidade do carbono na austenita aumenta com a diminuição dos teores de Mo e de Cr, causando a dissolução do  $M_{23}C_6$  (Padilha 1994).

Conforme mencionado anteriormente, a fase  $M_{23}C_6$  é indesejável nos aços inoxidáveis austeníticos por causar corrosão intergranular. Por outro lado, outros trabalhos (71,72 apud Padilha 1994) mostraram que o  $M_{23}C_6$  tem efeito positivo na ductilidade em fluência, por dificultar o escorregamento de contornos de grão.

#### 2.5.4. Carbonetos do tipo $M_7C_3$

Para teores habituais de carbono (< 0,1%), esta fase não é encontrada em aços inoxidáveis austeníticos. Por outro lado, mostra-se (73, 74 apud Padilha 1994) que para teores crescentes de carbono, aparece um campo de três fases ( $\gamma + M_{23}C_6 + M_7C_3$ ) no "sistema" Fe-18%Cr-NiC. O carboneto  $M_7C_3$  tem estrutura hexagonal com 80 átomos por célula unitária, parâmetros  $a = 1,40$  e  $c = 0,45$  e pode dissolver Fe, Mn e Mo. O parâmetro  $a$  diminui linearmente com o teor de Fe, enquanto para o parâmetro  $c$  as variações são menores que 1% (Padilha 1994)

Informações adicionais sobre o modo de precipitação, características e influência nas propriedades para este carboneto são pouco freqüentes na literatura.

## 2.6. Precipitação de fases intermetálicas

Com uma matriz altamente ligada, muitas ligas de aços austeníticos desenvolvem fases intermetálicas com satisfatória dispersão para se conseguir alta resistência a temperaturas elevadas (Honeycombe 1995, Honeycombe 1997). Três tipos de fases intermetálicas ocorrem mais freqüentemente em aços inoxidáveis austeníticos: fase  $\sigma$  (Figuras 2.10), fase  $\chi$  (Figura 2.11) e fases de Laves (Figura 2.12). A presença das fases  $\sigma$  e  $\chi$  é geralmente negativa por dois motivos: fragilizam o material e empobrecem a matriz em Cr, Mo, Ti, Nb e V. A fase de Laves, embora também acarrete perda de ductilidade e empobrecimento da matriz em Mo, Ti e Nb, causa considerável endurecimento por precipitação (Padilha 1994, Honeycombe 1995, Honeycombe 1997).

### 2.6.1. Fase sigma ( $\sigma$ )

É das fases intermetálicas a mais estudada e foi constatada no sistema Fe-Cr já em 1907 por Tammann e Treischke, sendo identificada em 1927 por Bain e Griffiths. A fase  $\sigma$  tem estrutura tetragonal com 30 átomos por célula unitária (Padilha 1994).

Ela é uma fase com empacotamento determinado por fatores eletrônicos ("topologically close-packed phase") e ocorre em numerosos sistemas binários e ternários com uma relação elétron/átomo entre 5, 6 e 7 e relações de raio (para sistemas binários)

entre 0,93 e 1,16. Os átomos na fase  $\sigma$  apresentam-se "comprimidos", isto é, a distância entre o centro de dois átomos pode ser menor que a soma dos raios atômicos. Para os aços inoxidáveis a sua ocorrência é importante nos seguintes sistemas binários: Fe-Cr (42- 51,5% at. de Cr), Fe-Mo (41,5 - 50% at. Mo), Fe-Nb (46- 50% at. de Nb) e Fe-V (37- 57% at. V) (Padilha 1994).

No aço 316 ela já foi encontrada com a seguinte composição em peso: Fe = 55%, Cr = 29%, Mo = 11% e Ni = 5%. A sua cinética de precipitação é bastante lenta, pois ela tem dificuldade de nucleação (nucleia sempre incoerentemente com a matriz em locais de alta energia, tais como junções triplas de grãos, contornos de grão e contornos de macla) e de crescimento (depende da baixa difusividade dos elementos substitucionais). Como ela não dissolve elementos intersticiais (carbono, boro e provavelmente nitrogênio), há necessidade do empobrecimento prévio da matriz nestes elementos (através da precipitação de carbonetos e boretos) para sua posterior precipitação (Padilha 1994, Honeycombe 1995, Sedricks 1996).

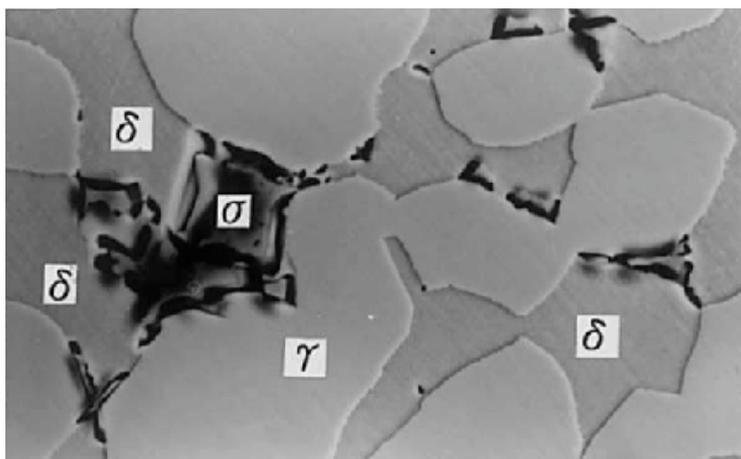


Figura 2.10 – Foto eletrônica mostrando a fase  $\sigma$  na interface  $\delta/\gamma$  de um aço duplex (Chen et al 2001)

A sua morfologia e comportamento sob ataque metalográfico, além da sua composição, são bastante variáveis, o que dificulta sua identificação. Trabalhos sobre a ocorrência em aços inoxidáveis austeníticos e propriedades da fase  $\sigma$  podem ser encontrados na literatura (Padilha 1994).

#### 2.6.2. Fase qui ( $\chi$ )

Andrews (84 apud Padilha 1994) identificou, pela primeira vez, uma fase com estrutura cúbica (do tipo  $\alpha$  Mn) em resíduos extraídos de aços Cr-Ni-Mo, denominando-a fase  $\chi$ . Posteriormente Kasper (85 apud Padilha 1994) sintetizou fase  $\chi$  com composição  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$  e estudou detalhadamente sua estrutura, sugerindo que ela tenha 58 átomos

por célula unitária. Ela também tem empacotamento determinado por fatores eletrônicos (TCP-Phase) e ocorre com relações elétron/átomo entre 6,3 e 7,8 e relações de raio entre 1,017 e 1,207. Os sistemas de interesse aqui são Fe-Cr-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti. Neste último sistema, ela já foi encontrada com composição  $\text{Fe}_{35}\text{Cr}_{13}\text{Ni}_3\text{Ti}_7$ . A sua composição é próxima da de  $\sigma$ , sendo que ao contrário de  $\sigma$ , ela pode dissolver carbono, sendo inclusive classificada por Goldschmidt (51 apud Padilha 1994) como carboneto do tipo  $\text{M}_{18}\text{C}$ . A fase  $\chi$  tem sido freqüentemente identificada em aços inoxidáveis austeníticos. A exemplo da fase  $\sigma$ , ela apresenta-se com diversas morfologias, mas, ao contrário de  $\sigma$ , ela pode ser coerente com a matriz:

$$\begin{aligned} &|111|_{\gamma} // |110|_{\chi} \\ &\langle 011 \rangle_{\gamma} // \langle 110 \rangle_{\chi} \end{aligned}$$

Embora a fase  $\chi$  tenha sido muito menos estudada que a fase  $\sigma$ , seu efeito nas propriedades do aço é considerado negativo (Padilha 1994).

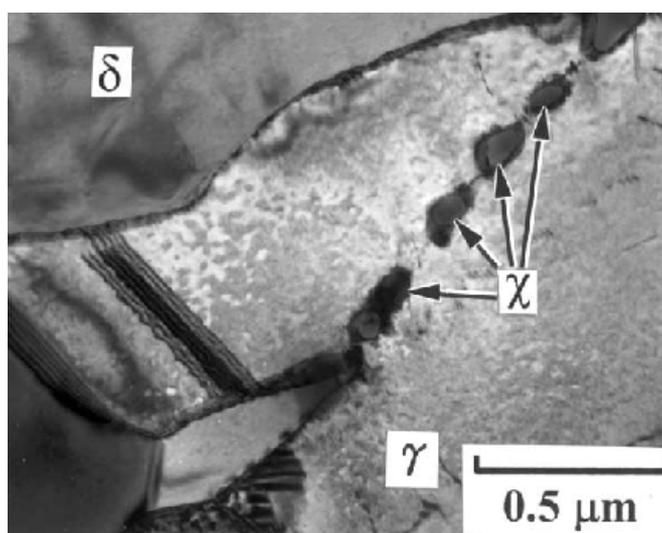


Figura 2.11 – microestrutura de um aço inoxidável duplex 2205 submetida a uma temperatura de 700 °C por 10 min (Chen et al 2002).

### 2.6.3. Fases de Laves

Existem três tipos de fases de Laves:  $\text{C}_{14}(\text{MgZn}_2)$ ,  $\text{C}_{15}(\text{Cu}_2\text{Mg})$  e  $\text{C}_{36}(\text{MgNi}_2)$ . As fases de Laves que ocorrem mais freqüentemente em aços inoxidáveis austeníticos são hexagonais do tipo  $\text{MgZn}_2$ , sendo as mais freqüentes:  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  e  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  ou mistura delas, por exemplo,  $\text{Fe}_2(\text{Nb},\text{Mo})$ . O zircônio também forma fase de Laves com o ferro (com estrutura CFC do tipo  $\text{MgCu}_2$ ), mas o vanádio não forma. Estas fases inicialmente pesquisadas por F. Laves ocorrem preferencialmente para uma relação ideal de raio atômico igual a 1,225 (são encontradas na faixa de 1,10 a 1,46). É certo que fatores eletrônicos, além dos geométricos, também exercem influência na sua ocorrência, pois, por exemplo, no sistema Fe-Mo, com uma relação de raios igual a 1,10, forma-se  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ,

enquanto no sistema Ni-Nb, que tem uma relação de raios mais favorável igual a 1,18, não existe a fase Ni<sub>2</sub>Nb. As fases de Laves ocorrem para relações elétron/átomo entre 6,33 e 8 (Padilha 1994).

Fase de Laves, com composição Fe<sub>2</sub>Mo, já foi encontrada em aço 316 com Mo > 2% em peso após tempos longos de envelhecimento (49 apud Padilha 1994). No caso de titânio, é possível retê-lo em solução sólida até cerca de 0,5% em peso em excesso, com relação ao estequiometricamente calculado para fixar todo o carbono na forma de TiC, sem ocorrer a precipitação de Ni<sub>3</sub>Ti e Fe<sub>2</sub>Ti. Neste aspecto, o nióbio é particularmente crítico; excesso de Nb de 0,07% já acarreta a precipitação de Fe<sub>2</sub>Nb.

A fase de Laves Fe<sub>2</sub>Nb pode ser coerente com a matriz e causa considerável endurecimento por precipitação (Padilha 1994):

$$\begin{array}{l} \{111\}_\gamma // \{0001\}_{Fe_2Nb} \\ \bar{1}10|_\gamma // 10\bar{1}0|_{Fe_2Nb} \end{array}$$

A Figura 12 ilustra a precipitação de fase de Laves em aço inoxidável austenítico.

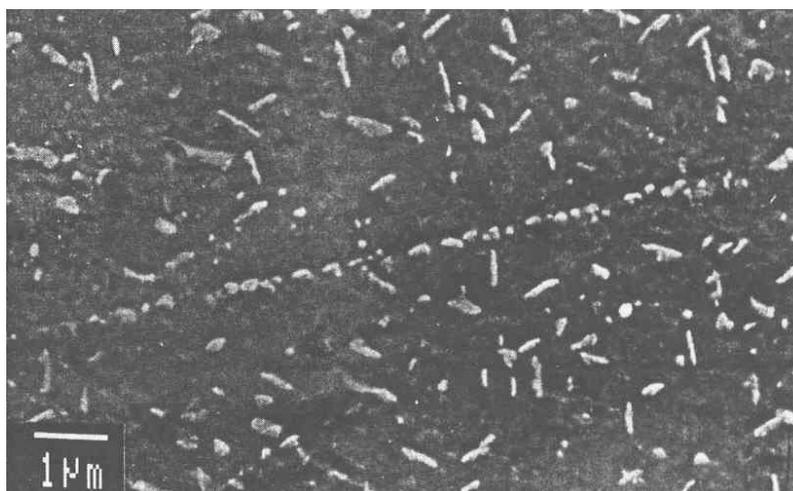


Figura 2.12 – Precipitação de fases Laves do tipo Fe<sub>2</sub>Nb em aço inoxidável austenítico contendo 1,7%Nb após envelhecimento por 25 horas a 800°C (Padilha 1994)

## 2.7. Formação do precipitado

Certo número de elementos de ligação nos aços inoxidáveis formam carbonetos que são termodinamicamente mais estáveis que a cementita. É interessante notar que o mesmo se aplica para nitretos e boretos. Os elementos de ligação Cr, Mo, V, W e Ti, todos formam carbonetos com uma entalpia de formação relativamente alta (Honeycombe 1995)

Então, era de se esperar que quando esses elementos formados estivessem presentes no aço em concentração suficiente, fosse preferencialmente formada a cementita. No entanto, durante o revenimento da liga, os carbonetos não se formam até o nível de temperatura 500-600 °C, pois abaixo desse nível de temperatura os elementos metálicos ligantes não conseguem se difundir a uma velocidade capaz de se concretizar a nucleação do carboneto. Os elementos metálicos se difundem substitucionalmente, em contraste com o carbono, o qual se move através dos interstícios da matriz, como resultado, a difusividade do carbono no ferro, em relação aos componentes metálicos, é muito maior. Conseqüentemente, altas temperaturas são necessárias para que se efetue a difusão necessária para a nucleação e crescimentos desses carbonetos, isto é, um nível na ordem de 500-600 °C (Honeycombe 1995).

O crescimento do carboneto é um fenômeno que influencia diretamente as propriedades mecânicas da liga. Certamente, a formação dos carbonetos entre 500 °C e 600 °C é acompanhado por um marcante crescimento nas tensões internas, freqüentemente maiores que as geradas pela formação de martensita em têmpera (Figura 2.13). Esse fenômeno que é denominado “*secondary hardening*” é melhor observado em aços contendo molibdênio, vanádio, tungstênio, titânio e também cromo em altas concentrações (Honeycombe 1995).

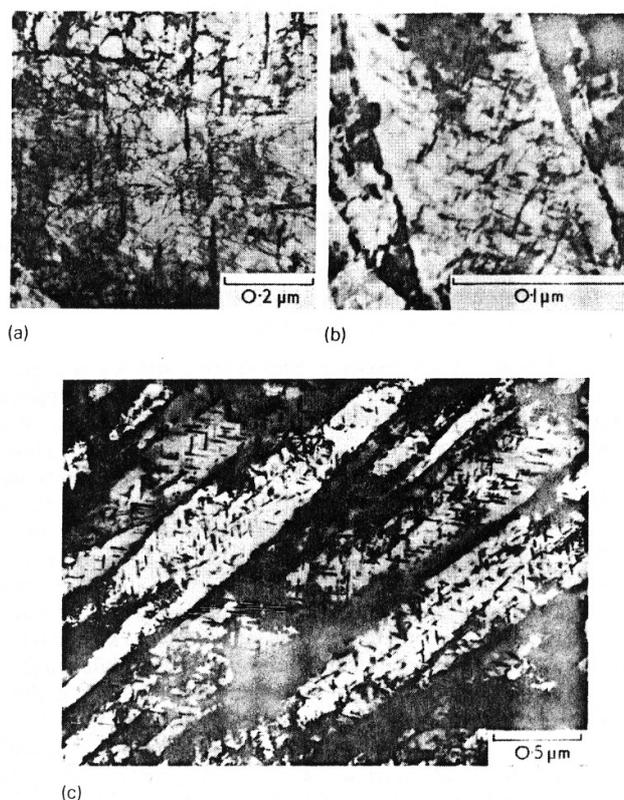


Figura 2.13 – Revenimento de um aço Fe-4Mo-0,2C. (a) 4,5h a 550 °C, transformação da cementita “*in situ*” para Mo<sub>2</sub>C e início da nucleação de discordâncias; (b) 5 h a 600 °C,

precipitação de  $\text{Mo}_2\text{C}$  com a formação de martensita; (c) 30 min a 700 °C, precipitação de  $\text{Mo}_2\text{C}$  em ripas de ferritas oriundas de martensita e precipitação de  $\text{Mo}_6\text{C}$  nas fronteiras das ripas (Honeycombe 1997).

Pode-se aplicar em termos gerais a teoria de crescimento (Honeycombe 1995), o qual convencionou-se a partícula como uma esfera dentro da matriz:

$$r_t^3 - r_0^3 = \frac{k}{RT} V_m^2 D \sigma t \quad \text{Eq. 14}$$

onde:

- $r_0$  = o raio médio da partícula ao tempo 0;
- $r_t$  = o raio médio da partícula ao tempo t;
- $D$  = coeficiente de difusão do soluto na matriz na temperatura T;
- $\sigma$  = energia interfacial da interface partícula/matriz por unidade de área;
- $V_m$  = Volume molar do precipitado;
- $k$  = constante que está próximo de 20 para os aços (Honeycombe 1997).

### 2.7.1. Estabilidade do precipitado

O crescimento e dissolução de precipitados são processos de difusão controlados em que a temperatura e o tempo são mutuamente dependentes. No caso dos carbonetos e dos nitretos nos aços, o processo é um tanto complicado em função dos diversos elementos substitucionais no Fe (Easterling 1983, Turkdogan 1996).

O equilíbrio de solubilidade dos carbonetos e nitretos no aço e a temperatura de solubilidade da partícula poderão mudar durante um rápido ciclo térmico. A Equação 15 nos dá a reação de produção de carbonetos (Easterling 1983, Turkdogan 1996).



Onde a e b são constantes da estequiometria do carboneto. Através da Equação 15 chega-se a equação de equilíbrio de solubilidade (Equação 16) (Easterling 1983).

$$\log[C_M] + [C_C] = A - \frac{B}{T} \quad \text{Eq. 16}$$

Onde  $C_M$  e  $C_C$  são as concentrações do metal e do carbono respectivamente. As constantes A e B são derivadas de experimentos isotérmicos. Os valores de A e B são dados na Tabela 3 (Easterling 1983, Turkdogan 1996).

Tabela 2.3 - Produtos de solubilidade para carbonetos e nitretos em aço (Sedriks 1996).

Componente	Metal	Não metal	A	B
$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$	Cr	C	5,90	7375
$\text{V}_4\text{C}_3$	V	$\text{C}_{0,75}$	5,36	8000
TiC	Ti	C	2,75	7000
NbC	Nb	C	2,96	7510
$\text{Mo}_2\text{C}$	Mo	C	5,0	7375
Nb(CN)	Nb	(CN)	2,26	6770
VN	V	N	2,27	7070
AlN	Al	N	1,80	7750
NbN	Nb	N	4,04	10230
Ti	Ti	N	0,32	8000

Através desta equação pode-se representar a solubilidade desses componentes com a temperatura (Figura 2.14) (Easterling 1983).

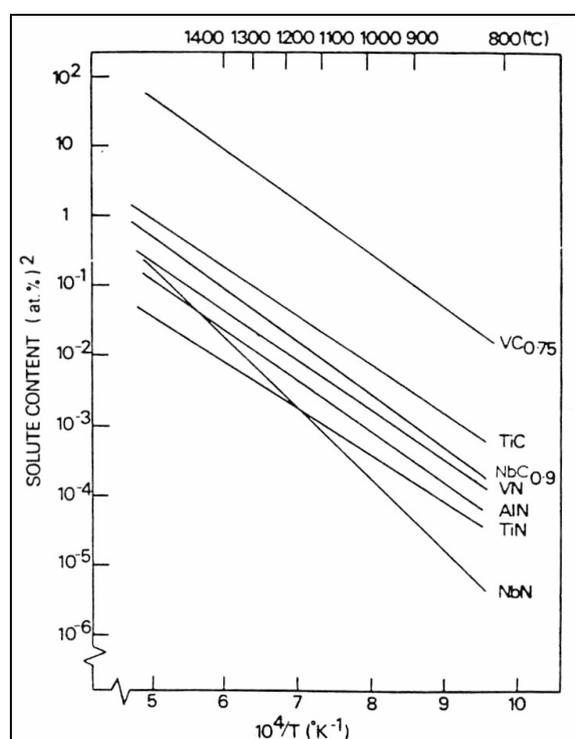


Figura 2.14 – Solubilidade dos carbonetos e nitretos em relação à temperatura (Easterling 1983).

A baixa solubilidade de alguns componentes, como é o caso do TiC em relação ao VC se dá em função da energia livre de formação ( $\Delta H_f$ ). A Figura 2.15 apresenta  $\Delta H_f$  para vários carbonetos, nitretos e boretos (Sedricks 1996).

Os limites de solubilidade, expostos na Tabela 2.3, geralmente não são corretos para soldagem, exceto em alguns casos, para altas energias de soldagem. Em muitos casos o equilíbrio não é conseguido para a taxa de aquecimento utilizada, ocorrendo

algum superaquecimento. A grande importância disto é no crescimento do grão, podendo ser considerada duas hipóteses:

- As partículas não se dissolvem completamente durante o ciclo térmico, mas ocorre o crescimento de algumas partículas
- As partículas se dissolvem completamente durante o ciclo.

A primeira hipótese é de relevância particular a aços recentemente desenvolvidos que contêm dispersões boas de partículas de TiN. A segunda é de relevância para a maioria dos aços usados na prática (Easterling 1983).

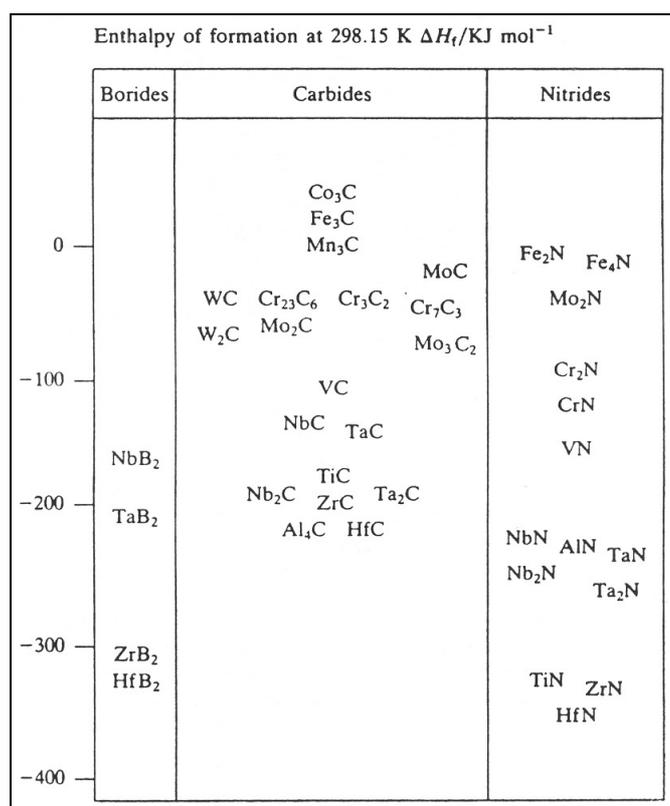


Figura 2.15 - Produto da solubilidade de carbonetos e nitretos na austenita como uma função da temperatura (Sedricks 1996)

### 2.7.2. A dissolução do precipitado durante o ciclo térmico de soldagem

A teoria da dissolução do precipitado durante um ciclo térmico de soldagem é baseado no fato de que durante um rápido ciclo térmico a solubilidade de equilíbrio pode ser dado pela Equação 17 através de sua modificação por um fator adequado que responda pelo superaquecimento das partículas. Considera-se uma partícula instável começando a se dissolver. Pode-se estabelecer um campo esférico de difusão de raio "l", onde D é a difusividade da partícula metálica na matriz e "t" o tempo para tal.

$$l = \sqrt{D \cdot t} \quad \text{Eq.: 17}$$

Se há uma dissolução completa em um tempo  $t$ , o metal e o não metal (C ou N) contidos podem agora dissolver o volume  $4/3 \cdot \pi \cdot \sqrt{(D \cdot t)^3}$  e isto requer algum superaquecimento. Assim, quando há o superaquecimento, apenas uma fração,  $f$ , do campo difusível é utilizado desde que a partícula tenha tido tempo à temperatura adequada para dissolver completamente. Pode-se então mostrar que a fração volumétrica da matriz,  $f$ , é dada pela seguinte equação:

$$f = \frac{\sqrt{(D \cdot t)^3}}{l^3 + \sqrt{(D \cdot t)^3}} \quad \text{Eq.: 18}$$

Note que quando  $\sqrt{D \cdot t}$  é pequeno,  $f = \sqrt{(D \cdot t)^3} / l^3$ ; quando for grande,  $f \approx 1$ . Assim, quanto maior a taxa de aquecimento, menor será  $f$ .

Para uma dada taxa de aquecimento as partículas se dissolvem completamente quando a seguinte equação é satisfeita:

$$l = \sqrt{D^* \cdot t^*} \quad \text{Eq.: 19}$$

onde  $D^*$  e  $t^*$  são coeficientes de difusão e tempo respectivamente relativos à temperatura  $T^*$ , na qual o precipitado se dissolve completamente. A seguinte equação, onde  $Q_v$  é a energia de ativação para a difusão do átomo metálico e  $R$  a constante dos gases.

$$f = \frac{1}{1 + \sqrt{\left[ \frac{t^*}{t} \cdot e^{-\frac{Q_v}{R} \left( \frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)} \right]^3}} \quad \text{Eq.: 20}$$

Se a temperatura em que a solução se encontra é definida como  $T_s$  então, através da derivação da equação 03 chega-se à seguinte equação:

$$T_s = \frac{B}{A - \log \left( \frac{[C_M] [C_C]}{f^{a+b}} \right)} \quad \text{Eq.: 21}$$

onde os dados referentes às constantes  $A$  e  $B$  se encontram na Tabela 3. Para uma primeira aproximação deve-se assumir um valor de  $Q_v$  apropriado para a difusão dos átomos metálicos. Poucas medidas do tempo têm sido feitas, no entanto estima-se uns 20 s para a dissolução NbC na temperatura de equilíbrio de dissolução. Neste âmbito, as curvas de solubilidade para um certo número de carbonetos podem ser plotadas como função do

tempo de permanência naquela temperatura e da temperatura como mostra a Figura 16 (Easterling 1983).

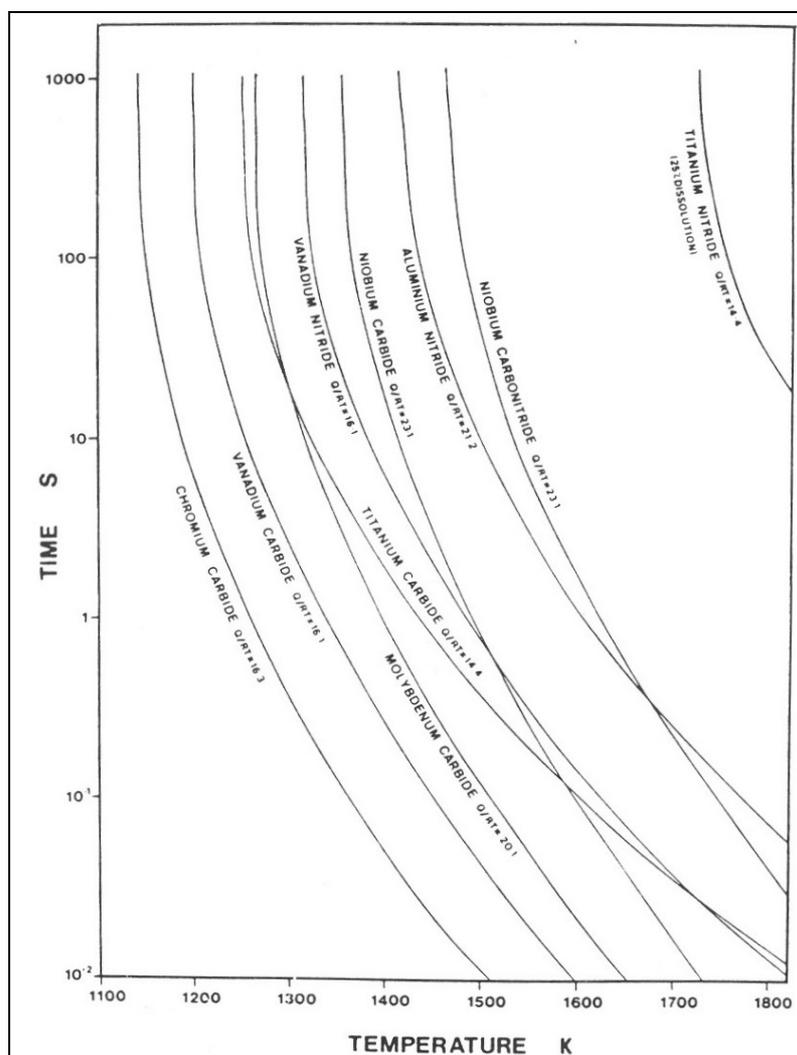


Figura 2.16 – Tempo para a dissolução completa de vários carbonetos e nitretos na austenita como uma função da temperatura (Easterling 1983).

## 2.8. A sensitização

O contorno de grão é uma região de diferentes orientações cristalográficas. Devido a essa estrutura desorganizada, ela é favorável a formação de campos de segregação de vários elementos ou a precipitação de componentes metálicos, como é o caso dos carbonetos e das fases sigmas. Em função disto, não é surpresa que essas regiões sejam atacadas preferencialmente pela corrosão. Este tipo de ataque corrosivo é denominado de corrosão intergranular (sensitização), fenômeno que muitos metais estão sujeitos, em determinados ambientes (Easterling 1983, Sedricks 1996, Jones 1996).

Nos aços inoxidáveis, a sensitização poderá ocorrer como o resultado da segregação de certos elementos nos contornos de grão. Porém isto só deverá acontecer em ambientes contendo cátions de alta valência, como o íon hexavalente de cromo ( $\text{Cr}^{+6}$ ). A sensitização é bastante compreendida com sendo a precipitação de carbonetos de cromo, sendo essa precipitação responsável pelo empobrecimento de cromo nas vizinhanças dos precipitados dos carbonetos nos contornos de grão (Sedricks 1996).

A sensitização ou precipitação de carbonetos nos contornos de grão ocorrerá quando um aço inoxidável austenítico é aquecido por um período de tempo em uma determinada faixa de temperatura (500 °C a 900 °C). O tempo e a temperatura podem determinar a quantidade de carbonetos precipitados. Quando o carboneto de cromo precipita nos contornos de grão, a área imediatamente adjacente a esses contornos sofre um empobrecimento de Cr (Figura 2.17) (Metals Handbook 1990, Handbook Stainless Steel 1977, Jones 1996).

A formação de tal fenômeno é descrito na literatura pelo diagrama tempo-temperatura-precipitação (TTP). O diagrama TTP para o aço inoxidável 316 pode ser mostrado na Figura 2.18. Essa figura mostra que a precipitação do carboneto de cromo pode ocorrer em um curto espaço de tempo e em rápidas taxas de resfriamento, se comparados a outros precipitados.

O estudo da sensitização se torna muito importante em função de sua grande relação com a corrosão sob tensão (CST). Para ocorrer CST três fatores devem atuar conjuntamente:

- uma microestrutura suscetível;
- uma intensidade crítica de tensão;
- um ambiente crítico.

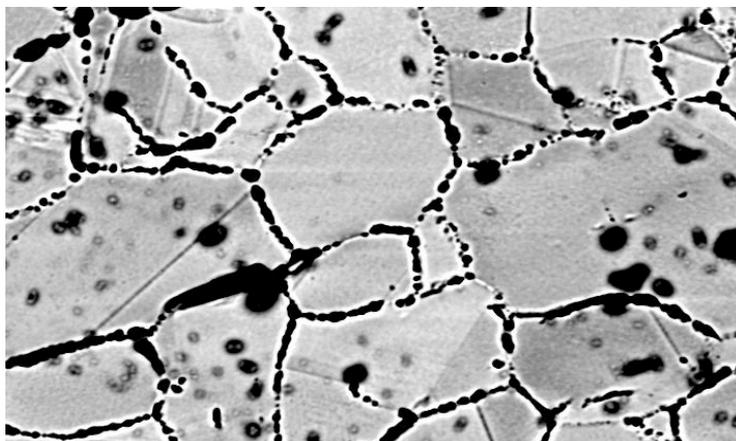


Figura 2.17 – Aço AISI 321 sensitizado a 600°C por 100 h (Silva 2001).

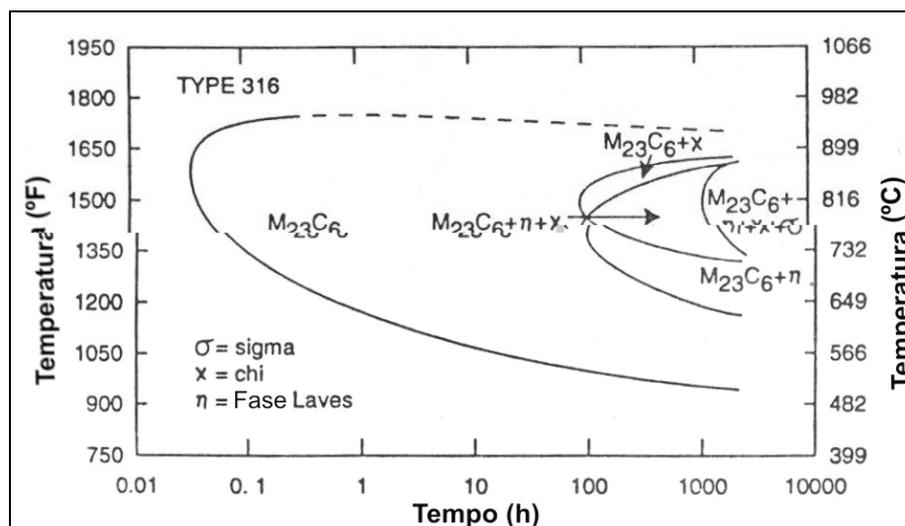


Figura 2.18 - Diagrama TTP para o aço inoxidável 316 contendo 0,066% C.

A sensitização, quando ocorre na soldagem normalmente está associada com a ZTA da solda e depende da composição química do material, das condições microestruturais da mesma, da deformação do material durante a soldagem e do histórico térmico desta solda.

A sensitização é uma causa muito freqüente de relatos de corrosão sob tensão em componentes industriais químicos e termonucleares. Durante a soldagem, os espaços adjacentes ao cordão experimentam históricos térmicos complexos. A certa distância do cordão de solda o material experimenta temperaturas a níveis de sensitização (500 a 900 °C) por um longo tempo, o que provoca a precipitação de grande quantidade de carbonetos de cromo nos contornos de grãos e discordâncias, causando o empobrecimento de cromo na região (Lundin et al 1986).

Foi desenvolvido um modelo para corrosão intergranular de aços inoxidáveis. Esse modelo atribui a sensitização o empobrecimento do Cr contido nas regiões adjacentes aos contornos de grão a níveis abaixo do que é requerido para que ocorra a passivação (Briant 1982). Esse modelo é baseado nos seguintes fatos:

- Um nível mínimo de Cr é necessário para que ocorra a passivação;
- O carboneto de cromo precipitado contém em torno de 75 – 95% de Cr em percentagem de massa, uma vez que a liga possui cerca de 18 – 20%. Assim nas vizinhanças ocorrerá o empobrecimento de Cr.
- Durante a sensitização a quantidade de Cr difundido da matriz para a região empobrecida se dá muito lentamente para que seja possível a reposição do Cr perdido para os carbonetos;

- Se o Cr contido na zona empobrecida é menor que o nível mínimo (12 – 13% Cr), o filme de passivação não é formado.

Nos anos recentes, dois modelos quantitativos da teoria do empobrecimento do Cr foram publicados. O primeiro modelo foi desenvolvido por Strawstrom et al 1969. O segundo modelo é uma modificação feita por Tedmon et al [24], o qual enfatiza os aspectos termodinâmicos do processo de precipitação e em particular, descreve com detalhes o local do carboneto de cromo no contorno de grão.

## **2.9. Efeito dos elementos de liga na sensitização**

As teorias e estudos acerca do assunto têm mostrado que o empobrecimento do Cr é a principal causa da sensitização. No entanto, consideráveis evidências mostram que o grau de sensitização não depende apenas do C e do Cr contidos na liga, mas pode ser afetado por outras variáveis (Briant et al 1982). Além dos elementos de liga principais têm-se outros elementos que no caso são considerados impurezas. Algumas dessas impurezas de baixa concentração podem segregar para os contornos dos grãos os quais podem afetar significativamente a sensitização.

Briant et al (Briant et al 1982, Briant 1980) divide essas variáveis em dois grupos. No primeiro grupo estão inclusas variáveis como as transformações termodinâmicas e/ou cinéticas da formação dos carbonetos precipitados aos contornos de grão (trabalho a frio, a presença de martensita, tamanho do grão e a adição de elementos que possam alterar significativamente a atividade do C e do Cr). O segundo grupo contém variáveis como a mudança nas características de corrosão e/ou passivação do material.

### **2.9.1. Nitrogênio**

Sabe-se que um aço inoxidável austenítico contendo certas quantidades de nitrogênio, tem uma alta resistência à sensitização. Muitos pesquisadores têm examinado o efeito benéfico do N nos aços inoxidáveis austeníticos em relação à Corrosão intergranular (CIG). Esses pesquisadores mostram fortes evidências em que a ação do N retarda a nucleação e crescimento dos carbonetos nos contornos de grão aumentando assim o tempo necessário para sensitizar e que esse efeito do N depende da quantidade de carbono contido na liga, além da temperatura a que essa liga está submetida (Tedmon et al 1971, Briant 1980, EPRI-NP-2457 1982, Oh et al 2000, Mulford 1983, Shankar et al 1999, Gooch 1969).

Esses mesmos pesquisadores mostram que a adição de 0,04% a 0,12% de N no aço 304 de alto carbono (0,65%) e a adição de 0,04% a 1,00% de N no aço 304 de baixo carbono (0,02%), provoca um retardamento na nucleação e no crescimento dos carbonetos de Cr nos contornos dos grãos, onde tal estudo foi realizado segundo a norma ASTM A262A. Mostra-se também, que a adição de 0,08% a 0,16%N no aço 316L provoca um aumento na resistência a corrosão e aumenta o tempo necessário para ocorrer a sensitização da liga segundo a norma ASTM A262E (Tedmon et al 1971, Oh et al 2000, Mulford 1983, Shankar et al 1999).

Relata-se ainda que a presença do N retarda fortemente a formação de martensita, estas, produzidas por deformação, a qual tem a tendência de aumentar a susceptibilidade a sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos. Salienta-se ainda que a presença de Mn e Mo aumenta ou promove um efeito benéfico no N em retardar a nucleação e crescimento dos carbonetos nos contornos de grão (Murr et al 1997, Briant et al 1982, Strawstron et al 1969, Tedmon et al 1971).

Na Universidade de Tennessee, uma investigação (Trillo et al 1995) foi conduzida para se medir as características de sensitização, em condições severas com N, para um aço duplex similar ao metal de solda para os aços 304 e 316. Os resultados mostram que a presença de 0,17% de N reduz significativamente a susceptibilidade à sensitização do CF3(304L) e CF8(304) sobre a simulação em condições de soldagem (Lundin et al 1986).

De acordo com Mulford et al 1983 o efeito benéfico do N é dependente da temperatura. Isto poderá ser observado na Figura 2.19. Essa figura mostra que a adição do N (0,13%) aumenta o tempo necessário para que ocorra a sensitização, exceto para a temperaturas na faixa de 600 °C

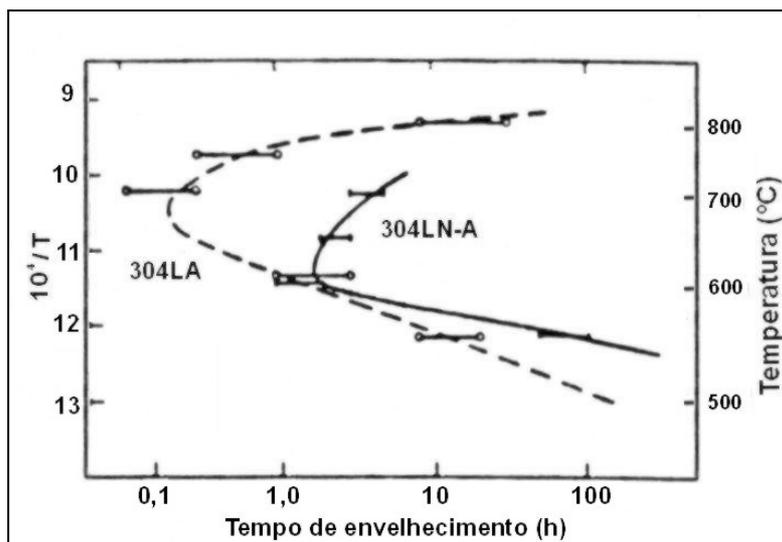


Figura 2.19 - Resposta das ligas 304LA (0,002%N) e 304LN-A (0,13%N) ao teste modificado de Strauss (Mulford et al 1983)

Em contraste ao efeito benéfico do N, alguns pesquisadores mostram que o N tem um efeito prejudicial com relação a sensitização. O N médio a níveis do C contido induz à precipitação de componentes Cr-N e induz ao empobrecimento de regiões adjacentes ao contorno do grão. Mostra-se também que as ligas austeníticas contendo 18% de Cr e 0,02% a 0,036% de C, com sensitização a 500 °C para 100h, exibem uma taxa de penetração intergranular máxima com 0,04% de N, determinado pelo teste com solução ácida de sulfato de cobre. Menciona-se ainda que o N pode formar precipitados ricos em Cr como os nitretos de cromo ou ainda os carbonitretos de cromo, que podem resultar em sensitização ao redor dos precipitados. No entanto é mencionado que essa sensitização poderá ser negligenciável para ligas de baixo carbono (Shankar et al 1999). Mulford et al 1983 também mencionou a presença de precipitados  $Cr_2N$  em 0,12%N em aços 316L. Esses autores mostram ainda que para relações Cr/N elevadas no  $Cr_2N$ , o empobrecimento não terá grande extensão como a gerada pelos precipitados  $Cr_{23}C_6$ .

### 2.9.2. Molibdênio

Muitos trabalhos sistemáticos têm sido feitos a respeito do papel do Mo nas propriedades de sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos. Alguns desses trabalhos mostram que a adição do Mo na liga aumenta a atividade do Cr na matriz austenítica em equilíbrio com os carbonetos na interface. Foi testada uma série de ligas especiais, com a variação no teor de Cr (9% a 15%), com e sem a adição de Mo, através do teste de Strauss modificado. As ligas contendo Mo (2%) necessitaram apenas de 11% de Cr para prevenir a corrosão no teste de Strauss. Ao passo que as ligas sem Mo necessitaram de 15% de Cr para essa prevenção. O Mo também reforça o efeito benéfico do N. Para 2% de Mo adicionados ao aço inoxidável 18%Cr-15%Ni proporcionou um aumento considerável no

tempo necessário a produzir sensitização pelo teste com solução ácida de sulfato de cobre. Esse efeito benéfico é mostrado na Figura 2.20. Essa figura mostra que a adição de 2% de Mo aumenta o tempo crítico de sensitização em todas as regiões de temperatura (Lundin et al 1986, Briant et al 1982, Strawstron et al 1969, Tedmon et al 1971).

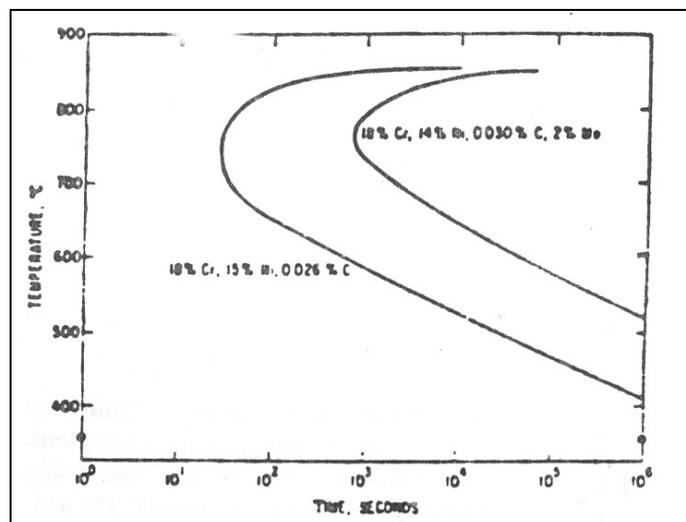


Figura 2.20 – Efeito do Molibidênio na redução da sensitização do aço inoxidável com 18% Cr -15%Ni testado em solução ácida de sulfato de cobre (Lundin et al 1986).

Amostras contendo Mo, quando submetidas a temperaturas na ordem do revenimento e têmpera, não apresentam a formação de martensita (Briant et al 1982, Strawstron et al 1969, Tedmon et al 1971). Essas ligas também não apresentaram formação de martensita por deformação à temperatura ambiente. Assim a adição de Mo pode eliminar a possibilidade do efeito da martensita na sensitização. No entanto somadas a essas demais vantagens existe algumas desvantagens da adição do Mo. O Mo acelera a ação do P na indução ao ataque intergranular no teste de Huey. A formação de fases sigmas nas ligas contendo Mo como as do tipo 316, também é conhecido (Lundin et al 1986).

### 2.9.3. Fósforo

O mecanismo exato de como o P diminui a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos ainda não é totalmente conhecido. Muitos pesquisadores (Tedmon et al 1971, Briant 1980, Mulford et al 1983) têm mostrado que o P não afeta no processo de empobrecimento, no entanto, o P, segrega nos contornos de grão durante o recozimento e subsequente tratamento de sensitização. Mostra-se que com o empobrecimento da matriz em Cr, a presença a mais do P faz com que o aço fique mais susceptível ao ataque corrosivo. Quando o empobrecimento de Cr não é muito grande, o P sozinho não produz grande efeito (Briant 1980)

O efeito do P é consideravelmente influenciado pelos elementos de liga. O Ni e o Mo adicionados aumentam a habilidade do P em contribuir para a corrosão. Uma quantidade significativa de P segregado nos contornos de grão durante o tratamento de sensitização reduzem o efeito benéfico do N, por repelir o N dos contornos de grão (Mulford et al 1983). Essa reação de repulsão pode ser vista na Figura 2.21, a qual mostra que o N segrega rapidamente para os contornos dos grãos e essa concentração permanece quase constante. O P segrega muito lentamente, mas como essa taxa aumenta, o N é repelido dos contornos de grão (Lundin et al 1986).

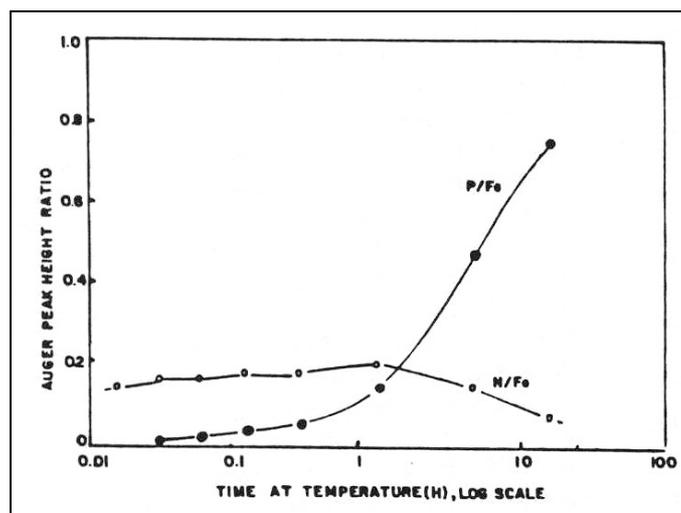


Figura 2.21 – Relação entre o fósforo e o nitrogênio no contorno de grão a 700 °C (Lundin et al 1986)

#### 2.9.4. Outros elementos

A susceptibilidade a sensitização aumenta com o teor de Ni contido. Para explicar esse efeito, sugere-se que a solubilidade do C na austenita diminui com o aumento do teor de Ni contido (Tedmon et al 1971).

O enxofre tem um pequeno efeito na corrosão intergranular, exceto para altos potenciais químicos dos testes Huey e ácido oxálico. Nesses altos potenciais a precipitação do sulfeto de cromo, nos contornos de grão, proporciona um ataque preferencial (Briant 1980).

O silício tem mostrado um pequeno efeito benéfico na sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos. Para as ligas contendo de 2% a 4% de Si, a resistência é elevada para a corrosão intergranular em solução de HNO<sub>3</sub>, no entanto, ligas contendo teores na faixa de 0,5% a 1,0% de Si corroem rapidamente nesse ambiente. A resistência à corrosão das ligas que contém Si se dá pela formação de um filme passivador rico em Si. A adição de 3,9% de Si em um aço inoxidável com 20,8% Cr torna esse aço completamente resistente ao ataque intergranular no teste de Strauss. A adição de 0,1% Si no aço 304 tem-se a

diminuição do tempo requerido para produzir o fenômeno da sensitização no teste de Strauss modificado (Lundin et al 1986, Briant 1980).

Quanto ao manganês, sabe-se que ele tem efeito favorável à atividade do Cr no equilíbrio com os carbonetos. Adicionando o Mn no aço 304 o qual contenha N, tem um efeito benéfico pela retardação da precipitação dos carbonetos de cromo (Hull et al 1967).

Dividi-se os elementos em dois grupos:

- Efeito benéfico: Cr, N, Mo, Mn, B, Nb, T;
- Efeito prejudicial: C, P, S, Ni.

## **2.10. Influência do tamanho de grão e da deformação na sensitização.**

Atualmente é de conhecimento geral que a deformação tem uma significativa influência na cinética e na taxa de precipitação de carbonetos na sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos (Beltran et al 1997, Briant 1980). Em uma consideração mais simples, as discordâncias promovem o aumento da difusão do cromo através da criação de vacâncias como também outros defeitos cristalinos, como é o caso do cruzamento das micro-bandas de cisalhamento os quais também favorecem, energeticamente, a nucleação de precipitação pontuais no interior do grão. A intersecção dessas bandas também promovem a nucleação de pontos de martensita, especialmente nos aços da classe 304 (Murr et al 1997, Beltran et al 1997), muito embora, segundo Advani (24 apud Beltran et al 1997), a martensita não seja a precursora da precipitação do carboneto  $M_{23}C_6$ , atuando apenas na termodinâmica e cinética da precipitação do carboneto. Em relação a isso, recentes pesquisadores (13, 14 apud Beltran et al 1997, Trillo et al 1995) demonstraram que a precipitação de carbonetos e sensitização são diferentes nos aços 304 em contraste com os aços 316. Nos aços 304, a martensita gerada pode induzir a nucleação da fase  $\alpha'/\gamma$  em uma microestrutura de grão refinado o qual promove a rápida precipitação de carbonetos. Em contraste, na microestrutura dos aços 316 essa fase é geralmente ausente.

Mostra-se também que a redução do tamanho de grão de 150  $\mu\text{m}$  para 15  $\mu\text{m}$  em um aço inoxidável 304, torna o efeito da deformação pouco aparente e o tempo de sensitização (à 625 °C) é drasticamente reduzido. Isto é geralmente consistente com o modelo idealizado por Strawstrom et al 1969 onde a cinética de precipitação de carbonetos e de sensitização (ou reativação) é proporcional ao quadrado do tamanho de grão. Em observações experimentais anteriores mostrou-se também que quando o tamanho de grão é reduzido de 68  $\mu\text{m}$  para 17  $\mu\text{m}$ . O tempo de sensitização também diminui na temperatura de 600 °C (Trillo et al 1995).

Strawstrom et al 1969 ,desenvolveram uma equação empírica para a reativação do metal:

$$t_{Re} \cong D^2 \left( \frac{C^2}{X_{Cr(b)} \sqrt{D_{Cr}}} \right) \text{ Eq. 22}$$

onde o tempo de reativação representa o intervalo de tempo requerido para compensar o empobrecimento de cromo nas fronteiras do grão austenítico (onde a concentração mínima de cromo para a passivação do metal é de 13,5%), D é o tamanho médio de grão, C é a concentração de carbono,  $X_{Cr(b)}$  é a fração molar do cromo e  $D_{Cr}$  é a difusividade do cromo. A Figura 2.22 generaliza a equação empírica representada pelas várias curvas experimentais, podendo ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta(s/d) = D^m \left( \frac{1 - \Delta_0}{\Delta(s/d)} \right) \text{ Eq. 23}$$

onde  $\Delta(s/d)$  (intervalo de sensitização) pode ser aproximado para  $t_{Re}$  (intervalo de reativação) da equação anterior se o processo completo (sensitização – reativação) seguir uma distribuição Gaussiana, D é o tamanho de grão e m representa as inclinações das curvas, geralmente diferentes de 2. Uma representação mais compreensiva pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta(s/d) = D^m [f(T,e)] \left( \frac{1 - \Delta_0}{\Delta(s/d)} \right) \text{ Eq. 24}$$

onde  $f(T,e)$  representa uma função complexa da temperatura e deformação; provavelmente de alguma forma recíproca, ou seja,  $1/T$  e  $1/e$  logo, aumentando a influência da temperatura e da deformação, o intervalo de sensitização e reativação serão os mesmos (Figura 2.22). Além do mais,  $f(T,e)$  na equação está relacionada com a difusividade tanto do carbono quanto do cromo envolvendo o segundo termo da equação de Strawstrom-Hillert. Esta equação, atualmente representa a realação da deformação com cinética de sensitização e precipitação do caboneto de cromo ( $Cr_{23}C_6$ ) no aço inoxidável 304 (Beltran et al 1997).

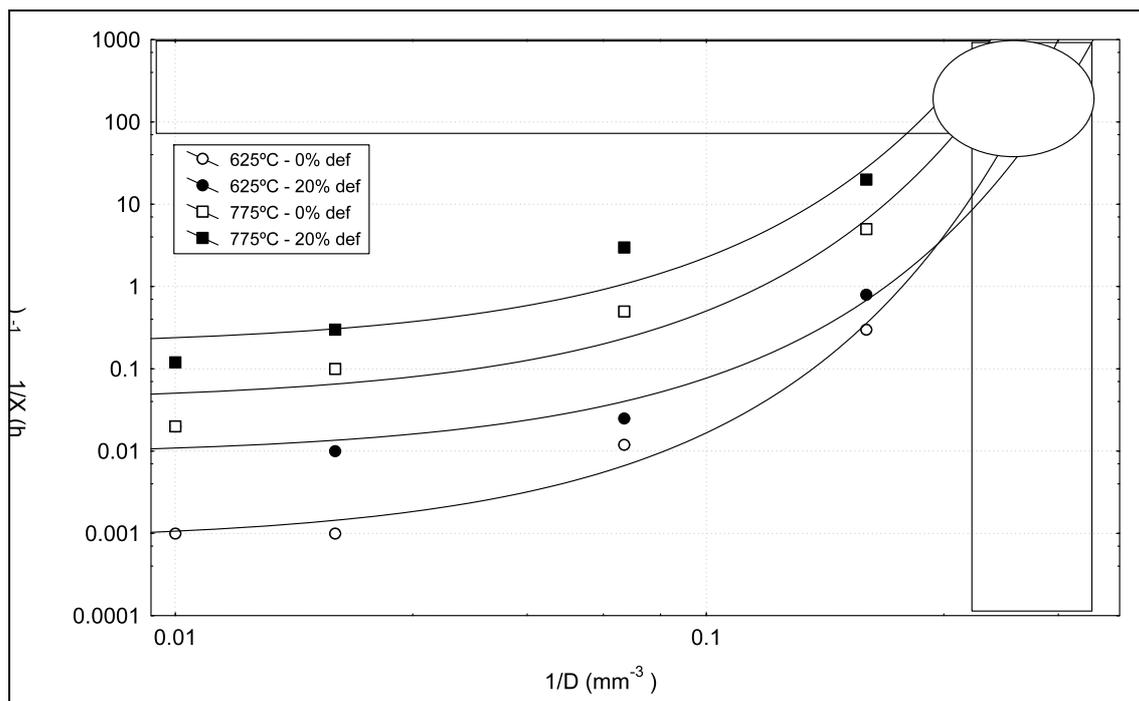


Figura 2.22 – Curva mostrando o intervalo de sensitizer/recuperação ( $1/X$ ) pelo tamanho de grão ( $1/D$ ) austenítico de um aço austenítico 304 em dois níveis de temperatura e deformação (Beltran et al 1997)

Advani (24 apud Beltran 1997) tem discutido previamente a suposição da difusão das discordâncias, originalmente desenvolvida por Hart (26 apud Beltran et al 1997) na seguinte forma:

$$D_{Cr} = D_{Cr(0)} + \rho A_p D_p \quad \text{Eq. 25}$$

onde  $D_{Cr(0)}$  é a difusividade da rede,  $\rho$  é a densidade de discordâncias,  $D_p$  é a densidade de vacâncias e  $A_p$  é a área da vacância. Assim, a tensão ( $\sigma$ ), deformação ( $\epsilon$ ) e a densidade de discordâncias ( $\rho$ ) são relacionados da seguinte forma:

$$(\sigma - \sigma_0) = K \epsilon^n = K' \sqrt{\rho} \quad \text{Eq. 26}$$

onde  $\sigma_0$ ,  $K$  e  $K'$  são constantes e  $n$  é o expoente de endurecimento por deformação ( $\sim 0,5$  para os aços inoxidáveis da classe 304)

$$D_{Cr} = D_{Cr(0)} + K'' \epsilon A_p D_p \quad \text{Eq. 27}$$

Advani et al (24 apud Beltran et al 1997) demonstra a influência da deformação e da energia sobre a sensitizer do aço inoxidável 316 através da utilização de diagramas tempo-temperatura-sensitizer (TTS) e diagramas tempo-temperatura-deformação-sensitizer (TTSS). Esses envelopes mostram que o desenvolvimento da

sensitização diminui com o aumento da deformação, mas o efeito da deformação só acontece em temperaturas abaixo de 775 °C. Isto acontece, em parte, pelo fato de que em baixas temperaturas, a solubilidade do carbono é baixa e a força motriz termodinâmica para que ocorra precipitação é alta. A relativa baixa difusão cinética dominante do Cr, retarda a sensitização (e a precipitação). A temperaturas elevadas (> 775 °C), a solubilidade do carbono se eleva significativamente, aumenta-se a difusividade do Cr, a precipitação e o crescimento de precipitados cessam. Atualmente a difusividade do carbono e do cromo na sensitização do aço inoxidável 304 pode ser dada, segundo Strawstrom e Hillert, por:

$$D_{Cr(b)} = 0,08 \cdot e^{(-58.500/RT)} \quad \text{Eq. 28}$$

$$D_{C(b)} = 6,18 \cdot e^{(-22.450/RT)} \quad \text{Eq. 29}$$

onde se observa que o valor da difusividade do carbono excede a do cromo. No entanto, essas diferenças são diminuídas por mecanismos específicos, envolvendo indução de discordâncias por deformação e tamanho de grão, além do efeito da temperatura. Por exemplo, a introdução de contornos de grão tem um grande efeito da difusividade.

Curvas foram desenvolvidas para explicar a cinética de precipitação e crescimento dos carbonetos de cromo nos aços inoxidáveis. Na Figura 2.23 são ilustradas as curvas Tempo-temperatura-sensitização para diferentes teores de carbono nos aços inoxidáveis da família 304.

Curvas similares às apresentadas na Figura 2.23 podem ser construídas para diferentes interfaces nos aços inoxidáveis da família 304, tais como as apresentadas por Stickler e Vinckier (4 apud Trillo et al 1995). Em contraste com os efeitos químicos (Figura 2.23), a Figura 2.24 demonstra que existe uma dependência das energias de interface das estruturas de contorno de grão. Os contornos de grão com alta energia de interface (gb), podem ser os primeiros a nuclear precipitados, seguidos pelos contornos de grão irregulares (TB) e por fim pelos grãos equiaxiais (tb). As Figuras 2.23 e 2.24 podem vir a sugerir metodologias de se diminuir a sensitização através da redução de carbono e do controle da microestrutura do metal. E quanto ao fator microestrutura, pode-se afirmar que o tamanho de grão afetará significativamente a susceptibilidade à sensitização (Trillo et al 1995). Na teoria apresentada acima, a sensitização (precipitação dos carbonetos) é função do quadrado do diâmetro do grão. Este modelo concorda com alguns dados experimentais (7 apud Trillo et al 1995), mostrando que o efeito principal do tamanho de grão é retardar o início da sensitização.

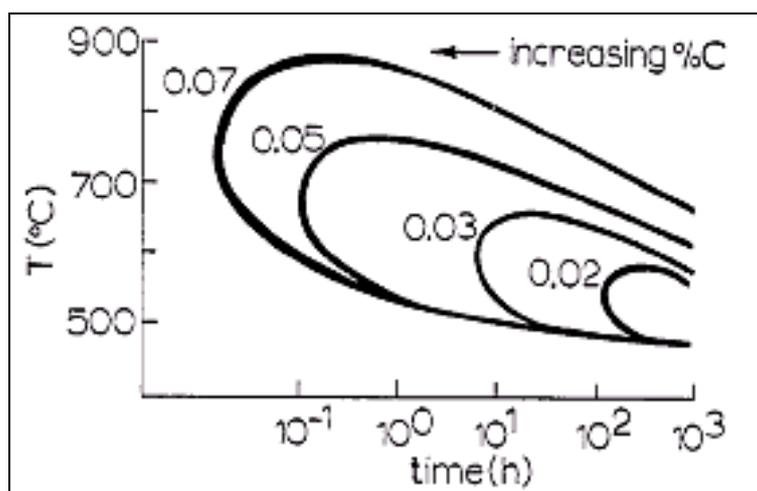


Figura 2.23 - Curvas tempo-temperatura-sensitização para diferentes teores de carbono no aço inoxidável 304 (Trillo et al 1995).

Com isso observa-se que a microestrutura tem influência sobre a precipitação e a na cinética de sensitização e com isso também se pode afirmar que a deformação terá influência, pois a mesma tem efeitos significativos sobre a microestrutura do material, incluindo a estrutura dos contornos de grão. Dessa forma, diversos pesquisadores tem mostrado que a deformação, particularmente a quantidade de tensão no material, a qual pode acelerar drasticamente a precipitação e a cinética de sensitização (Briant 1980 , Murr et al 1987, Beltran et al 1997). Assim, sendo o carbono o principal agente atuante na termodinâmica da precipitação, a cinética inclui o efeito do tamanho de grão e da deformação.

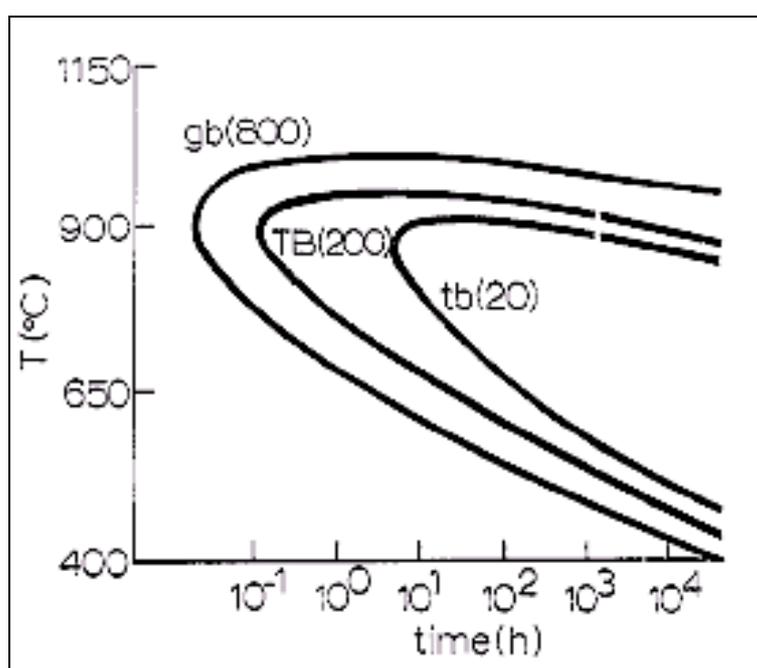


Figura 2.24: Curvas tempo-temperatura-sensitização para diferentes tipos de contorno de grão no aço inoxidável 304 (Trillo et al 1995).

## 2.11. Sensitização na soldagem

A soldagem é um método comumente utilizado na união dos aços inoxidáveis que têm por objetivo a resistência à corrosão em serviço. É de grande importância o conhecimento dos danos que esse processo pode causar nas características de resistência à corrosão dos materiais submetidos em função da sensitização gerada (Padilha 1994, Sedricks 1996, Jones 1996).

Tal conhecimento pode ser utilizado para a determinação das ligas a serem utilizados em determinados processos de soldagem, além de se promover, em função disto, o desenvolvimento de novas ligas. A formação das zonas pobres em cromo nos contornos de grão requer uma combinação específica de tempo, temperatura e composição. Nos material adjacente à solda, essa combinação pode ou não ocorrer, dependendo de um certo número de fatores. Os diversos fatores que influenciam a corrosão na soldagem são:

- [1] Composição e estrutura do metal de base e metal de solda;
- [2] Condições metalúrgicas do metal de base antes da soldagem (histórico térmico anterior e histórico do trabalho mecânico sofrido pelo mesmo);
- [3] Processo de soldagem (GTAW, GMAW, SMAW, etc.);
- [4] Gás de proteção (composição e fluxo);
- [5] Espessura do material a ser soldado, extensão e geometria do depósito.
- [6] Energia de soldagem;
- [7] Temperatura de reaquecimento.

Nos aços inoxidáveis austeníticos, a utilização de materiais contendo baixos níveis de carbono e estabilizados ou quando estes são submetidos a tratamentos térmicos pós-soldagem podem ser meios efetivos de se minimizar o ataque corrosivo intergranular na soldagem.

Um detalhe esquemático da região próximo a solda, em um aço inoxidável austenítico, pode ser observado na Figura 2.25. Adjacente ao cordão de solda tem-se a zona fundida ou metal de solda em que se tem uma massa gerada pela união do metal de base juntamente com o metal de adição. Esta zona se estende até a zona parcialmente fundida, a qual se tem apenas a presença do metal de base. Após essa zona tem-se a zona termicamente afetada a qual as transformações metalúrgicas ocorrem no estado sólido. A zona sensitizada geralmente posiciona-se nessa região.

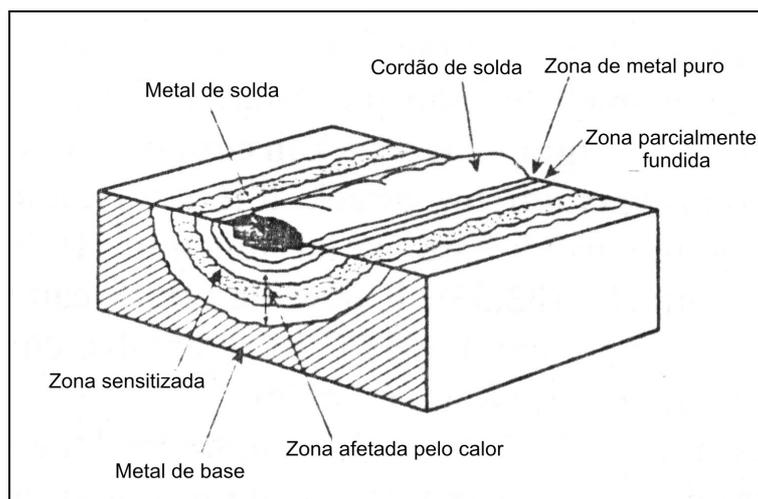


Figura 2.25 – Diagrama esquemático de uma solda em um aço inoxidável austenítico (Sedricks 1996)

Segundo Lundin et al 1986, a sensibilização na zona termicamente afetada (ZTA) é função da máxima temperatura alcançada durante a soldagem. Há pequenas mudanças no grau de sensibilização para regiões da ZTA expostas a temperaturas de pico maiores que 1200 °C independente de mudanças no aporte térmico e preaquecimento. Acima dessa temperatura, todos os carbonetos são solubilizados e em taxas de resfriamento mais elevadas, o tempo para que ocorra o empobrecimento de cromo se torna muito pequeno, muito embora possa ainda existir alguns carbonetos espalhados. Para energias de soldagem na ordem de 1,6 kJ/mm e temperaturas na ordem de 420 °C, o máximo de sensibilização que ocorreu foi a cerca de 4 mm da linha de fusão, com temperaturas na faixa de 780 °C a 920 °C (Lundin et al 1986).

#### 2.11.1. Ferrita $\delta$

Historicamente a proporção entre os teores dos elementos estabilizadores da ferrita (Cr, Mo, Si, Cb) e dos elementos estabilizadores da austenita (Ni, Mn, C, N) devem ser adequados à formação de uma microestrutura que possua entre 5 e 10% de ferrita  $\delta$  (Padilha 1994, Sedricks 1996).

Schaeffler e Delong publicaram diagramas mostrando que a quantidade de ferrita  $\delta$  retida no metal de solda pode ser estimada pela composição da liga (Figuras 2.8 e 2.9). No entanto, tanto o modo de solidificação como a taxa de resfriamento, até a temperatura ambiente, podem afetar a quantidade de ferrita  $\delta$  retida. Dessa forma, tanto o processo como os parâmetros de soldagem podem influir na estimativa da ferrita contida, já que através da variação dos parâmetros e do processo é possível modificar o modo de

solidificação como também a taxa de resfriamento, dependendo do aporte térmico utilizado (Honeycombe 1995).

Em adição ao problema da mensuração dos níveis de ferrita  $\delta$ , sua presença na microestrutura, muitas vezes, promove efeitos adversos às propriedades mecânicas e/ou na resistência à corrosão, particularmente em elevadas temperaturas. A degradação das propriedades mecânicas associadas com a transformação de ferrita  $\delta$  em fases frágeis sigma, depois do material ser exposto a níveis de temperaturas na ordem de 400 °C a 900 °C (Metals Handbook 1990, Honeycombe 1995, Metals Handbook 1980), baixa a tenacidade do material, tornando-se mais crítico quando cerca de 10% de ferrita delta está presente, formando redes contínuas na microestrutura do metal de solda (Honeycombe 1995, Hull 1967).

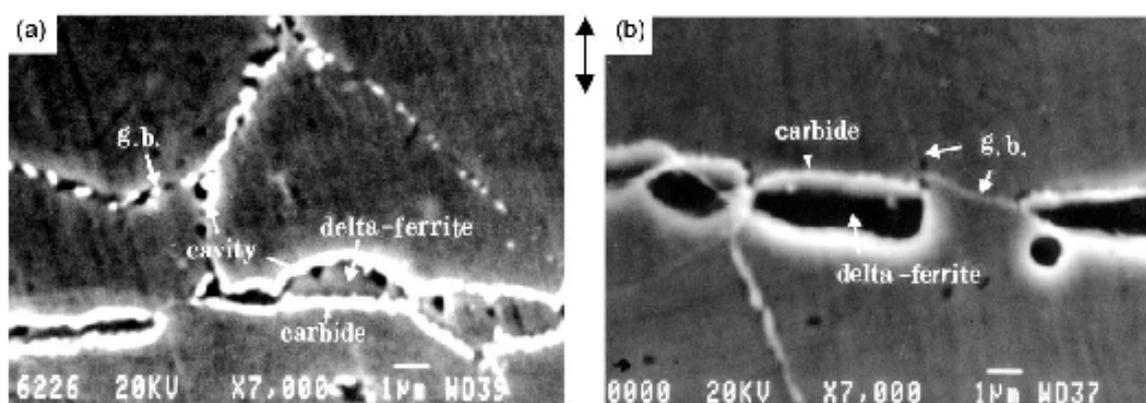


Figura 2.26 – Fotografia eletrônica (SEM) de uma ferrita delta em interface com a austenita (Hong et al 2001)

## 2.12. Efeito do preaquecimento e do aporte térmico

Geralmente, durante a soldagem do aço inoxidável austenítico, o preaquecimento e aporte térmico, têm sido restritas a temperaturas abaixo de 150 °C, para minimizar a sensitização e assim maximizar a resistência à corrosão intergranular (IGC) e também à corrosão sob tensão (IGSCC). No entanto esta restrição à temperatura de interpasse e preaquecimento leva a restrições no processo de fabricação e também um pequeno aumento dos custos (Lundin et al 1986).

Os resultados do teste EPR em dois aços da classe 304 são mostrados nas figuras 2.27 a 2.28. Na Figura 2.27 tem-se representado o número  $P_a$  ( $C/cm^2$ ) como função do preaquecimento e da distância da linha de função a um aporte térmico constante. Recordando que o número  $P_a$  representa o grau de sensitização (teste EPR). Pode-se observar que com um aumento tanto na temperatura de preaquecimento quanto no aporte

térmico, tem-se aumentado o número  $P_a$ . Essas curvas mostram claramente que com o aumento do preaquecimento e do aporte térmico, a região sensitizada é alterada com relação à linha de fusão. Essas figuras mostram que o aço com alto teor de carbono é muito sensível a essas mudanças. Com a energia de 40 kJ/in e a temperatura de 40 °C, o  $P_a$  da região sensitizada é de 2, mostrando que o material está susceptível à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão. Este critério do número  $P_a$  foi originalmente utilizado por um trabalho realizado pelo grupo GE em que eles correlacionam os resultados dos testes SL-EPR com a susceptibilidade à corrosão sob tensão. A Figuras 2.27 mostra ainda que os aumentos no preaquecimento e no aporte térmicos, aumentam a extensão e a magnitude da região sensitizada (Lundin et al 1986).

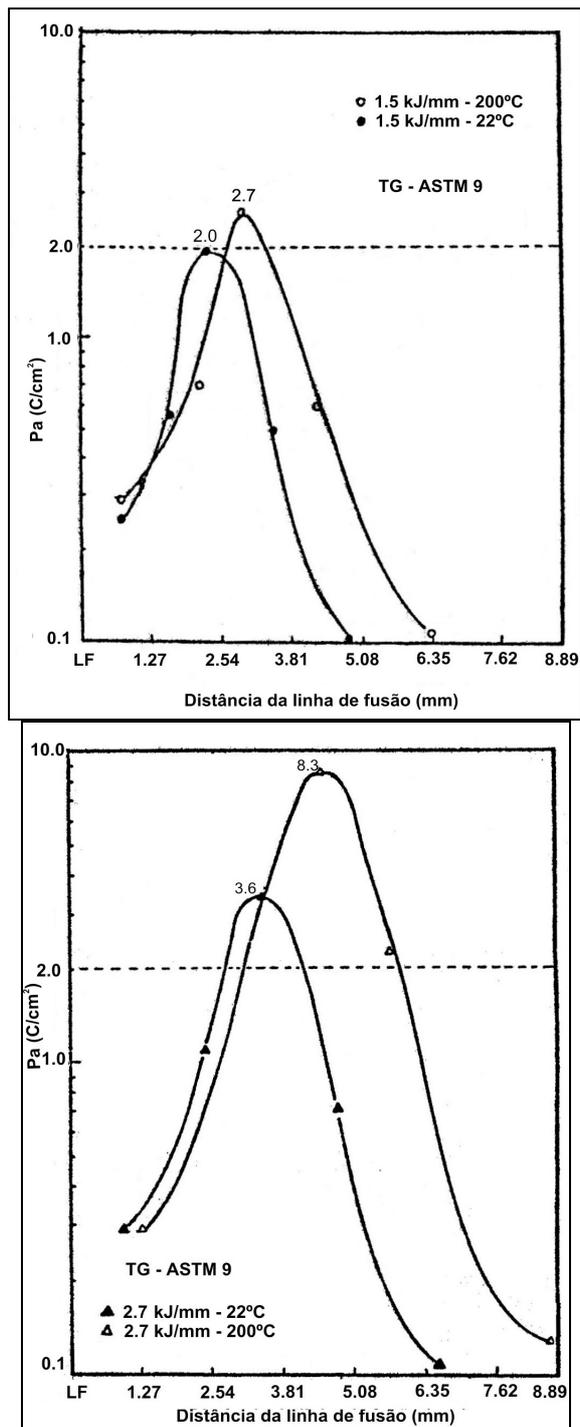


Figura 2.27– Efeito da temperatura de preaquecimento a um aporte térmico constante na extensão sensitizada de uma solda com GTAW de um aço 304, com 0,078% C.

Verificando-se a Figura 2.28 observa-se que se tem aumentado o tamanho de grão e também o nível de energia. Verifica-se que para o mesmo nível de energia o nível de sensitização diminuiu sensivelmente se compararmos aos resultados da Figura 2.27. Mesmo para níveis de preaquecimento mais elevados, verifica-se que o pico da curva de sensitização não chega a atingir o nível especificado para a definição de uma região sensitizada. Além da variação do tamanho de grão verifica-se uma variação no teor de

carbono. Na Figura 2.27 o aço analisado tem em sua composição o teor de 0,078% de carbono, ou seja quase no limite permitido para os aços dessa classe (0,08%C), enquanto que o aço da Figura 2.28 tem em sua composição o teor de 0,057% de carbono. Tem-se uma variação de quase 0,020%, teor este bastante significativo, o qual poderá ser o fator mais influente nos resultados mostrados nessas duas Figuras.

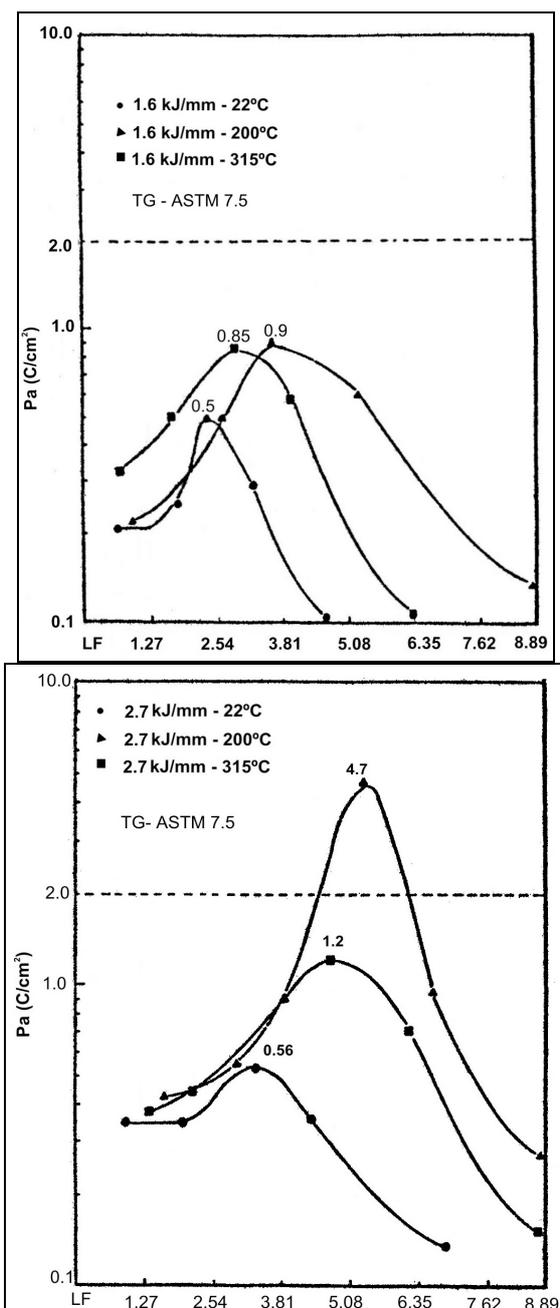


Figura 2.28 – Efeito da temperatura de preaquecimento a um aporte térmico constante na extensão sensitizada de uma solda com GTAW de um aço 304, com 0,057% C

### 2.13. Processos de soldagem

A soldagem é o principal método de união de peças em todo o mundo e pode ser ainda utilizada em conjunto com outros processos de fabricação. Sua importância deve-se ao fato de que se pode: unir todos os metais e ligas comerciais; permitir flexibilidade de projeto; reduzir os custos; aplicar em qualquer local e utilizar na recuperação de produtos manufaturados. Os processos de soldagem por apresentarem praticamente um campo de aplicação irrestrito, são empregados para fabricação de produtos diversos, tais como estruturas metálicas, navios, aeronaves, veículos terrestres, equipamentos espaciais etc. (Farias 1993, Machado 1997).

Para a realização da soldagem é necessário que seja fornecida uma energia suficiente para se processar a união e/ou revestimento desejado. Dos vários tipos de energias utilizadas para a soldagem, a gerada pelo arco voltaico é a mais utilizada, pois com a mesma é possível criar uma alta densidade de calor a qual poderá ser controlada facilmente por dispositivos elétricos e eletrônicos. Neste sentido, define-se soldagem a arco voltaico como todo processo que visa a união e/ou revestimento das peças, utilizando o arco elétrico como fonte de energia e que deve manter a continuidade das propriedades físicas e químicas do material a ser soldado (Modenesi et al 1992).

Dentre os diversos processos que utilizam o arco voltaico na soldagem dos aços inoxidáveis, podem ser citados os processos GMAW (Gas Metal Arc Welding), GTAW (Gas Tungsten Arc welding) e SMAW (Shielding Metal Arc Welding).

O processo GMAW por sua qualidade da solda, aliada à maior produtividade em grande parte das necessidades das indústrias, é um dos principais processos utilizados em soldagem a arco voltaico. Pode ser operado nos modos semi-automático e automático, soldando todos os metais comercialmente importantes. É capaz de executar soldas em todas as posições se forem escolhidos gases de proteção, arames eletrodos e parâmetros de soldagem apropriados (Miranda 1999)

No GMAW, a alimentação do consumível se dá continuamente à poça de fusão. Esse processo é acompanhado de um fluxo de gás fornecido em vazão adequada para que o âmbito do processo seja envolvido promovendo a proteção do mesmo. Este gás é responsável pela atmosfera ionizante e pela promoção da proteção do metal fundido da ação de elementos nocivos presentes no meio (Welding Handbook 1991). A Figura 2.29 descreve esquematicamente este processo de soldagem.

A correta escolha do gás de proteção é dependente tanto dos fatores dos materiais como dos fatores de processo. Os gases de proteção mais empregados na soldagem dos aços inoxidáveis estão listados abaixo.

- Argônio: é um dos gases mais utilizados no processo GMAW. É inerte, possui baixo potencial de ionização (a reignição do arco é facilitada) e produz uma proteção eficiente e um arco estável (Norrish 1992, Welding Handbook 1991).
- Hélio: é inerte como o argônio, possui alto potencial de ionização (dificuldade maior de reignição do arco), e uma maior tensão, para uma dada corrente e comprimento do arco em relação ao argônio, resultando em um maior calor imposto e possibilitando a utilização de velocidades de soldagens mais elevadas (Norrish 1992, Welding Handbook 1991).
- Gás redutor: Por possuir o mais alto calor específico entre os gases mais comumente utilizados e uma alta condutividade térmica, o hidrogênio é adicionado às misturas de Ar + O<sub>2</sub>, na soldagem de aços inoxidáveis austeníticos e alguns não ferrosos (Machado 1997).

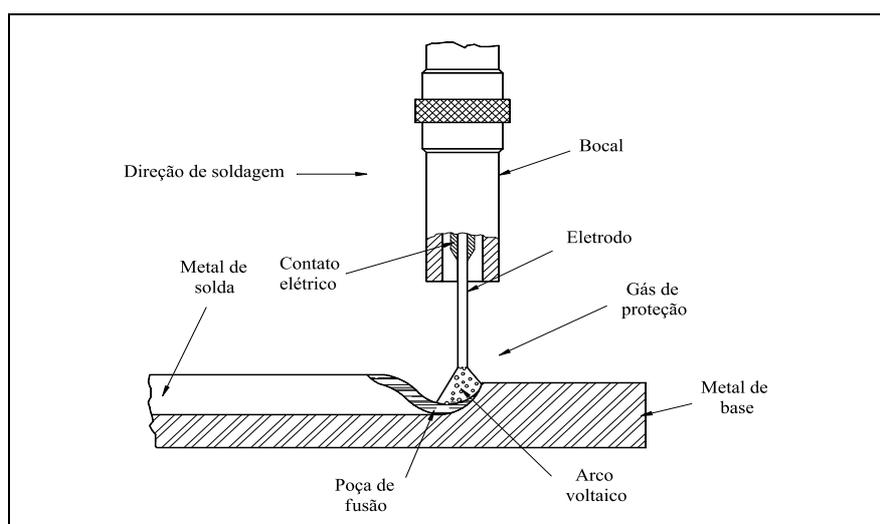


Figura 2.29 - Detalhe da soldagem GMAW

O processo GTAW utiliza-se da fonte de calor de um arco gerado entre um eletrodo de tungstênio e a poça de fusão. O arco voltaico é produzido pela passagem de corrente elétrica através de um gás ionizado. O processo, como o GMAW, utiliza-se de um gás de proteção (Figura 2.30). Tal gás utilizado limita-se ao gás inerte. O processo pode utilizar tanto o metal de adição quanto a sua ausência, denominando-se nesse caso de soldagem autógena. O processo GTAW é uma ferramenta indispensável em muitas indústrias, em função de sua ótima qualidade e relativo baixo custo (Welding Handbook 1991).

O gás de proteção é alimentado através da tocha para a proteção do eletrodo, da poça de fusão e do metal em solidificação contra os efeitos nocivos da atmosfera. Nas elevadas temperaturas atingidas no arco voltaico o eletrodo tende a se oxidar com facilidade, assim o gás protetor pode ser uma mistura de gás inerte e hidrogênio ou em caso extremo nitrogênio. O hidrogênio geralmente não é útil para proteção, pois ele eleva a voltagem do arco o que pode em função disto ocasionar a absorção de algum metal podendo provocar trincas ou porosidades. Em função disto, para soldagens de responsabilidade utiliza-se para proteção gasosa, ou o argônio ou o hélio (Welding Handbook 1991, Houldcrof 1988).

Com relação à polaridade para a execução da soldagem, no anodo existe uma maior geração de calor, assim, a utilização de um eletrodo de tungstênio nesta polaridade, tem-se um maior aquecimento que na polaridade negativa do arco. A relação de intensidade de corrente suportada por um eletrodo de tungstênio no pólo positivo e negativo é de 1/8. Por essa razão o eletrodo no pólo positivo raramente é utilizado (Welding Handbook 1991, Houldcrof 1988).

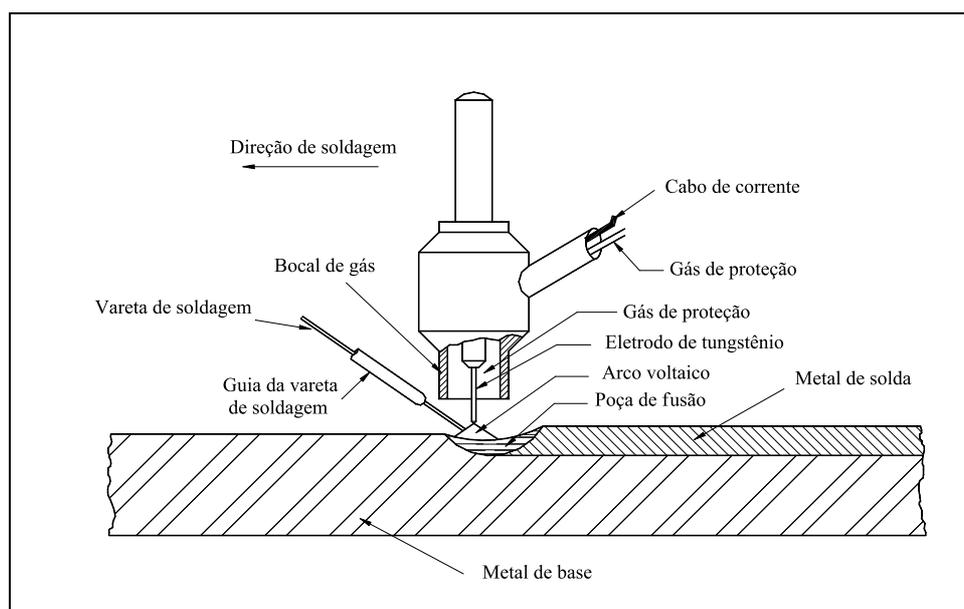


Figura 2.30 - Detalhe da soldagem GTAW

O SMAW trata-se de um processo manual, onde a soldagem é iniciada estabelecendo-se um curto-circuito entre o eletrodo e a peça, com separação imediata dos mesmos, obtendo-se dessa forma o arco e a poça de fusão (Machado 1997). Na Figura 2.31 estão indicados os detalhes deste processo.

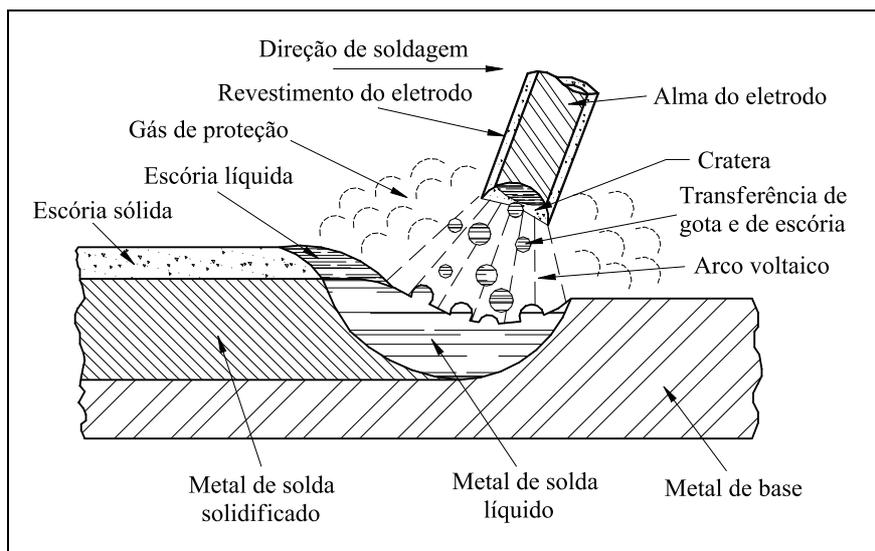


Figura 2.31 - Detalhes do processo eletrodo revestido.

Dependendo do revestimento do eletrodo, o mesmo poderá operar em corrente contínua (CC) ou corrente alternada (CA), devendo a fonte de energia ser do tipo corrente constante. Na maioria das aplicações, os consumíveis utilizados possuem diâmetros, medidos na alma metálica, entre 2,0 a 6,0mm, e comprimentos de 350 e 450mm. A relação entre o diâmetro (D), medido no revestimento, e o diâmetro (d), medido na alma, é o fator de revestimento (FR), cujos valores variam de 1,4 a 2,2 (Farias 1993)

Entre outras funções, o revestimento permite a abertura e a manutenção do arco, protege o metal fundido da atmosfera, determina as características operacionais do eletrodo e provê várias propriedades mecânicas/metalúrgicas do metal de solda. Portanto, existem vários tipos de eletrodos revestidos, cada um com seu campo de aplicação definido. O eletrodo celulósico é utilizado em materiais que não sejam suscetíveis a trincas por hidrogênio, em soldagens de tubulações na posição vertical descendente e, especialmente em soldagens de alta penetração. Os rutilicos, em soldagens de alta produção onde não há riscos de fissuração a frio e deseja-se bom acabamento do cordão de solda. Os básicos, são empregados nos aços de difícil soldabilidade, onde existe risco de fissuração a frio e nos casos onde o controle das propriedades mecânicas da junta é fator determinante (principalmente a tenacidade). Os básicos/rutilicos são utilizados na soldagem de aços inoxidáveis e apresentam uma razão rutilo ( $TiO_2$ ) carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) entre 1,7 e 3. Dependendo da proporção do carbonato o revestimento será mais básico, permitindo soldagens na vertical ascendente, ou mais ácido, o que torna a escória mais fluida e proporciona um melhor acabamento ao cordão de solda (Machado 1997).

Dentre os três processos de soldagem aqui abordados, os mais suscetíveis a problemas com sensitização seriam o GMAW e o eletrodo revestido, visto que os níveis de energia são mais elevados. Tais processos são utilizados para a soldagem de peças maiores e mais espessas. Quando impostos a soldagens de peças de menor espessura, o nível de energia pode provocar o fenômeno de sensitização em função da menor taxa de resfriamento nessas peças.

#### **2.14. Metalurgia da soldagem dos aços inoxidáveis austeníticos**

Os aços inoxidáveis austeníticos são o maior grupo de aços inoxidáveis em uso, responsáveis por cerca de 65 a 70% do total produzido (Handbook of Stainless Steel 1977). Esses aços têm uma série de características próprias, que os distinguem das outras classes de aços. Em função disto sua soldagem também apresenta alguns aspectos próprios.

Esta classe de material é caracterizada pelas seguintes propriedades:

- Tenacidades e ductilidade superiores a da maioria dos outros aços. Estas propriedades são mantidas até temperaturas muito baixas. Assim, estes aços são considerados para estruturas soldadas a serem utilizadas na temperatura de fusão do He (4 K), como por exemplo, a estrutura de magnetos em reatores experimentais de fusão nuclear.
- Boa resistência mecânica e à corrosão a temperaturas elevadas, o que permite a sua utilização em temperaturas consideravelmente superiores à temperatura máxima de serviço de aços de baixa liga ou de aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos. Estas características são conseguidas principalmente em aços ligados com Mo ou Si.
- Elevada capacidade de endurecimento por deformação plástica. Este endurecimento não é acompanhado por uma elevada perda na ductilidade.
- Soldabilidade relativamente boa. A ausência de transformação martensítica e sua boa tenacidade implicam na sua insensibilidade à fissuração pelo hidrogênio. A sensibilidade à formação de porosidades também é baixa e a zona fundida tem propriedades que se assemelham à do metal de base. Assim, é, geralmente, fácil se obter soldas adequadas sem preaquecimento e que podem ser postas em serviço sem tratamento pos-soldagem. Entretanto este resultado somente pode ser obtido pela escolha adequada do processo de soldagem e do metal de adição, o que deve ser feito de acordo com os princípios da metalurgia da soldagem destes aços, de sua soldabilidade e de suas condições de serviço.

Existe um grande número de tipos de aços inoxidáveis austeníticos, mas as ligas utilizadas são aquelas contendo cerca de 18% de Cr e 10% Ni. Em função disto a discussão destas ligas pode ser orientada pelo diagrama pseudo-binário Fe-18%Cr-Ni (Figura 2.32).

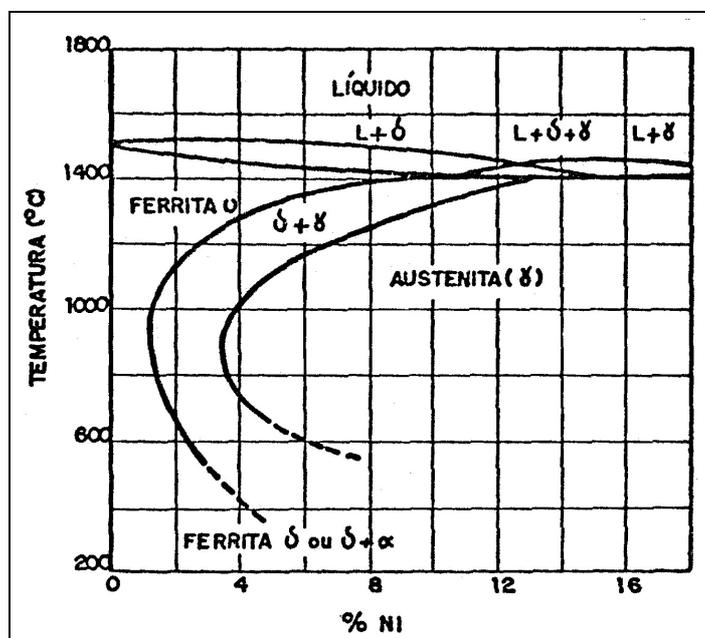


Figura 2.32 – Secção vertical do diagrama ternário Fe-Cr-Ni com 18% de cromo, válido para teor de carbono a 0,03% (Padilha 199)

Segundo este diagrama, para teores de níquel inferiores a 1% - 1,5%, o material se comportaria como um aço completamente ferrítico durante o resfriamento a partir de altas temperaturas. Acima deste teor, existe uma faixa de temperatura em que a liga bifásica (austenita mais ferrita  $\delta$ ), que se amplia com o aumento do teor de Ni. Com o aumento da quantidade deste elemento, a temperatura  $M_s$  é diminuída, mas até cerca de 7 a 8% de Ni esta temperatura permanece acima da ambiente e o aço é portanto martensítico. Assim, os aços inoxidáveis austeníticos são, em geral, ligas contendo 18% Cr e teores de Ni superiores a 8%.

Um aumento no teor de Cr amplia a faixa de temperatura de existência da ferrita  $\delta$  e, conseqüentemente, torna necessário um aumento no teor de Ni para obtenção de uma estrutura austenítica à temperatura ambiente. Entretanto, um aumento na quantidade de Cr aumenta a estabilidade da austenita em relação ao resfriamento e à deformação plástica, pois causa uma diminuição na temperatura  $M_s$ . Assim, em diversos aços inoxidáveis austeníticos, a austenita existe à temperatura ambiente como uma fase metaestável. Em particular, nos aços do tipo 17% Cr e 7% Ni (AISI 301), a austenita pode se

transformar em martensita por deformação a temperatura ambiente ou por tratamento a baixa temperatura.

O efeito do carbono sobre a estrutura dos aços inoxidáveis austeníticos acima de cerca de 900 °C é similar ao do Ni, isto é, ele tende a ampliar a faixa de existência da austenita e conseqüentemente reduz a quantidade de ferrita  $\delta$  presente a altas temperaturas. Entretanto, a solubilidade do carbono na austenita diminui com a temperatura. Para ligas com teores menores que 0,03% C, este efeito tem pouca importância metalúrgica. Para teores superiores, o carbono é, em geral, completamente solúvel na austenita a temperaturas superiores a 1000 °C. Entretanto, durante um resfriamento lento ou durante uma breve permanência a níveis de temperatura entre 500 °C e 900 °C, um carboneto de cromo  $M_{23}C_6$  ou  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  pode se precipitar e prejudicar certas propriedades do material, particularmente sua resistência à corrosão e sua ductilidade a baixas temperaturas. A precipitação de carbonetos pode ocorrer em diversos pontos da microestrutura, porém sua cinética é mais rápida para precipitação em contornos de grão ou de macla (Figura 2.33) (Modenesi et al 1992).

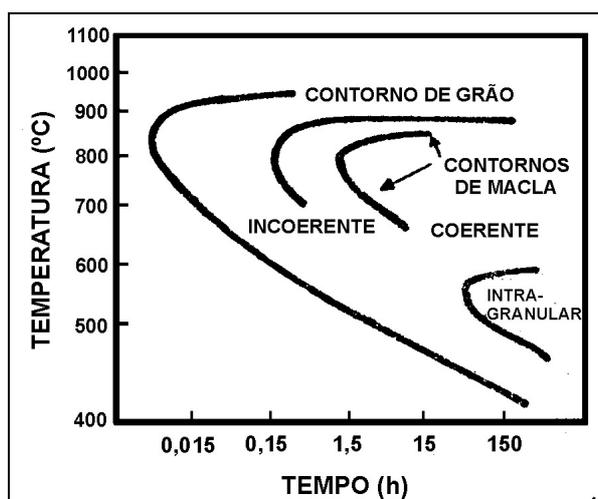


Figura 2.33 - Cinética de precipitação do carboneto  $M_{23}C_6$  em um aço tipo AISI 304, contendo 0,05% C, previamente temperado a 1250 °C.

A precipitação de carbonetos é uma condição necessária para causar certos efeitos, mas não suficiente. Por exemplo, no caso da corrosão intergranular, esta se atrasa consideravelmente em relação a iniciação da precipitação (Figura 2.34). O “joelho” da curva de corrosão ocorre entre cerca de 600 °C e 700 °C, que corresponde à faixa de temperaturas onde o problema é mais crítico.

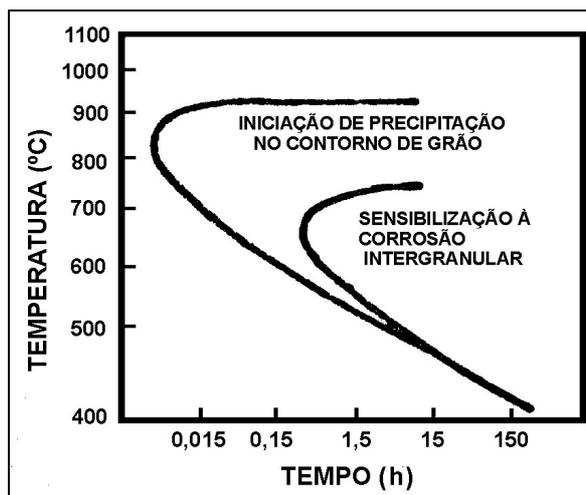


Figura 2.34 - Relação entre a precipitação de  $M_{23}C_6$  e corrosão intergranular do aço tipo AISI 304, contendo 0,05% C, previamente temperado a 1250 °C.

Os aços inoxidáveis austeníticos são geralmente usados após um tratamento térmico de estabilização, isto é, são aquecidos a temperaturas entre 100 °C e 1100 °C e resfriados rapidamente ao ar ou em água. Este tratamento tem como objetivo permitir a recristalização da microestrutura encruada, manter em solução sólida o carbono, e com isto dar ao material uma estrutura com menor quantidade possível de outros constituintes, em particular carbonetos. Esta estrutura representa uma otimização em termos de ductilidade e resistência à corrosão (Modenesi et al 1992).

Os aços inoxidáveis ainda podem ter adições de outros elementos a fim de se obter propriedades especiais. A Tabela 2.4 resume os efeitos dos diversos elementos de liga nestes aços.

Tabela 2.4 – Efeito dos elementos de liga nos aços inoxidáveis austeníticos (Welding Handbook 1991)

Elementos	Tipo de aço	Efeito
C	Todos	Promove fortemente a formação de austenita. Pode formar carboneto com o Cr e resultar em corrosão intergranular
Cr	Todos	Promove a formação de ferrita. Aumenta a resistência à oxidação e à corrosão.
Ni	Todos	Promove a formação da austenita. Aumenta a resistência a alta temperatura, resistência à corrosão e ductilidade.
N	XXX N	Promove fortemente a formação da austenita (semelhante ao C). Aumenta a resistência mecânica.
Nb	347	Reduz a sensibilidade à corrosão intergranular. Combinando com o C, age como refinador de grão. Promove a formação da ferrita, aumenta a resistência à fluência.
Mn	2XX	Estabiliza a austenita a temperaturas próximas da ambiente, mas forma ferrita a altas temperaturas. Inibe a fragilidade a quente pela formação de MnS.
Mo	316, 317	Aumenta a resistência a alta temperatura. Aumenta a resistência à corrosão em meios redutores. Promove a formação de ferrita.
P, Se, S	303, 303 Se	Aumentam a usinabilidade, mas promovem fissuração de

		solidificação durante soldagem. Diminuem ligeiramente a resistência à corrosão.
Si	302 B	Aumenta a resistência a formação de carepa e promove a formação de ferrita. Em todos os tipos, pequenas quantidades são adicionadas para desoxidação.
Ti	321	Reduz a sensibilidade à corrosão intergranular, combinado com o C, age como refinador do grão. Promove a formação de ferrita.
Cu	---	Aumenta a resistência à corrosão em certos meios. Diminui a sensibilidade à fissuração por corrosão sob tensão e causa efeitos endurecedores por envelhecimento.

#### 2.14.1. Estrutura da zona fundida

A microestrutura da solda dos aços da série 300 difere em alguma extensão da microestrutura do metal de base. Esta no caso de um material trabalhado e solubilizado, é, em geral, constituída inteiramente de austenita, enquanto que soldas podem reter quantidades variáveis de ferrita à temperatura ambiente.

A transformação da ferrita  $\delta$  é completa somente se o aço permanecer por um tempo suficientemente longo na faixa de temperatura na qual a cinética é mais rápida. Este não é geralmente o caso de soldas, onde o resfriamento rápido causa a retenção de alguma ferrita até a temperatura ambiente. A morfologia e quantidade de ferrita  $\delta$  irão depender da composição química (representada pela relação Cr/Ni) e da velocidade de resfriamento. Quanto maior esta velocidade, menor deve ser a extensão desta transformação (Modenesi 1992).

Algumas características das soldas dos aços inoxidáveis resultam desta estrutura. Ela é predominantemente austenítica, possui excelente ductilidade, comparável à do metal de base, e não é sensível a fissuração pelo hidrogênio. Em função disto, não é necessário a utilização de preaquecimento nem, em geral, de tratamento térmico pós-soldagem. A ferrita  $\delta$  é considerada, em geral, um constituinte desejável na zona fundida devido a seu efeito favorável na resistência à fissuração na solidificação. Por outro lado a sua quantidade deve ser controlada em aplicações em que a junta deve apresentar uma resistência à corrosão ótima, em que seja necessária uma alta tenacidade da solda a baixas temperaturas e, finalmente, em que a peça deva ser completamente não magnética (Modenesi et al 1992)

Em aços comerciais, a estrutura da solda não depende somente da velocidade de resfriamento e da razão Cr/Ni, pois outros elementos, que afetam a estabilidade das fases, estão presentes.

Entretanto, de uma forma geral, estes elementos podem ser divididos em formadores de ferrita (tais como o Cr, Mo, Si, Nb e Al) e em formadores de austenita (tais como Ni, C, N e Mn). O efeito relativo destes elementos para a estabilização de uma fase ou outra pode ser expresso em termos de expressões equivalentes de cromo e níquel e a sua influência combinada pode ser resumida em diagramas constitucionais. Destes o mais conhecido e utilizado até hoje, é o levantado por Schaeffler na década de 1940 (Figura 2.8).

Este diagrama permite a predição da microestrutura da zona fundida quando a sua composição química é conhecida e não é restrito aos aços inoxidáveis austeníticos, podendo também ser utilizado para aços ferríticos e martensíticos. Baseado neste diagrama, foi proposta a fórmula abaixo para a previsão da quantidade de ferrita  $\delta$  na zona fundida de uma solda cuja composição caísse na região de coexistência da ferrita e austenita.

$$\% \delta = 3 \cdot (Cr_{eq} - 0,93 \cdot Ni_{eq} - 6,7) \text{ Eq.}$$

O diagrama de Schaeffler não considera o efeito do nitrogênio, um elemento fortemente formador de austenita. Baseado nisto Delong propôs uma modificação naquele diagrama, tomando um equivalente em níquel igual ao anterior, acrescido de um termo igual a trinta vezes o teor de nitrogênio, mostrado na Figura 2.8 (Modenesi et al 1992).

Deve-se observar que os diagramas de Schaeffler e Delong não levam em consideração a velocidade de resfriamento. Assim sendo, tais diagramas fornecem apenas o valor estimado da quantidade de ferrita na solda. Entretanto na soldagem com eletrodos revestidos, as diferenças devidas à velocidade de resfriamento podem ser ignoradas para a maioria das aplicações (Modenesi et al 1992). A quantidade de ferrita  $\delta$  à temperatura presente na zona fundida, pode também, ser medida diretamente em amostras metalográficas ou, indiretamente por difração de raios X ou ainda pela medida de propriedades magnéticas da solda. Procedimento utilizando-se da última técnica são, em geral, os mais aceitos (Modenesi et al 1992). O “Ferrite number” mostrado no diagrama de Delong é obtido por métodos magnéticos.

Em aços austeníticos Cr-Ni contendo uma proporção de ferrita, uma exposição a temperaturas entre cerca de 600 °C e 850 °C por um certo período de tempo pode resultar na transformação parcial da ferrita em fase  $\sigma$ . Esta transformação pode causar uma pequena fragilização em aços tipo 18% Cr-10% Ni contendo menos de 10% de ferrita. Entretanto, aços deste tipo com maior quantidade de ferrita ou aços com maior teor de cromo podem sofrer uma substancial perda de ductilidade (Modenesi et al 1992).

### 2.14.2. Formação de trincas de solidificação

Os fatores que influenciam a formação de trincas de solidificação em soldas de aço inoxidável austenítico são basicamente os mesmos que afetam outros aços e ligas, isto é, a estrutura de solidificação e o nível de impurezas.

De uma maneira geral, as soldas deste aço podem se solidificar com uma estrutura completamente austenítica, ferrítica ou como uma mistura destas duas fases. Observa-se na prática que as soldas que contém alguma ferrita à temperatura ambiente (e possivelmente uma maior quantidade durante a solidificação) apresentam uma resistência adequada à fissuração para a maioria das aplicações, enquanto que soldas completamente austeníticas são muito sensíveis. A quantidade de ferrita necessária para garantir imunidade à fissuração depende do nível de restrição da junta e da quantidade e tipo dos elementos de liga e impurezas presentes na zona fundida. Em condições usuais de soldagem, para aços do tipo 18% Cr-10% Ni e 24% Cr-12%Ni, esta quantidade mínima de ferrita está entre cerca de 1% a 8% (Modenesi et al 1992) e os consumíveis de soldagem são, em geral, formulados para fornecerem um depósito contendo alguma ferrita.

Algumas das causas mais prováveis para explicar o efeito da ferrita na sensibilidade à formação de trincas na solidificação são (Modenesi et al 1992):

- A maior solubilidade de impurezas prejudiciais (S e P) na ferrita causa uma menor segregação destes elementos quando a solidificação ocorre inicialmente como ferrita;
- Os contornos austenita-ferrita apresentam menor molhabilidade por filmes líquidos do que contornos de ferrita-ferrita ou austenita-austenita;
- Os contornos austenita-ferrita são muito sinuosos, o que dificulta a propagação das trincas;
- A presença da ferrita resulta em uma maior quantidade de superfícies internas devida às interfaces austenita-ferrita. Este aumento de superfície dispersa as impurezas que tendem a segregar nos contornos.

Em zonas fundidas de estrutura completamente austenítica podem ser formadas microtrincas intergranulares que podem ser observadas em micrografias ou por seu efeito de reduzir a ductilidade e a resistência mecânica. Alternativamente, fissuras intergranulares grosseiras podem ser formadas e serem detectadas por inspeção com líquidos penetrantes, quando atingem a superfície (Modenesi et al 1992).

Com relação ao efeito do manganês e enxofre, a relação Mn/S deve exceder um certo valor (no caso de soldas completamente austeníticas, em torno de 35) para evitar a fissuração. Normalmente o teor de enxofre na alma do eletrodo é restrito ao mínimo de

0,02%, tendo em mente que a diluição do metal de base e a contaminação do revestimento podem aumentar o teor final do enxofre na zona fundida (Modenesi et al 1992).

O fósforo tem um efeito similar ao do enxofre e promove ativamente a fissuração quando presente em teores superiores a 0,025% em soldas completamente austeníticas. O teor deste elemento deve ser severamente limitado para se evitar a fissuração destas soldas.

## 2.15. Análise de Fluxo de Calor Durante Soldagem

A Figura 2.35 mostra um desenho esquemático da soldagem de placas finas. Por causa da pequena espessura da peça, variações de temperatura na direção da espessura são negligenciadas e o fluxo de calor é considerado bidimensional. Na Figura 2.35, a origem do sistema de coordenadas move com a fonte de calor a uma velocidade constante no sentido negativo. Exceto para os transientes inicial e final da soldagem, o fluxo de calor em uma peça de determinado comprimento é estacionário, ou quase-estacionário, com respeito ao sistema de coordenadas móveis. Em outras palavras, para um observador movendo com a fonte de calor, a distribuição de calor e a geometria da poça de fusão não muda com o tempo. Esta consideração de estado estacionário foi primeiramente utilizada por Rosenthal para simplificar o tratamento matemático do fluxo de calor durante a soldagem. A solução analítica derivada por Rosenthal para o fluxo de calor bidimensional durante a soldagem é como se segue (Kou 1987):

$$\frac{2\pi(T - T_o)k_s g}{Q} = \exp\left(\frac{U_x}{2\alpha_s}\right) K_o\left(\frac{U \cdot r}{2\alpha_s}\right) \text{ Eq. 21}$$

onde,

- $T$  - temperatura,
- $T_o$  - temperatura da peça antes da soldagem,
- $k_s$  - condutividade térmica do sólido,
- $g$  - espessura da peça,
- $Q$  - aporte térmico aplicado na peça,
- $U$  - velocidade de soldagem,
- $\alpha_s$  - difusividade térmica do sólido (isto é,  $k_s/\rho C_s$ , onde  $\rho$  e  $C_s$  são a densidade e o calor específico do sólido, respectivamente),
- $K_o$  - função de Bessel modificada de segundo espécie e ordem zero, e
- $r$  - distância radial da origem -  $(x^2 + y^2)^{1/2}$ .

As considerações, em adição ao estado estacionário, utilizadas por Rosenthal na derivação da solução analítica acima são as seguintes:

- fonte de calor pontual;
- não ocorre fusão e o calor de fusão é negligenciado;
- propriedades térmicas constantes;
- não há perda de calor na superfície da peça;
- a peça é infinitamente larga.

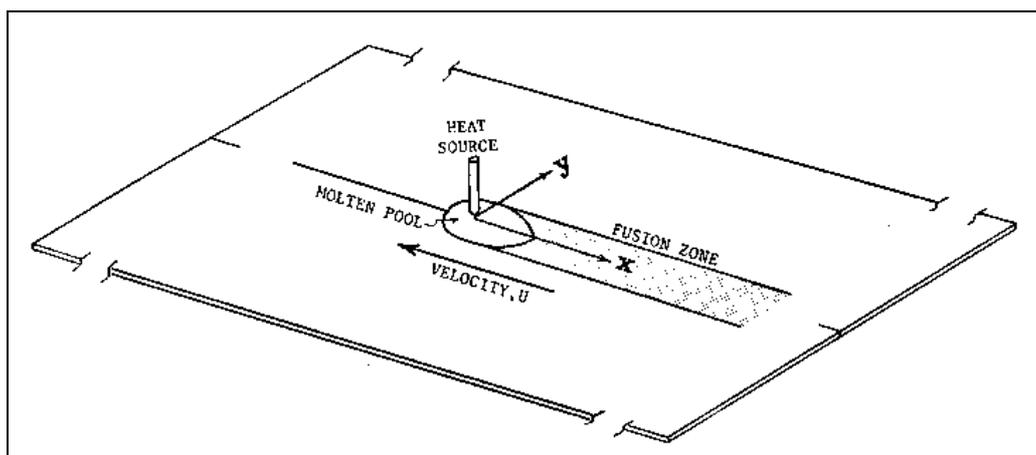


Figura 2.35 - Desenho esquemático mostrando a soldagem de placas finas (Kou 1987)

A Tabela 2.5 lista algumas propriedades térmicas para vários materiais. Para uma chapa fina de largura finita, a Equação 21 pode ser rearranjada pelo "método de imagem" para o cálculo da temperatura (Kou 1987)

A Figura 2.36 mostra um desenho esquemático da soldagem de uma peça de espessura finita. Por causa da grande espessura da peça, variações de temperatura na direção da espessura são significantes e o fluxo de calor não é mais considerado em duas, mas em três dimensões.

Tabela 2.5 - Propriedades Térmicas de Vários Materiais

Material	Difusividade Térmica ( $m^2/s.$ )	Capacidade Térmica Volumétrica $C_s$ ( $J/m^3K$ )	Condutividade Térmica $k$ ( $J/m s. K$ )	Ponto de Fusão (K)
Alumínio	$8.5 - 10 \times 10^{-5}$	$2.7 \times 10^6$	229	933
Aço Carbono	$9.1 \times 10^{-6}$	$4.5 \times 10^6$	41.0	1800
Aço 9% Ni	$1.1 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^6$	35.2	1673
Aço Austenítico	$5.3 \times 10^{-6}$	$4.7 \times 10^6$	24.9	1773
Inconel 600	$4.7 \times 10^{-6}$	$3.9 \times 10^6$	18.3	1673

Liga de Ti	$9.0 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^6$	27.0	1923
Cobre	$9.6 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^6$	384	1336
Monel 400	$8.0 \times 10^{-6}$	$4.4 \times 10^6$	35.2	1573

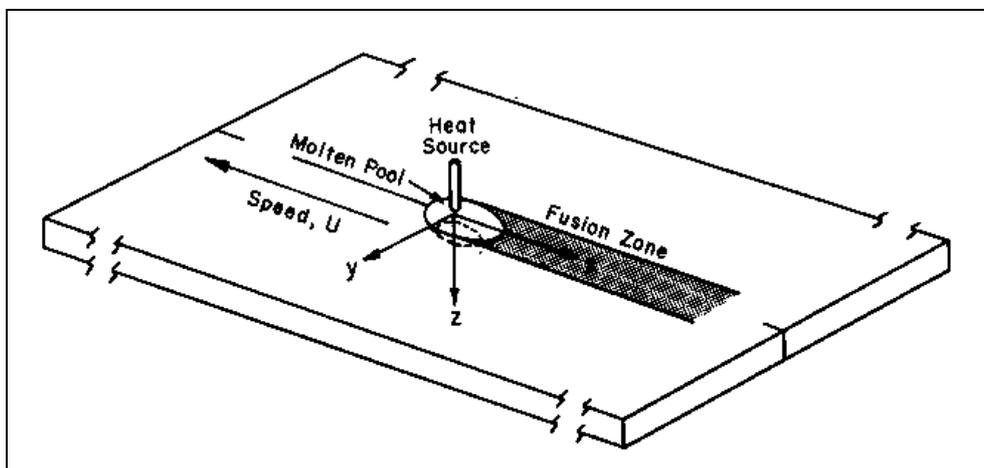


Figura 2.36 -Desenho esquemático mostrando a soldagem de uma peça com espessura finita (Kou 1987)

Seguindo considerações similares, Rosenthal também derivou uma solução analítica para o fluxo de calor tridimensional em uma peça de espessura infinita e finita. A solução analítica para o primeiro caso é como se segue:

$$\frac{2\pi(T - T_o)K_s R}{Q} = \exp\left(\frac{-U(R - x)}{2\alpha_s}\right) \quad \text{Eq. 22}$$

onde R é a distância radial da origem,  $(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ . Deve-se observar que de acordo com a Equação 22, a seção transversal das isoterms e o cordão de solda são simétricos em relação ao eixo de soldagem, ou seja, ao eixo x.

As Equações 21 e 22 podem ser utilizadas para calcular a distribuição de temperatura na peça durante a soldagem. A distribuição de temperatura na direção x (isto é,  $T$  vs  $x$ ) pode ser convertida em um gráfico de temperatura versus tempo, também chamado de ciclo térmico, fazendo o tempo  $t = x/U$ . As Figuras 2.37 e 2.38 mostram resultados de cálculos utilizando a equação tridimensional (ou a Equação 22) para a soldagem do aço 1018 em dois níveis diferentes de aporte térmico e velocidade de soldagem.

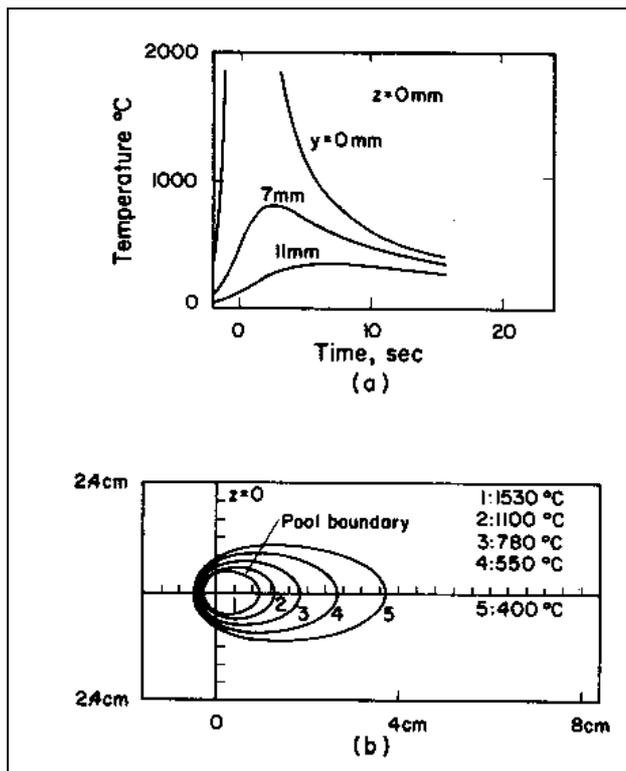


Figura 2.37 - Resultados calculados a partir da equação de Rosenthal para fluxo de calor tridimensional: (a) ciclos térmicos; (b) isothermas. Velocidade de soldagem: 2,4 mm/s; aporte térmico: 3200 W; material: aço 1018 espesso (Kou 1987).

Baseado na equação tridimensional de Rosenthal foram derivadas relações teóricas entre, a geometria do cordão de solda e as condições de soldagem utilizando parâmetros adimensionais (Kou 1987). A curva sólida na Figura 2.37, como exemplo, mostra a relação teórica entre a "profundidade adimensional  $D$  da solda" e o "parâmetro operacional adimensional  $n$ ", onde

$$D = \frac{d \cdot U}{2\alpha_s} \quad \text{Eq. 23}$$

e

$$n = \frac{Q \cdot U}{4\pi\alpha_s^2 \rho C (T_m - T_0)} \quad \text{Eq. 24}$$

Nas equações acima,  $d$  e  $T_m$  são a profundidade da solda e o ponto de fusão do material da peça, respectivamente. Como foi mencionado anteriormente, a solda é simétrica com relação ao eixo  $x$ . Portanto, de acordo com a solução de Rosenthal, a largura  $W = 2d$  e a área de seção da solda podem então ser determinadas. E ainda mais, a Figura 2.35 pode ser igualmente aplicada para a zona afetada por calor, simplesmente substituindo  $T_m$  por  $T_H$ , ou a temperatura característica de transformação de fase (Kou 1987).

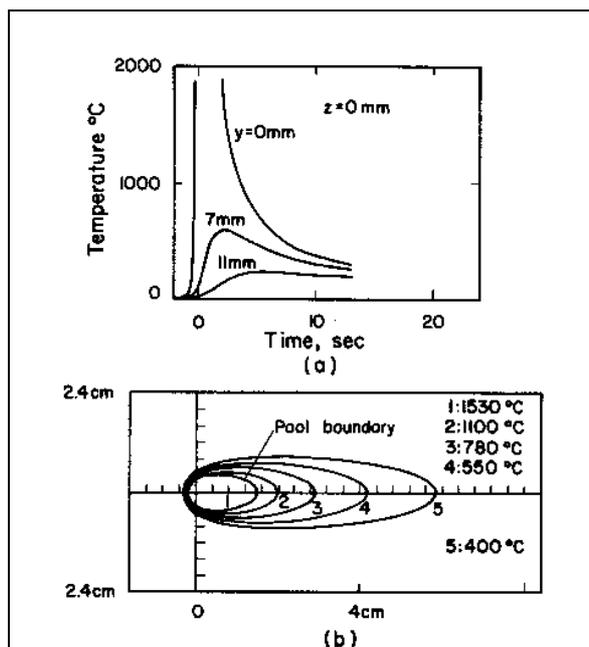


Figura 2.38 - Resultados calculados a partir da equação de Rosenthal para fluxo de calor tridimensional: (a) ciclos térmicos; (b) isotermas. Velocidade de soldagem: 6,2 mm/s; aporte térmico: 5000 W; material: aço 1018 espesso (Kou 1987).

Como mostrado na Figura 2.39, há uma razoável concordância qualitativa entre os resultados calculados e os experimentais. Em detalhes, entretanto, o erro ainda é significativo. Isto não surpreende, porque as considerações assumidas por Rosenthal são apenas aproximações que ajudam a simplificar a matemática envolvida. Isto pode ser explicado como se segue. Primeiro, como mostrado nas Figuras 2.37 e 2.38, a temperatura de pico, na linha de centro aproxima do infinito apesar da potência da fonte de calor ser finita. Esta temperatura de pico alta e irreal é devido ao problema de singularidade da solução de Rosenthal, a qual é causada pela consideração de uma fonte de calor pontual. Segundo, as propriedades térmicas de alguns materiais não são constantes, mas tendem a variar significativamente com a temperatura. Terceiro, consideráveis erros podem ser causados negligenciando o calor de fusão. Erros similares a estes também foram reportados por Kou 1987 no fluxo de calor tridimensional.

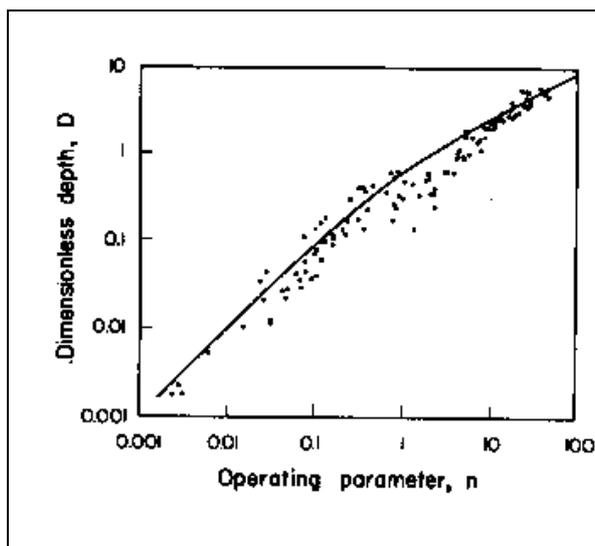


Figura 2.39 - Profundidade adimensional da solda ( $D$ ) como uma função do parâmetro operacional,  $n$ . A curva sólida representa a relação predita.

Deve-se enfatizar, entretanto que, as soluções analíticas de Rosenthal, apesar de não serem exatas, são convenientes para aproximações muito úteis. Por esta razão, elas têm encontrado muitas aplicações por muitos anos na indústria da soldagem.

Reconhecendo a existência da poça de fusão e os problemas com as soluções de Rosenthal, foi utilizada a linha de fusão como uma condição de fronteira e modificada as soluções originais de Rosenthal. Equações 25 e 26 foram derivadas por Adams 2001 para a temperatura de pico  $T_p$  à uma distância  $Y$  da linha de fusão na superfície da peça:

$$\frac{1}{T_p - T_o} = \frac{4.13UYg\rho C_s}{Q} + \frac{1}{T_m - T_o} \quad \text{Eq. 25}$$

para fluxo de calor bidimensional, e

$$\frac{1}{T_p - T_o} = \frac{5.44\pi k_s \alpha_s}{QU} \left[ 2 + \left( \frac{UY}{2\alpha_s} \right)^2 \right] + \frac{1}{T_m - T_o} \quad \text{Eq. 26}$$

para fluxo de calor tridimensional.

Como Adams, muitos outros investigadores têm também tentado modificar as soluções analíticas para fluxo de calor bidimensional e tridimensional (Kou 1987). Infelizmente, por causa da natureza complexa do problema, as soluções analíticas modificadas tem tido sucesso limitado. Em particular, o fluxo de calor e a solidificação da

poça de fusão não são considerados levando, portanto a uma pobre concordância entre os ciclos térmicos calculados e medidos na área imediatamente à zona de fusão.

Com a ajuda de computadores digitais, métodos numéricos tem sido recentemente aplicados para simular fluxo de calor bi- e tridimensional durante a soldagem. Algumas das considerações das soluções analíticas de Rosenthal, não são necessárias em simulação computacional, pois esta depende apenas de quanto poderoso é o modelo computacional em particular (Kou 1987).

## **2.16. Métodos de análise de um aço sensitizado**

### **2.16.1. Testes pela norma A 262.**

O teste pelo ácido oxálico é um método rápido de identificação através de um ataque simples de amostras de certos aços inoxidáveis, a susceptibilidade dessas grades ao ataque intergranular associado com a precipitação de carbonetos de cromo (Faustino et al 1986, ASTM 1994, Majidi et al 1986). Para este teste uma superfície de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  ou maior é submetido a um polimento. Nessa superfície polida é transformada em ânodo através da formação de um circuito utilizando um eletrodo auxiliar (o cátodo, feito de aço inoxidável, grafite ou platina) e uma solução de ácido oxálico a 10%. É utilizada uma fonte para o ataque da superfície durante 1,5 min a  $1,0 \text{ A/cm}^2$ . O resultado desse procedimento mostra um dos três tipos de estruturas:

- step – degraus entre os contornos de grão, não ocorrendo assim, sensitização
- dual – alguns pontos circundando o contorno de grão sem contudo envolver completamente o grão.
- ditches – um ou mais grãos circundados por carbonetos.

Essas estruturas estão representadas nas Figuras 2.40, 2.419 e 2.420.

O teste oxálico tem sido utilizado durante os últimos 30 anos como um rápido teste laboratorial. Ele poderá ser utilizado em campo como um teste não destrutivo ou ainda em estações químicas para a avaliação da microestrutura de vários tipos de equipamentos.



Figura 2.40 – Estrutura Step (500 x) (Degraus entre os grãos, ausência de ditches nos contornos dos grãos) (ASTM 1994).

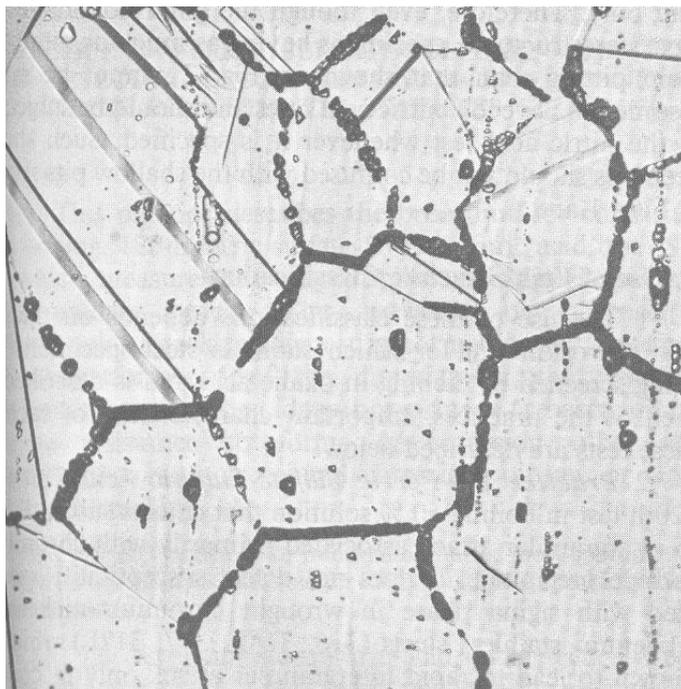


Figura 2.41 – Estrutura Dual (250 x) Alguns ditches nos contornos de grão mas sem circundar completamente o grão (ASTM 1994)

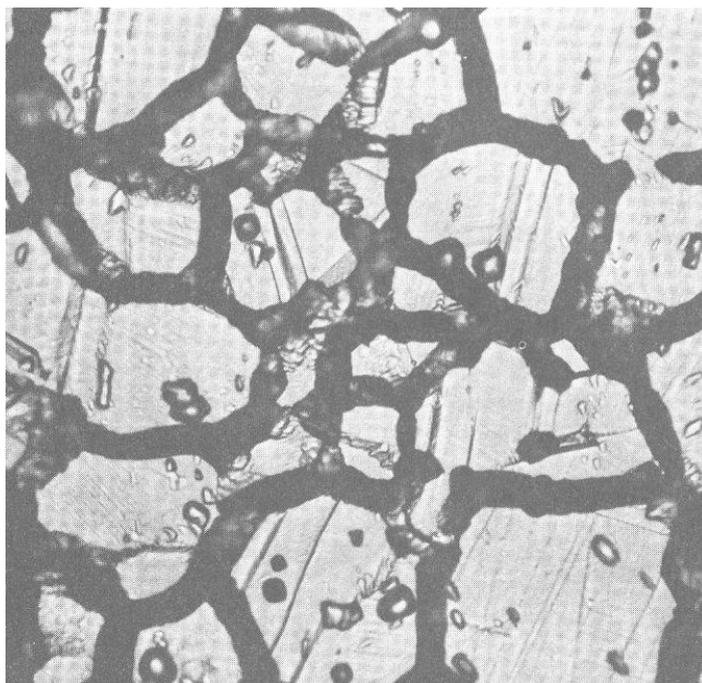


Figura 2.42 – Estrutura Ditch (500 x) (Um ou mais grãos completamente envolvidos pelos ditches) (ASTM 1994)

#### 2.16.2. EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation)

A sensitização durante a soldagem é um dos mais comuns casos de corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos em serviço. Esta sensitização tem sido estudada de acordo com as práticas da norma ASTM 262. No entanto um novo método foi introduzido pela General Motors (GE).

As práticas utilizadas pela norma ASTM 262 para detectar sensitização tem três deficiências principais:

- Elas não quantificam o grau de sensitização
- Elas não são rápidas (Exceto a prática A262 – A) e
- Elas são destrutivas (Exceto a prática A262 – A).

As práticas em uso foram desenvolvidas para varrer o material que pode estar sujeito a ambientes altamente corrosivos e que podem causar severo ataque intergranular em aços fortemente sensitizados. No entanto recentes estudos mostram que materiais em que se tem um grau médio de sensitização pode sofrer IGSCC em ambientes que não causam um ataque intergranular severo na ausência de tensão.

O método EPR é baseado na estabilidade de um estado passivo que depende do cromo contido na solução sólida. O teste EPR define a principal causa da corrosão intergranular, ou seja, o empobrecimento do cromo que ocorre através da

precipitação de complexos carbonetos de cromo. Do ponto de vista de aplicação prática este é tido como um método não destrutivo (Sedricks 1996, Majidi et al 1986).

O teste EPR é realizado pelo desenvolvimento de uma curva potenciocinética pela polarização de um corpo de prova, obtida pela varredura com controle potencial de uma região passivada a uma região ativa em um eletrólito específico. Um esquema da curva é apresentado na Figura 2.43. O Filme passivo pode permanecer intacto por um determinado tempo e também por uma determinada região ativa. Devido o filme passivo ser um estado metaestável na região de potencial ativa, qualquer defeito no filme pode causar na vizinhança do filme um colapso. As zonas empobrecidas de cromo nos aços sensitizados são esses defeitos (Sedricks 1996, Majidi et al 1986).

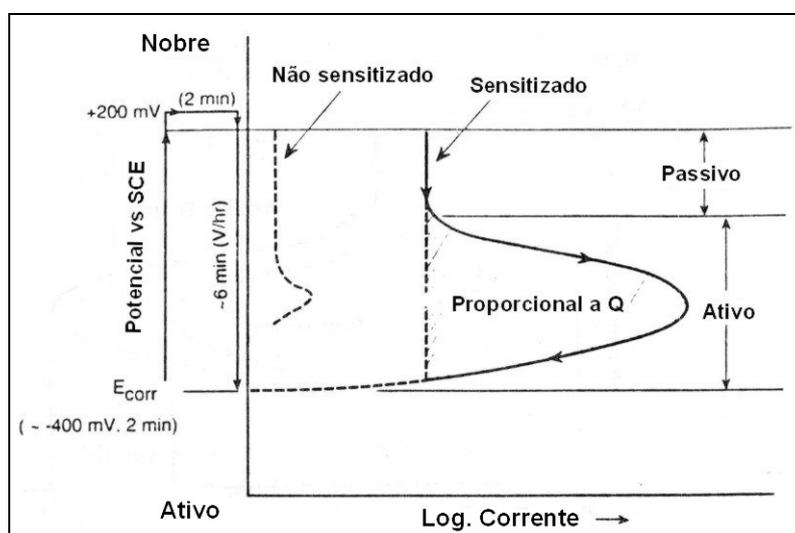


Figura 2.43 – Diagrama esquemático descrevendo o processo do teste EPR de simples loop para os aços 304 e 304L (Sedricks 1996)

Um aço sensitizado geralmente cria um filme de passivação, mas quando o potencial muda de uma região passiva para uma região ativa, a densidade de corrente pode aumentar em decorrência do colapso do filme passivador. Este colapso inicia-se nas fronteiras da região empobrecida. Se o aço não está sensitizado, o tempo para que haja esse colapso é muito longo. As condições do teste EPR são mostradas na Tabela 2.6, como foi esboçado pelos pesquisadores da GE (Majidi et al 1986).

Um aço sensitizado mantém um filme de passivação muito fraco ao longo dos contornos de grão, assim, durante a reativação, o filme de passivação local entra em colapso com a passagem de corrente concomitantemente. O critério utilizado para a distinção entre uma amostra sensitizada e recozida, inclui a mudança na ativação,  $Q$  (dado pela integração da área abaixo do pico da curva), o pico da densidade de corrente,  $Ph$ , etc.. Aços sensitizados são facilmente ativados e mostram altos valores de  $Q$  e  $Ph$ . Esses valores medidos são todos dependentes da taxa de polarização, composição e temperatura do

eletrólito, composição da amostra, condição da superfície e outros fatores. Assim, os parâmetros dos testes podem ser mantidos constantes para o estudo da reativação dos aços que apresentam propriedades ativo-passivos (Majidi et al 1986).

Tabela 2.6 – Condições de teste EPR

Parâmetros	Condições
Eletrólito	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,01 M KSCN
Temperatura	30 ± 1 °C
Superfície da amostra	1 µm
Taxa de reativação	6 V/h
Potencial de passivação	245 mV (vs. Ag-AgCl)/2 min
Desaeração	N <sub>2</sub>
Eletrodo auxiliar	Pt
Eletrodo de referência	Padrão Ag-AgCl
Grau de sensibilização	Pa = Q(C)/GBA (cm <sup>-1</sup> )

Foi introduzido por Clarke, et al (13 apud Majidi et al 1986) a mudança de reativação normalizada, Pa, calculada a partir de relações que representam a mudança por centímetro quadrado da área de contorno de grão:

$$Pa (C/cm^2) = Q/GBA$$

Q(C) – Mudança de reativação

GBA (cm<sup>2</sup>) – A<sub>s</sub> [5,09544 x 10<sup>-3</sup> exp(0,34696X) onde:

A<sub>s</sub> (cm<sup>2</sup>) – área da amostra

X – Tamanho de grão ASTM a 100 x

Assumindo que o tamanho do grão é de 5 x 10<sup>-5</sup> cm.

Um dos muitos benefícios da técnica de EPR é a habilidade de mensurar e distinguir os baixos níveis de sensibilização encontrados em zonas termicamente afetadas em uma soldagem. A perfilagem da ZTA com a técnica EPR pode varrer com sucesso a ZTA utilizando um polimento seqüencial e posterior medida através do EPR. Esta técnica de perfilagem é uma ótima técnica para o estudo das características da ZTA e da distância da zona sensibilizada à linha de fusão do cordão de solda (Lundin et al 1986).

Existem duas metodologias para a realização deste teste: Single Loop (SL-EPR) e o Double Loop (DL-EPR)

Para a realização deste teste, primeiramente é determinado o potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>) para este aço. No caso dos aços inoxidáveis AISI 304 e 304L, E<sub>corr</sub> está

próximo de  $-400\text{mV}$  versus SCE. A amostra é então passivada pela polarização deste a um potencial de  $+200\text{mV}$ , mantendo esse potencial por dois minutos. Depois deste estágio de passivação o potencial é diminuído a uma taxa de  $6\text{ V/h}$  ( $1,67\text{ mV/s}$ ) até  $E_{\text{corr}}$  ser conseguido. Essa reativação resulta em uma região preferencialmente em colapso de um filme passivo, nas regiões próximas aos grãos pobres em cromo, de um material sensitizado, aumentando a corrente através da célula. O loop é formado na curva E versus I (Figura 2.43). Devido a a taxa do potencial de varredura ser constante, a área abaixo deste loop é diretamente proporcional à mudança de reativação (Q), medida durante o processo de reativação. Em materiais não sensitizados, o filme passivo permanece intacto à taxa de varredura utilizada, e o tamanho do loop é muito pequeno em relação ao loop do material sensitizado (Majidi et al 1986).

A relação entre o teste SL, o teste oxálico e a taxa de corrosão no teste com o ácido sulfúrico (50%)-sulfato férrico (ASTM A 262 – Practica B) é mostrado na Figura 2.44. Esses testes foram feitos para um grupo de aços da classe AISI 304 e 304L cujas composições são encontradas na Tabela 2.7.

Em geral, valores de  $P_a < 0,10$  são característicos de estruturas “steps”, que são livres de qualquer “pitting”. Valores de  $P_a > 0,10$  são resultado de alguns “pitting” em materiais com estrutura “step”, ou se estiver sensitizado esse valor é maior que 0,4. Os valores de  $P_a$  ente 0,4 e 2,0 são equivalentes às estruturas “dual” (Figura 2.41) com um maior grau de sensitização (Majidi et al 1986).

Observando a Figura 37 verifica-se que o valor de  $P_a$  é um sensível indicador na diferença entre os materiais com baixo e médio grau de sensitização. No entanto, as medidas dos parâmetros no teste SL não distinguem com precisão materiais com graus de sensitização entre médio e severo. Acontece o que se chama de “saturação” dos valores de  $P_a$  em estruturas severamente sensitizadas, ou seja, quando os grãos estão completamente envoltos pelos carbonetos de cromo (Majidi et al 1986).

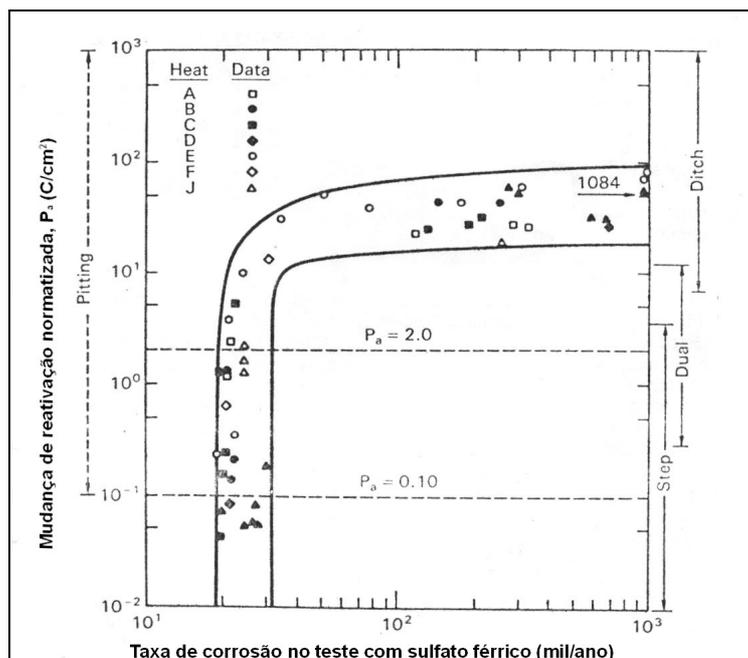


Figura 2.44 – Comparação entre SL-EPR, Sulfato férrico-50% ácido sulfúrico e o teste com ácido oxálico para os aços AISI 304 e 304L [42].

Tabela 2.7 – Análise química para os aços inoxidáveis AISI 304 e 304L [42]

Código	Composição (%)									
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	S	Ph	Si	N
B	0,061	18,22	8,97	0,06	0,56	0,09	0,011	0,025	0,58	0,034
E	0,060	18,68	10,16	0,08	1,69	0,08	0,012	0,022	0,50	0,040
AD	0,056	18,11	8,07	0,08	1,62	0,09	0,020	0,020	0,47	0,083
AN	0,055	18,17	8,76	0,11	1,37	0,20	0,015	0,019	0,51	0,039
AL	0,064	19,62	9,22	0,12	0,66	0,14	0,005	0,018	0,31	0,054
AF	0,050	18,46	8,46	0,13	1,73	0,15	0,005	0,034	0,55	0,039
AM	0,061	18,42	8,71	0,14	1,42	0,19	0,018	0,022	0,47	0,032
C	0,055	18,34	8,60	0,20	1,62	0,11	0,015	0,026	0,60	0,068
A	0,067	18,58	9,17	0,21	1,43	0,18	0,013	0,023	0,61	0,028
D	0,062	18,37	8,56	0,24	1,80	0,43	0,007	0,027	0,59	0,065
AK	0,066	18,22	8,42	0,26	1,66	0,24	0,008	0,020	0,59	0,039
AO	0,055	18,53	8,45	0,47	1,68	0,54	0,002	0,026	0,65	0,069
G	0,049	18,67	8,78	0,38	1,30	0,12	0,015	0,033	0,65	0,056
H <sup>a</sup>	0,021	18,83	10,27	0,58	1,38	0,11	0,009	0,027	0,59	0,020
BC <sup>a</sup>	0,028	19,16	10,86	0,02	0,94	-	0,033	-	0,35	0,033

<sup>a</sup> AISI 304L

Em investigações anteriores foi mostrados que valores de  $P_a$  de um teste SL-EPR só terão repetibilidade com um controle minucioso da temperatura ( $30,0 \pm 1$  °C), uma superfície com polimento final de  $1 \mu\text{m}$  e uma taxa de varredura controlada em 6V/h.

- Double loop (DL-EPR)

O teste DL foi desenvolvido em 1982 por Akashi et al (5 apud Majidi et al 1986). Nessa análise, a composição da solução, os componentes da célula e a temperatura em que o teste é realizado são os mesmos utilizados no SL-EPR. No entanto a seqüência

do procedimento de polarização, o acabamento superficial da amostra bem como os parâmetros utilizados para medir o grau de sensitização são todos diferentes do teste SL-EPR.

Com relação ao tempo demandado à realização do experimento, já na preparação das amostras tem-se um ganho de tempo considerável, pois, nesse caso, as amostras não precisam de um polimento muito fino, podendo, a superfície, ter um acabamento em até 150  $\mu\text{m}$ , o que no SL-EPR essa superfície precisa ser polida até a granulação de 1  $\mu\text{m}$ .

A seqüência de polarização é ilustrada na Figura 2.43. A superfície para ser testada é exposta em uma solução ácida por aproximadamente 2 min, para se estabelecer o potencial de corrosão, que para os aços AISI 304 e 304L estão em aproximadamente  $-400$  mV versus SCE. A superfície é então submetida à polarização anódica até o potencial de  $+300$  mV versus SCE a uma taxa de 6 V/h. Isso, por aproximadamente 7 minutos. Assim que este potencial é alcançado, a direção da varredura torna-se reversa e o potencial é diminuído até o mesmo nível do potencial de corrosão. O resultado é mostrado na Figura 2.43, constando de dois "loops" em duas curvas plotadas com o potencial do eletrodo versus a corrente que flui entre o eletrodo auxiliar e a superfície da amostra. Este eletrodo poderá ser de platina, grafite ou de aço inoxidável. A razão  $I_r/I_a$  é utilizada para medir o nível de sensitização, onde  $I_a$  é a máxima corrente a que o maior "loop" atingiu e  $I_r$  é a máxima corrente que o menor "loop" atingiu.

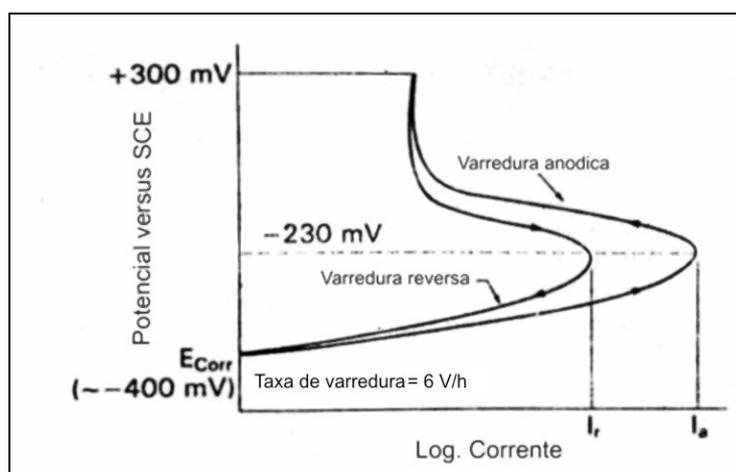


Figura 2.45 – Diagrama esquemático de um teste DL-EPR.

As mesmas ligas mostradas na Tabela 8 foram utilizadas para fazer a correlação entre o teste DL-EPR, Sulfato férrico-50% ácido sulfúrico e o teste com ácido oxálico. Os resultados são mostrados na Figura 2.46. Uma comparação com a Figura 43 mostra que o Teste DL-EPR é também muito sensível em detectar pequenas diferenças no

grau de sensitização em estruturas dual, mas em estruturas totalmente sensitizadas (“ditch”), não consegue uma distinção satisfatória como é conseguido no teste com sulfato férrico - 50% ácido sulfúrico (Figura 2.44 e 2.46). Existe uma boa relação entre o teste DL-EPR e as estruturas conseguidas através do teste oxálico. Nota-se também, comparando os dois métodos (Figura 2.44 e 2.46), que os níveis dessas estruturas (Figura 2.46) não se justapõem como os mostrados no teste SL-EPR (Figura 2.44).

A razão de no teste DL-EPR não haver justaposição, com relação às estruturas do teste oxálico, é pelo fato de não haver efeito dos “pittings” aleatórios da estrutura. As inclusões não metálicas são dissolvidas durante a varredura anódica. Isso é uma outra vantagem do teste DL-EPR.

No teste DL-EPR, a taxas de corrente menor que 0,001 correspondem a estruturas “step”. Taxas entre 0,001 e 0,05 correspondem a estruturas “dual”. Valores maiores que 0,05 correspondem a estruturas “ditch”. Isso para materiais com tamanho de grão ASTM em torno de 3,5 (Majidi et al 1986).

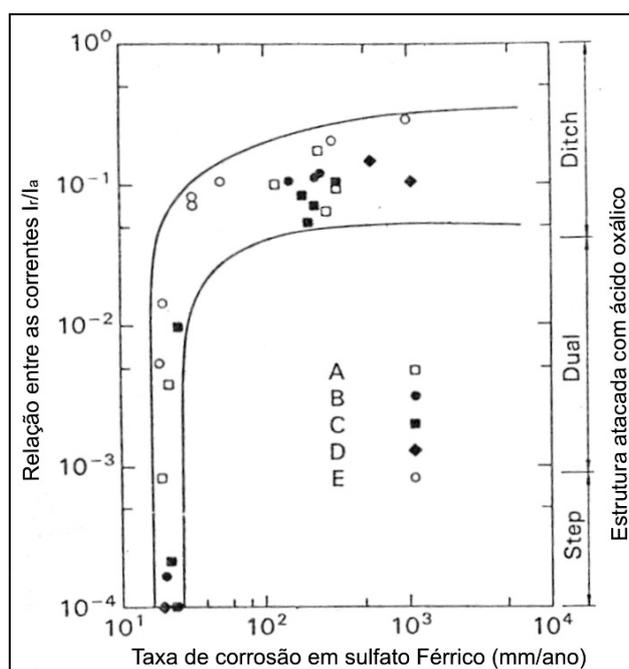


Figura 2.46 – Comparação entre SL-EPR, Sulfato férrico-50% ácido sulfúrico e o teste com ácido oxálico para os aços AISI 304 e 304L (Majidi et al 1986)

### 2.16.3. A técnica da perfilagem

Esta técnica requer a confecção de corpos de prova com dimensões de 9,5 x 38 x 76 mm onde é aplicado o processo autógeno de soldagem GTAW. Termopares são fixados na amostra durante a soldagem para se medir a distribuição térmica como função da distância da linha de fusão. As soldas são seccionadas transversalmente e a seção é

submetida ao ataque químico de acordo com a prática A da norma ASTM A262 (ataque com ácido oxálico), para a definição da região sensitizada como função da distância da linha de fusão. A técnica utilizando a soldagem de topo é mostrada na Figura 2.47. O centro do corpo de prova é então fatiado em seis partes com distâncias de 0, 2, 4, 6, 8 e 10 mm da linha de fusão.

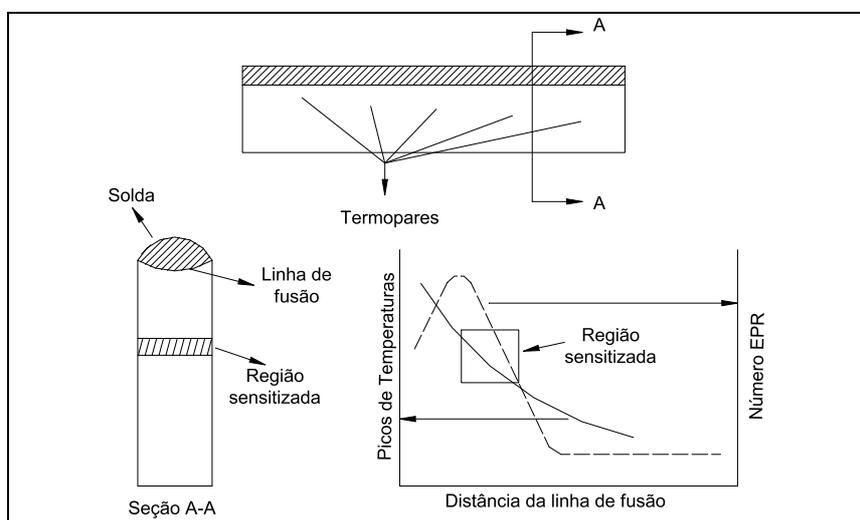


Figura 2.47 - Representação esquemática da técnica com a soldagem de topo com GTAW (Lundin et al 1986)

Feito este procedimento os corpos de prova são submetidos ao teste EPR o qual indicará qual região sofre a precipitação de carbonetos.

### **3. OBJETIVO DA PESQUISA**

A pesquisa tem como objetivo básico a caracterização e estudo da influência das variáveis do processo de soldagem na sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos 304, e 316, com teores normais de C e com esse teor reduzido.

Com o desenvolvimento dos diversos setores da Ciência de Materiais, estudos mais apurados dos fenômenos que ocorrem na sensitização são requisitados por diversos setores industriais, principalmente o setor petroquímico. Diversos modelos para o fenômeno foram desenvolvidos nos últimos anos. Com isso, o setor de pesquisa da RLAN, juntamente com uma empresa especializada em softwares para a indústria de soldagem, desenvolveram um software, utilizando os modelos existentes, capaz de prevê a região sensitizada em um aço inoxidável austenítico, analisando para isso, o processo de soldagem utilizado, os parâmetros empregados (corrente, tensão, velocidade de soldagem e temperatura de preaquecimento) e a quantidade de carbono do metal a ser soldado.

Com isso, este estudo vem propiciar dados que possam validar o software. Através da análise desses dados pode-se verificar a eficácia do software e também pode vir a sugerir correções e implementações na metodologia de análise do programa, sugerindo assim, variáveis influentes no fenômeno de sensitização durante a soldagem.

Busca-se ainda o estudo prévio da variação de certos parâmetros de soldagem (corrente, tensão e velocidade de soldagem) sobre a recuperação de zonas sensitizadas, visando a utilização da própria energia de soldagem na recuperação de peças sensitizadas.

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1. Caracterização do material**

#### **4.1.1. Análise microscópica (óptico e MEV) sem tratamento.**

O material como recebido, primeiramente será submetido a uma análise microscópica, utilizando o microscópio óptico, para a verificação de sua estrutura e também a verificação do tamanho de grão.

A análise do tamanho de grão procederá de acordo com a norma NBR 6000 (ABNT 1980). Para tanto utilizar-se-á de três técnicas para a determinação do tamanho de grão sendo elas as seguintes:

- Processo comparativo

Nesse processo, a determinação do tamanho de grão é feito por comparação direta da imagem do corpo de prova, observado com um certo aumento, com os padrões de referência (ABNT 1980).

Os padrões de referência são reproduções simplificadas de fotomicrografias, com um dado aumento, de corpos de prova metalográficos de materiais de grãos de tamanho e forma representativos dos casos mais freqüentemente encontrados em metalografia (ABNT 1980).

Os padrões de referência estão agrupados em seis séries de padrões de tamanho de grão, caracterizados pelo aspecto geral dos grãos. Cada série compreende oito padrões de referência, representativos de grãos de formatos semelhantes e tamanhos decrescentes de Mic 1 a Mic 8. Os padrões podem ser fornecidos isoladamente, impressos em material opaco ou transparente, ou podem ser agrupados em pranchas, que devem corresponder às diversas séries de padrões de tamanho de grão (ABNT 1980).

O aumento geralmente utilizado é o de 100 X, nesse caso o resultado obtido é diretamente o tamanho de grão. Alguns padrões são fornecidos para o aumento de 75 X, nos quais o resultado também é dado diretamente.

Quando se observa o material com aumentos diferentes do aumento padrão de referência utilizado, para se obter o tamanho de grão Mic do corpo de prova, é necessário adicionar-se algebricamente ao tamanho de grão do padrão um termo de correção Q, dado pela seguinte expressão:

$$Q = 6,64 \cdot \log \frac{M}{M_b}$$

onde

M – aumento utilizado na observação do corpo de prova;

$M_b$  – aumento referente ao padrão de referência (100 X ou 75X)

No caso de grãos extremamente pequenos consegue-se maior precisão observando o corpo de prova em aumento maiores: 250 X, 500X, 750 X, 1000X, essas medidas também devem ser corrigidas de acordo com a Tabela 9, dividindo os valores por 10.

Tabela 4.1 – Diâmetro médio real dos grãos do corpo de prova, que observados com o aumento indicado, mais se aproximam dos padrões de referência (ABNT 1980)

Aumento	Tamanho de micro grão ABNT							
	1	2	3	4	5	6	7	8
100 X	0,250	0,180	0,130	0,090	0,065	0,045	0,030	0,022
75 X	0,330	0,240	0,170	0,120	0,085	0,060	0,040	0,030
50 X	0,500	0,360	0,250	0,180	0,130	0,090	0,065	0,045
25 X	1,000	0,720	0,500	0,360	0,250	0,180	0,130	0,090

- Processo de interceptação ou de Heyn

A determinação do tamanho de grão pelo processo de interceptação é feita contando-se, sobre a imagem ampliada do corpo de prova (projetada sobre a tela de vidro fosco do microscópio, em fotomicrografia, etc.), o número de grãos interceptados por um ou mais segmentos de retas suficientemente longos para que se obtenha em cada segmento pelo menos 50 intersecções. Deve-se escolher o aumento adequado para que essa condição seja alcançada. Os grãos onde se encontram as extremidades dos segmentos são contados como meios grãos. O quociente do comprimento do seguimento em milímetros pelo número de interceptações dividido pelo aumento utilizado, exprime o comprimento médio da interceptação referente àquele segmento. Deve-se fazer a contagem em um mínimo de três campos para se assegurar uma média representativa (ABNT 1980).

- Processo planimérico ou de Jeffries

Nesse processo inscreve-se um círculo ou retângulo de área conhecida (usualmente 5000 mm<sup>2</sup>) em um dispositivo ou na tela de vidro fosco de microscópio. Deve-se escolher um aumento que forneça no mínimo 50 grãos no campo de contagem. A contagem dentro do campo deve ser feita quando a imagem estiver convenientemente

focalizada. A soma total de todos os grãos totalmente incluídos dentro da área conhecida mais a metade do número de grãos interceptados pelo contorno da figura geométrica escolhida dá o número total de grãos, contidos dentro da área, com o aumento utilizado. Multiplicando-se esse número pelo fator multiplicador de Jeffries (f), indicado na Tabela 4 da Norma NBR 6000 obtém-se o número de grãos por  $\text{mm}^2$ . Deve-se fazer a contagem em um mínimo de três campos para se assegurar uma média razoável.

#### 4.1.2. Sensitização de material ao forno à temperatura.

O material recebido foi submetido a uma seqüência de tratamentos térmicos, utilizando para tal uma seqüência de tempos a uma temperatura constante e em seguida resfriamento em água.

A temperatura utilizada foi de 675 °C de acordo com Lundin et al 1986 para os aços da família 304, ou seja, a temperatura em que o fenômeno ocorre mais rapidamente.

Através destes testes será possível levantar parâmetros de análise para uma futura comparação com os testes realizados com os processos de soldagem selecionados. Ter-se-á para tanto uma microestrutura característica para cada tempo de permanência em forno, além do levantamento dos parâmetros através da realização dos testes DL-EPR para cada tempo de permanência em forno além do material como recebido, o qual passará pela mesma análise.

#### 4.1.3. Análise microscópica após tratamento em forno.

Todos os corpos de prova submetidos à indução de sensitização em forno serão trabalhados e analisados em um microscópio ótico a fim de se documentar a microestrutura do material nos diversos intervalos de tempo a que foram submetidos em forno. Será realizada uma análise em aumentos entre 250X e 1000X para se verificar as diversas mudanças sofridas pela microestrutura com a indução em forno. Deseja-se também, realizar uma análise mais criteriosa quanto a essas microestruturas, confirmando-as através de uma análise por EDX.

#### 4.1.4. Análise quantitativa através de Teste EPR

Para os corpos de prova induzidos em forno, um levantamento das curvas DL-EPR será realizado, a fim de se conseguir os parâmetros  $I_r$  e  $I_a$ , parâmetros esses, quantificadores do nível de sensitização no material submetido ao teste DL-EPR.

Esse método EPR foi escolhido em função do menor tempo demandado par sua realização e preparação do experimento, além do mesmo não apresentar justaposição entre os níveis analisados na norma A262 (“step”, “dual” e “ditch”), como é observado na Figura [majidi], pelo fato de o mesmo não ser influenciado pelos “pittings” aleatórios da estrutura. Outro fator importante é a dissolução de inclusões não metálicas durante a varredura anódica.

Para cada amostra serão realizados dois levantamentos a fim de se confirmar os valores conseguidos par o material.

#### **4.2. Simulação de soldagem em programa específico**

Para previsão da zona sensitizada, lançou-se mão de um software para simular a extensão da zona sensitizada após um ciclo de soldagem aplicada a uma chapa de aço inoxidável austenítico.

Esse programa ainda está em fase de testes. Para a sua concepção foram levados em conta alguns fatores:

- Tradicionalmente, a determinação das faixas sensitizadas da ZAC tem sido feitas com base apenas na suposição de que a sensitização ocorre entre 850 °C e 500 °C. Não se considera então, os efeitos da temperatura de pico do ciclo térmico, o tamanho de grão na alta ZAC e da velocidade instantânea de resfriamento.
- Levou-se em conta somente o resultado publicado para materiais livres de tensões.
- Todos os corpos de prova eram não estabilizados (sem estabilizadores como Nb e Ti) e o teor de carbono variou de 0,016% até 0,082%.
- Os corpos de prova foram aquecidos a 1100°C resfriados em água. Depois foram aquecidos a 65°C/s a duas temperaturas de pico e resfriados a diferentes velocidades de resfriamento. Para todos os corpos de prova a velocidade de resfriamento era constante. Assim, o efeito do tamanho de grão na alta ZAC, bem como o da precipitação e dissolução de carboneto durante a fase de aquecimento, estão considerados no experimento de modo indireto.
- Depreende-se do item anterior, que este experimento não simula adequadamente o ciclo térmico de soldagem. Logo, foi criado um modelo para soldagem baseado nos resultados experimentais, mas este modelo terá que ser testado em laboratório e aplicados os devidos fatores de correção.
- Os experimentos foram realizados em apenas duas temperaturas de pico (1000°C e 800°C). Embora não se possa depreender daí a lei de variação da velocidade crítica

de resfriamento com a temperatura, pode-se supor, como primeira aproximação, a variação linear.

- Os ataques químicos realizados foram de dois tipos: (a) com ácido oxálico segundo a A262, prática A e (b) segundo a A262, prática E, modificada por Strauss, empregando três dias de exposição.

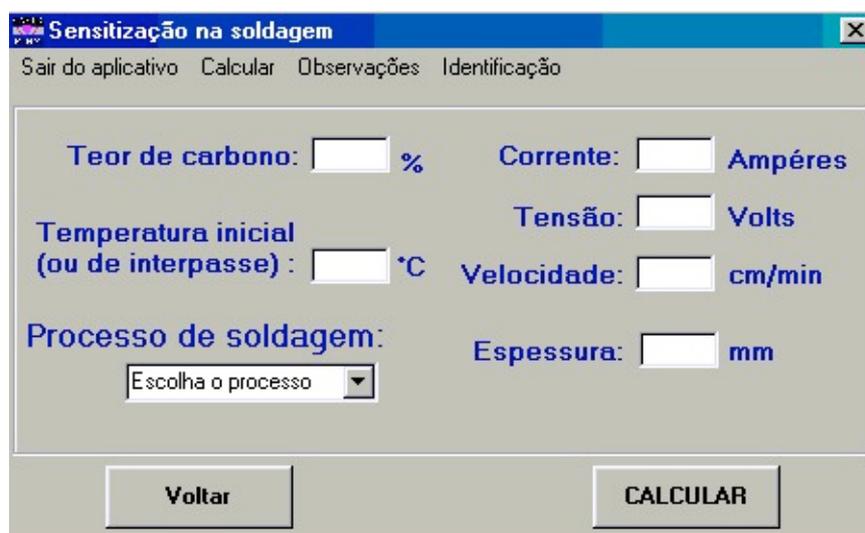


Figura 4.1 – Tela do programa sensitização.

Para cada processo de soldagem (SMAW, GTAW, GMAW) serão utilizadas três energias, com a soldagem de três materiais diferentes. Assim tem-se a soldagem de nove corpos de prova para cada processo. Assim sendo utilizar-se-á dos parâmetros previstos para a soldagem desses corpos de prova, para a previsão da extensão da zona sensitizada, nesses corpos de prova.

Através da Figura 4.1 pode-se verificar os parâmetros a serem fornecidos ao programa para a predição da extensão da zona sensitizada em cada corpo de prova. Em todos as soldagens ter-se-á a espessura constante da chapa a ser soldada, a qual será fixada em 3 mm. Os teores de carbono de cada chapa encontram-se na Tabela 12, juntamente com toda a composição química do material.

#### 4.3. Avaliação dos parâmetros de soldagem quanto a sensitização

Segundo Sedricks 1996, vários são os fatores que influenciam a sensitização durante a soldagem. Um desses efeitos seria o processo de soldagem utilizado. Para tanto busca-se estudar este efeito, variando o processo de soldagem para a avaliação do processo sobre extensão da zona sensitizada. Aliado a este estudo, busca-se o estudo da variação do nível de energia durante a soldagem. Para esse estudo será modificado o nível

de energia de soldagem em cada processo, conseguido através da variação da corrente, tensão e velocidade de soldagem.

No estudo serão analisados três processos de soldagem:

- SMAW (Shielding Metal Arc Welding)
- GTAW (Gas Tungsten Arc Welding)
- GMAW (Gas Metal Arc Welding)

Em ambas as soldagens, serão utilizados três níveis de energia, conseguidos através da variação dos parâmetros de soldagem.

Na Tabela 4.2 pode-se observar os níveis de energia a serem utilizados para a soldagem com o processo SMAW. Nesse processo utilizar-se-á as correntes máxima, mínima e média, sugeridas pelo fabricante do eletrodo. Nota-se também que a tensão e a velocidade de soldagem mantiveram-se constantes. Busca-se assim, atrelar a variação da energia apenas na corrente de soldagem, para se conseguir um melhor controle dessa energia. Será utilizado o eletrodo da classe AWS E308L, com diâmetro da alma de 4,0 mm, eletrodo esse indicado, segundo o fabricante, para soldagem em que se deseja evitar o fenômeno de sensitização. Tal eletrodo possui os seguintes teores básicos em sua composição: C < 0,03%, Cr – 19,5% e Ni – 10,5%.

Tabela 4.2 – Parâmetros para as soldagens com o processo SMAW.

<b>I (A)</b>	<b>U (V)</b>	<b>v<sub>s</sub> (cm/min)</b>	<b>E (kJ/mm)</b>
110	24	18	0,9
135	24	18	1,1
160	24	18	1,3

Todas as soldagem serão realizadas na posição plana, com o auxílio de um dispositivo para a automatização do processo (Figura 4.2), buscando-se a menor variação possível dos parâmetros aqui selecionados.

Na Tabela 4.3, observa-se os parâmetros a serem utilizados na soldagem GTAW. Procurou-se variar os parâmetros de acordo com os dados conseguidos pelo programa que prediz a extensão sensitizada de acordo com os parâmetros de soldagem. Nessa soldagem será utilizado um eletrodo de Tungstênio com adição de 2% de Tório, com seu diâmetro em 3,2 mm.

Nessa soldagem será utilizada uma unidade eletrônica de soldagem (INVERSAL 300) desenvolvida pelo Laboratório de soldagem da Universidade Federal de Santa Catarina (Figura 4.3). Para a automatização do processo será utilizado o posicionador

de tocha, também desenvolvido pela UFSC (Figura 4.3). Com esse conjunto é possível manter mais regular a energia de soldagem, através da regularidade dos parâmetros selecionados.

Tabela 4.3 – Parâmetros para as soldagens com o processo GTAW.

<b>I (A)</b>	<b>U (V)</b>	<b><math>v_s</math> (cm/min)</b>	<b>E (kJ/mm)</b>
100	20	14	0,8
130	24	20	1,0
130	23	15	1,2

Na Tabela 4.4 observa-se os parâmetros de soldagem para o processo GMAW, observando também que foram mantidas tanto a tensão quanto a velocidade de soldagem, para um melhor controle da energia de soldagem, além do controle da poça de fusão, já que o material a ser soldagem é de baixa espessura (3 mm).

Tabela 4.4 – Parâmetros para as soldagens com o processo GMAW.

<b>I (A)</b>	<b>U (V)</b>	<b><math>v_s</math> (cm/min)</b>	<b>E (kJ/mm)</b>
80	23	15	0,7
100	23	15	0,9
120	23	15	1,1

Nessa soldagem será utilizado um gás de proteção, específico para a soldagem de aços inoxidáveis austeníticos, com composições de Ar e O<sub>2</sub>, com composições não cedidas pelo fabricante.

A realização das soldagens para o processo GMAW, como no GTAW, será automatizada através da utilização da INVERSAL 300 e do posicionador de tocha (Figuras 4.3). Será utilizado o arame eletrodo da classe AWS ER307 com o diâmetro de 1,2 mm, comercialmente utilizado para a união de aços inoxidáveis das classes 2XX, 3XX e 4XX (Conarco 1988).

Após as soldagens, todos os corpos de prova serão submetidos a uma análise metalográfica para a verificação da presença ou não de região sensitizado em regiões adjacentes ao cordão de solda. Para isso será utilizada o procedimento A 262-94 utilizando a pratica A, o qual utiliza o ácido oxálico para o ataque da superfície do material e revelação de sua estrutura, juntamente com os carbonetos precipitados ao longo dos contornos de grãos.



Figura 4.2 – Sistema automáticos de soldagem para pesquisa com eletrodos revestidos

Serão retirados do corpo de prova soldado duas amostras para cada energia, conforme esquema mostrado na Figura 4.4. Essas amostras serão embutidas em resina de maior resistência química (à base dialiftalato com fibra de vidro), afim de não haver contaminação da superfície atacada, pela mesma. Todas as amostras passarão por uma seqüência de lixamento primário a qual consta de uma série de granulação, indo da lixa 100 até a lixa 600. Em seguida todas as amostras serão submetidas a um polimento, com a utilização de pasta de diamante nas granulações de 3  $\mu\text{m}$ , 1 $\mu\text{m}$  e 0,25 $\mu\text{m}$ . Em seguida é feito o procedimento da norma A262-94 prática A.

Essas amostras serão submetidas à análise microscópica, a qual possibilitará a medição da zona sensitizada a partir da zona fundida. O microscópio ótico Jenaplan – Zeiss, o qual será utilizado para essa análise, possui um sistema de coordenadas que possibilita, através de um vernier, a medição dessa extensão, em duas direções. Para essa medição será utilizado um aumento de 500X, o qual possibilita a identificação dos carbonetos de cromo precipitados ao logo dos contornos de grão.



Figura 4.3 – Fonte INVERSAL 450.

Após a análise e medição dessas zonas no microscópio ótico, as mesmas amostras serão submetidas a uma análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV) para uma melhor identificação das fases presentes.

Após a análise metalográfica, as amostras serão submetidas ao teste eletroquímico Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (EPR), utilizando-se da técnica Doble Loop, como mencionado por Sedricks 1996 e Majidi et al 1986.

Para a análise EPR, utilizar-se-á uma metodologia semelhante à técnica da perfilagem descrita por Lundin et al 1986. Nessa metodologia, a chapa soldada será seccionada perpendicularmente ao cordão de solda e dessas seções serão retirados os corpos de prova para a análise de varredura pelo EPR. Os corpos de prova para a análise metalográfica também serão retiradas nessa direção, para que a análise seja realizada no sentido axial do cordão de solda. Através da Figura 4.4 pode-se observar a metodologia de retirada das amostras para a análise através do teste EPR.

Como a análise é feita através da leitura dos sinais apenas da área que está em contato com a solução, buscar-se-á disponibilizar áreas em que se possa fazer um incremento de 1 em 1 milímetro, par que se tenha uma leitura mais real possível da zona que possa estar sensibilizada.

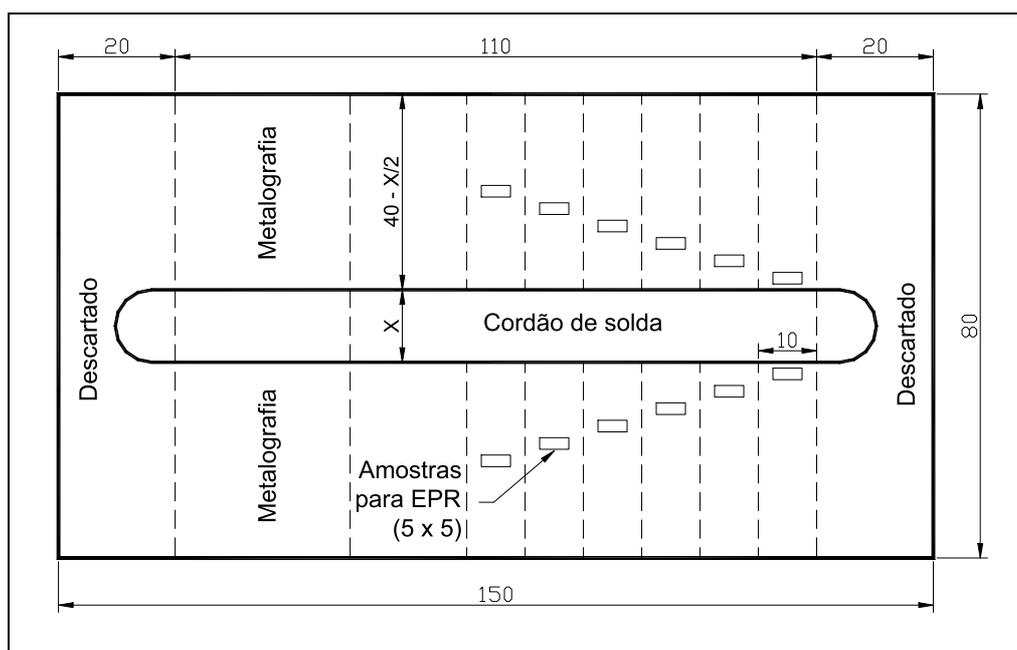


Figura 4.4 – Esquema de retirada das amostras do corpo de prova soldado.

Para tanto, tentar-se-á de fazer a retirada das amostras de uma extremidade em relação a outra, para que assim, possamos ter uma seqüência de área de 1 até próximo a 24 mm, com incrementos de 1 mm nas regiões mais susceptíveis segundo os dados gerados pelo programa.

Com esses dados de sensitização será levantada uma curva de  $I_r/I_a$  pela distância, a partir da zona fundida e verificar em que região estará o pico de sensitização (ponto em que ocorre o valor máximo de  $I_r/I_a$ ).

Os dados medidos, em seguida, serão comparados com os dados obtidos da análise microscópica e também com os resultados obtidos do programa e verificar a correlação existente entre essas três técnicas.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Caracterização do material

O material recebido foi submetido a uma bateria de testes e análises, dentre os quais salienta-se a análise química, os ensaios mecânicos e os microestruturais.

#### 5.1.1. Análise química e física do material

O material recebido foi analisado, para a verificação de sua composição sendo o resultado apresentado na Tabela 5.1. Segundo a literatura (Padilha 1994, Honeycombe 1995, Sedricks 1996 e Handbook of Stainless Steel 1977), observa-se que a composição química básica do metal de base encontra-se dentro dos limites padrões.

Tabela 5.1 – Composição química dos aços recebidos

Elementos	Composição (%)		
	304	304L	316L
C	0,042	0,019	0,020
Mn	1,398	1,388	1,389
Si	0,510	0,440	0,460
P	0,031	0,034	0,029
S	0,005	0,002	0,003
Cr	18,110	18,010	16,820
Ni	8,080	8,340	10,060
Mo	0,165	0,158	2,033
Al	0,0027	0,0058	0,0029
Cu	0,1354	0,1620	0,0970
Co	0,068	0,105	0,054
V	0,030	0,029	0,038
Nb	0,017	0,015	0,015
Pb	0,0011	0,0018	0,0013
B	0,0004	0,0005	0,0013
Ti	0,0053	0,0065	0,0070
Sn	0,0061	0,0066	0,0043
W	0,02	0,03	0,030

Também foi medido o nitrogênio o qual se apresentou da seguinte forma:

- 329 ppm para o aço AISI 304
- 452 ppm para o aço AISI 304L
- 285 ppm para o aço AISI 316L

O material também foi submetido a um seqüência de ensaios mecânicos dos quais constam:

- Ensaio de tração
- Ensaio de dureza

A Tabela 5.2 apresenta os resultados para os ensaios mecânicos aplicados aos aços estudados. Observa-se que ambos os aços estão dentro do padrão segundo a norma ABNT NBR 5601 (Villares)

Tabela 5.2 – Ensaios Físicos dos aços recebidos

Ensaio	Aços		
	304	304L	316L
Alongamento (%)	56	52	56
Dureza (HB)	79	77	80
Lim. Escoamento	279	288	298
Lim. Resistência	733	651	560

### 5.1.2. Análise metalográfica

Os corpos de prova foram submetidos a ambos os procedimentos, mencionados nas três técnicas de se mensurar o tamanho de grão de uma liga. Pela Tabela 5.3 pode-se verificar os resultados obtidos para cada processo utilizado.

Tabela 5.3 – Técnicas de medição do tamanho de grão.

Técnica	Aços		
	304	304L	316L
Processo comparativo	8	7	8
Processo de interceptação			
Processo planimétrico			

Em trabalhos anteriores verificou-se a influência do tamanho de grão sobre o fenômeno da sensitização (Murr et al 1997, Trillo et al 1995). Sabe-se que esse fenômeno ocorre por difusão, assim sendo, constata-se a influência das fronteiras de maior energia, no caso os contornos de grão. Logo, quanto maior for a densidade de contornos de grão, maior a facilidade de difusão tanto do cromo como do carbono para as fronteiras do grão. No entanto fica-se claro também a atuação de recuperação dessa região (Murr et al 1997, Trillo et al 1995). Tal fato é de suma importância, pois através da análise da estrutura do material, pode-se verificar a possibilidade, no caso dos aços inoxidáveis austeníticos, a recuperação de regiões sensitizadas através da aplicação de energias localizadas a um menor intervalo de tempo, como é requerido para ligas com tamanho de grão acima de 40  $\mu\text{m}$  como foi mencionado por Trillo et al 1995. Observa-se ainda, que esse efeito se dá também em função da energia utilizada, verificando-se que para energias mais elevadas esse efeito de recuperação é mais rápido (Trillo et al 1995).

Em soldagens em campo, em peças onde a solubilização dos carbonetos gerada fica impossibilitada, essa técnica poderia vir a minimizar a concentração de carbonetos nos contornos de grão e com isso proporcionar uma repassivação parcial das

regiões empobrecidas em cromo em função da migração do mesmo, como carboneto, para os contornos de grão. Com isso, a previsão do tamanho de grão, além do estado de formação do material será de suma importância, não só para a prevenção de regiões sensitizadas, como também para a recuperação de regiões empobrecidas em cromo pela sensitização.

Pelas Figuras 5.1, 3.2 e 5.3 pode-se observar o material como recebido.

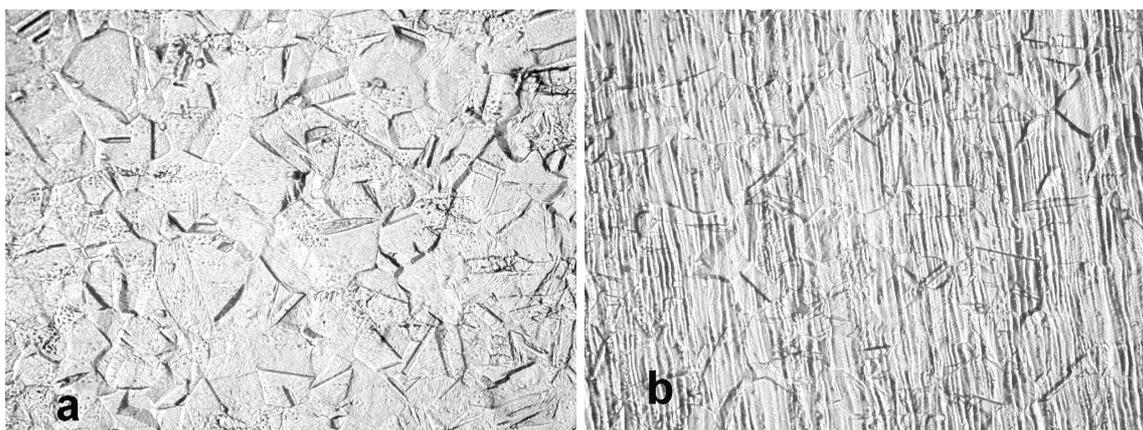


Figura 5.1 – Microtrutura do aço AISI 304 como recebido. a) sentido perpendicular ao sentido de laminação. b) entido da laminação.(Aumento 500X)

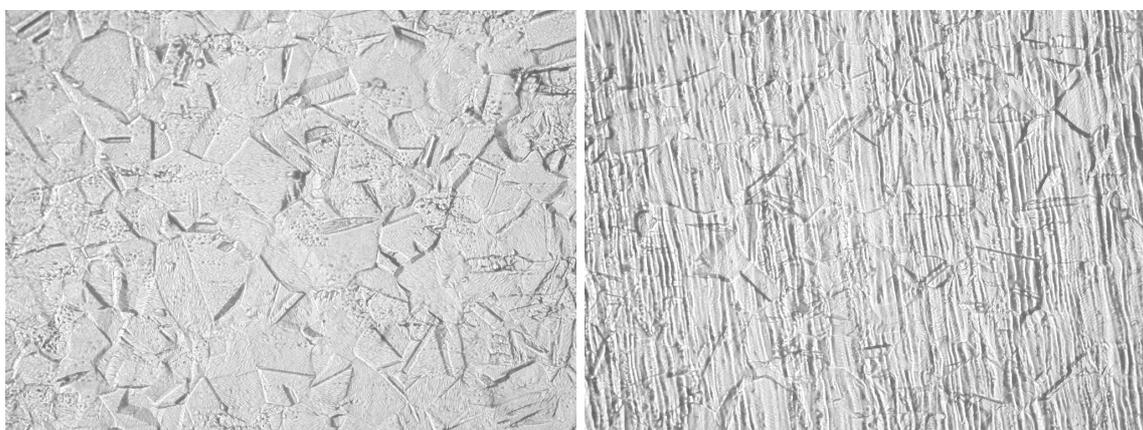


Figura 5.2 – Microtrutura do aço AISI 304L como recebido. a) sentido perpendicular ao sentido de laminação. b) entido da laminação.(Aumento 500X)

Através dessas figuras observa-se que a estrutura do material está ausente de carbonetos, mostrando, segundo a norma ASTM A262, uma estrutura “step”.



Figura 5.3 – Aço AISI 316L como recebido (aumento de 1000X)

### 5.1.3. Análise através de EPR

Todo o material como recebido foi submetido a uma análise de EPR para se estabelecer um parâmetro nos resultados das análises consecutivas. Segundo Majidi et al 1986, para um material da classe AISI 304 com tamanho de grão ASTM de aproximadamente 3,5, os valores estão definidos da seguinte forma:

Tabela 5.4 – Critério de avaliação para os aços AISI 304 e 304L nos teste de Reativação (Majidi et al 1986).

Teste oxálico	Valores equivalentes em EPR
	DL-EPR ( $I_r/I_a$ )
Step	$\leq 0,001$
Dual	0,001 a 0,05
Ditch	$> 0,05$

O material recebido, como se pode verificar na Tabela 5.3, possui tamanho de grão ASTM em torno de 7 e 8, o que poderá afetar os valores dos parâmetros do DL-EPR encontrados.

As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 os gráficos resultantes do método empregado. Observa-se nessas Figuras os dois picos de corrente, os quais faz-se a leitura do nível de sensibilização em um aço contendo precipitação de carbonetos. Observa-se ainda através desses gráficos que existe uma certa similaridade entre o gráfico da Figura 5.4 e 5.5 os quais representam a curva de polarização potenciocinética para o aço AISI 304 e AISI 304L respectivamente, sem que estejam submetidos a qualquer ciclo térmico.

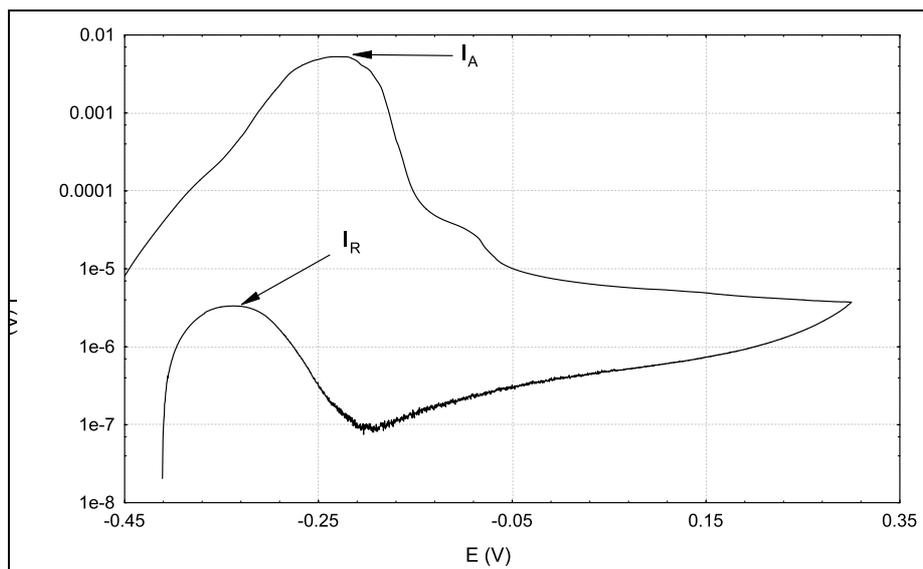


Figura 5.4 – Teste DL-EPR para o aço 304 não submetido a sensitização em forno.

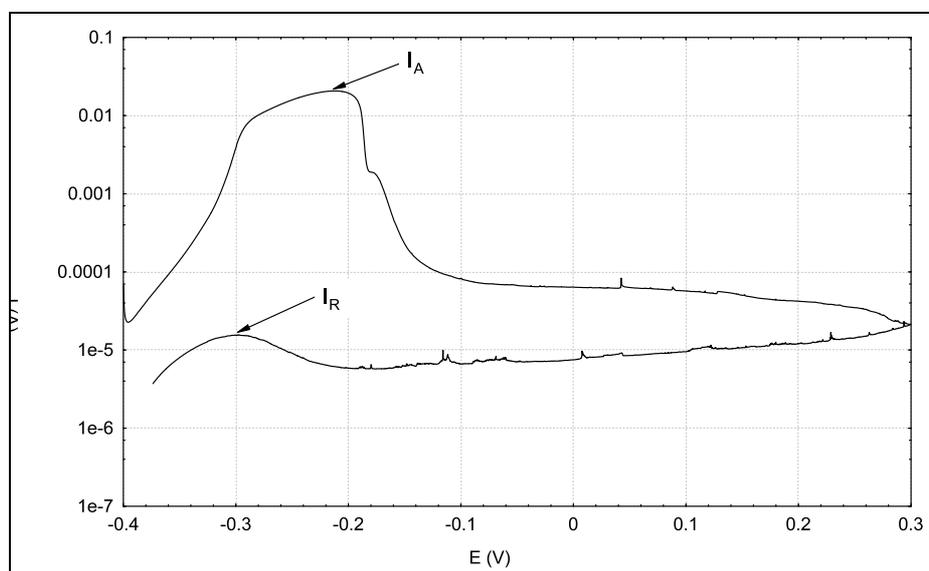


Figura 5.5 – Teste DL-EPR para o aço 304L não submetido a sensitização em forno.

Observa-se que o nível de corrente é similar de um em relação ao outro. Nos aços AISI 304 e 304L observa-se que o primeiro pico de corrente está dentro da casa de  $10^{-2}$  enquanto para o segundo pico de corrente (ciclo de polarização reversa) os níveis também estão próxima entre  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$ . Fazendo a relação  $I_R/I_A$  verifica-se que os níveis são em próximos (Tabela 5.6)  $6 \cdot 10^{-4}$  e  $7 \cdot 10^{-4}$  para os aços AISI 304 e 304L respectivamente.

Já na Figura 5.6 (ensaio com o aço AISI 316L) verifica-se que esses intervalos de corrente variam. O primeiro pico de corrente acontece em  $10^{-3}$ , enquanto o segundo pico de corrente ocorre entre  $10^{-6}$  e  $10^{-7}$ . Observa-se que a razão entre  $I_R$  e  $I_A$  é de  $4 \cdot 10^{-4}$ , tendo uma variação de quase duas vezes os valores obtidos com os aços da família 304.

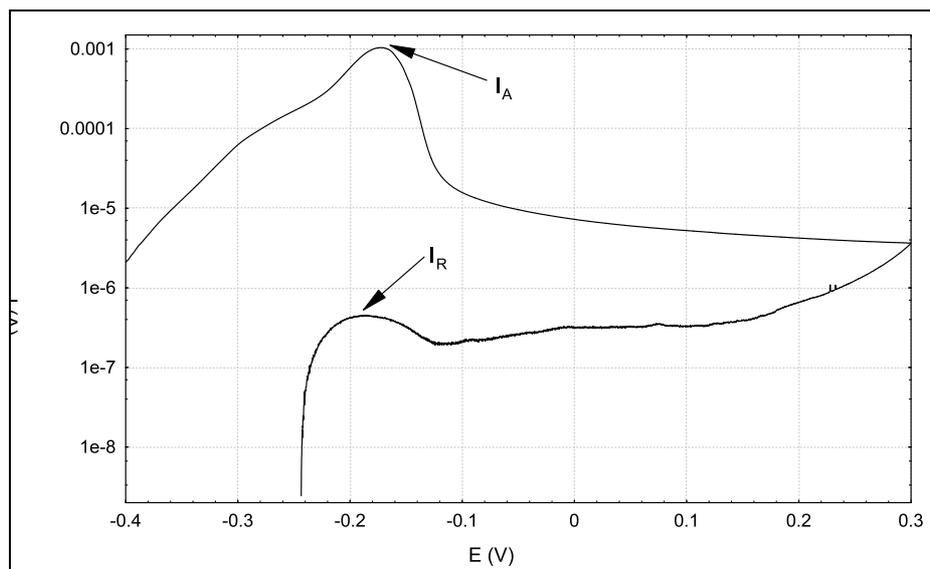


Figura 5.6 – Teste DL-EPR para o aço 316L não submetido a sensitizer em forno

Observa-se ainda pela Tabela 5.6 que todos os valores estão abaixo dos valores encontrados na literatura (valores para a família 304). Na literatura verifica-se que para o aço livre de carbonetos o valor da razão  $I_R/I_A$  encontra-se abaixo de  $10^{-3}$ . Embora não se tenha encontrado referências para o aço AISI 316L verifica-se que o mesmo teve um valor bem abaixo dos valores encontrados para os aços da família 304.

Tabela 5.5 – Resultado da técnica DL-EPR para o material como recebido.

Material	Resultado Obtido	Literatura
304	0,000629	< 0,001
304L	0,000749	< 0,001
316L	0,000432	Não disponível

Ainda para a caracterização dos aços recebidos foi utilizada a indução da sensitizer em forno, a fim de se conseguir parâmetros que possam ser comparados com os encontrados na zona termicamente afetada nas soldagens realizadas.

O material recebido (AISI 304, AISI 304L e AISI 316L) foi submetido a uma seqüência de tratamentos em forno para uma indução à sensitizer em diversos tempos de atuação a 675 °C. Utilizaram-se os seguintes tempos: 0,07h; 0,17h; 1,0h; 10,0h; 20,0h; 50,0h e 70,0h. Depois de cada tempo desses, a amostra foi resfriada em água. Para cada aço estudado foi realizada essa mesma seqüência. Dessas amostras sensitizer em forno foram retiradas amostras para se fazer um levantamento da microestrutura em microscópio e outras duas amostras para a análise através do teste DL-EPR.

Nas Figuras 5.7 à 5.12 tem-se os diagramas da razão  $I_R/I_A$  pelo tempo de exposição em forno à temperatura de 675 °C e também as fotografias dos picos de sensitização mostrados nos gráficos.

Na Figura 5.7 observa-se o comportamento do aço AISI 304 através do tempo de exposição à temperatura de 675 °C. Verifica-se nessa Figura que o pico de sensitização é atingido ao tempo de 50 h. Na Figura 5.8 é possível observar a microestrutura desse aço, verificando-se a completa sensitização, segundo a norma ASTM A262, mostrando uma estrutura em que o grão austenítico é totalmente circundado pelos carbonetos.

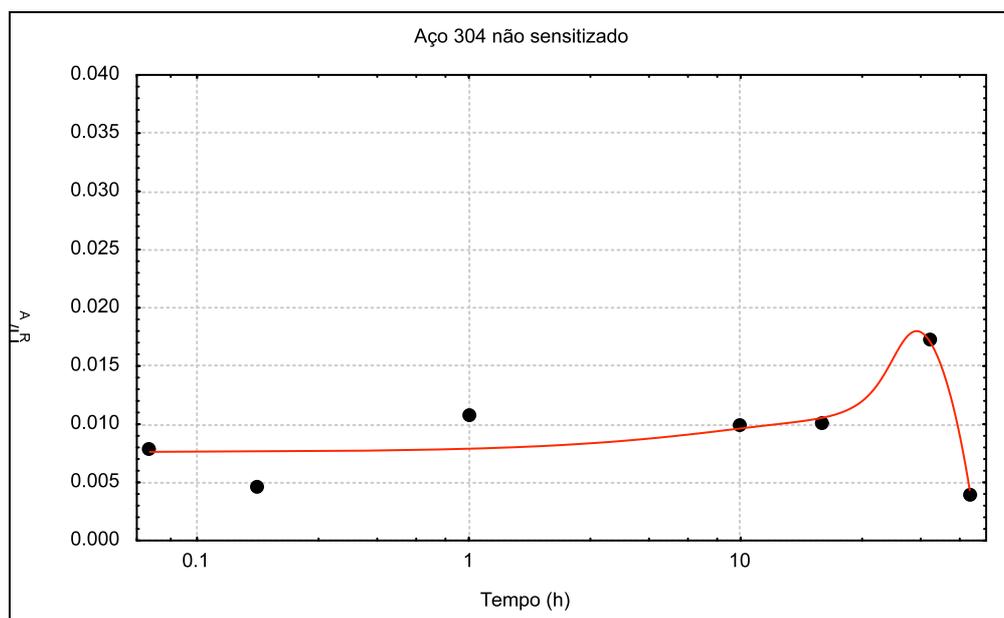


Figura 5.7 – Relação entre o tempo de exposição à temperatura de 675 °C e a relação  $I_R/I_A$  para o aço AISI 304.

Na Figura 5.9 pode-se verificar o mesmo diagrama para o aço AISI 304L. Verifica-se para esse diagrama que o tempo de sensitização máxima ocorre a 20h, diferindo-se do aço AISI 304. Tal fato poderá estar ligado ao teor de carbono. É possível que o carbono das vizinhanças, há esse tempo, já tenha sido todo consumido na produção dos carbonetos migrados aos contornos de grão. Assim o tempo que se passasse a essa temperatura só faria com que o cromo do interior do grão venha a se difundir novamente para os contornos e venha a formar novamente uma camada passivadora, diminuindo a sensitização.

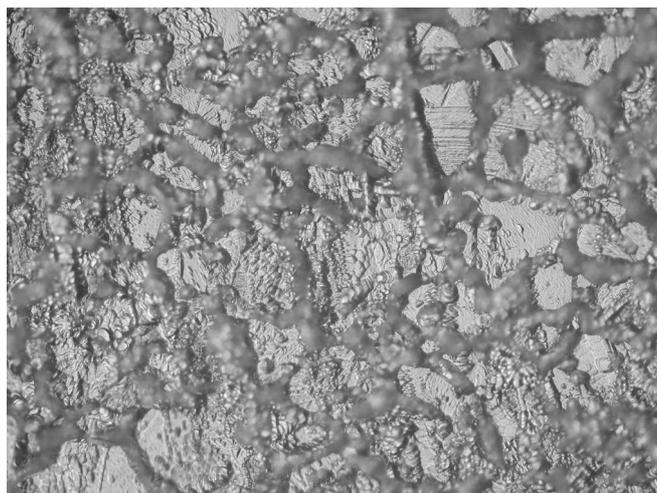


Figura 5.8 – Fotografia do aço AISI 304 submetido a sensitizerização em forno por 50h à 675 °C (500X).

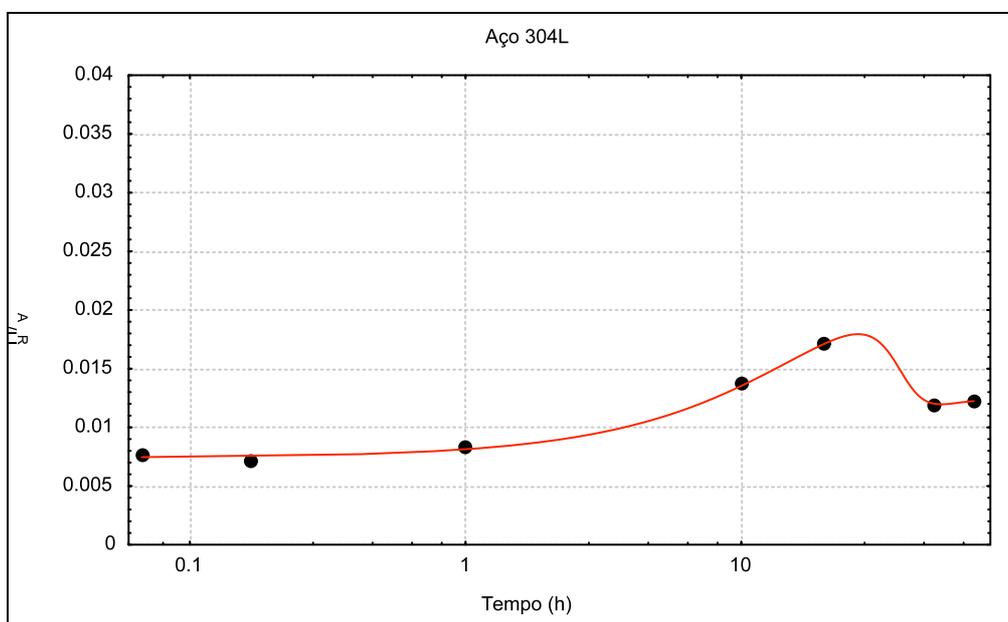


Figura 5.9 – Relação entre o tempo de exposição à temperatura de 675 °C e a relação  $I_R/I_A$  para o aço AISI 304L.

Observa-se que para todos os aços o comportamento é o mesmo. Acontece o pico de sensitizerização e após algum tempo o valor da razão  $I_R/I_A$  é diminuído. Na Figura 5.11 (aço AISI 316L) o comportamento é o mesmo, atentando-se ao fato do pico ocorrer próximo às 20h, similar ao ocorrido no aço AISI 304L. Aponta-se esse comportamento ao teor de carbono, o qual é similar para os aços AISI 304L e 316L (0,019%C e 0,020%C respectivamente para os dois aços). As Figuras 5.10 e 5.12 apresentam a microestrutura para esses picos de sensitizerização.



Figura 5.10 – Fotografia do aço AISI 304L submetido a sensitização em forno por 20h à 675 °C (500X).

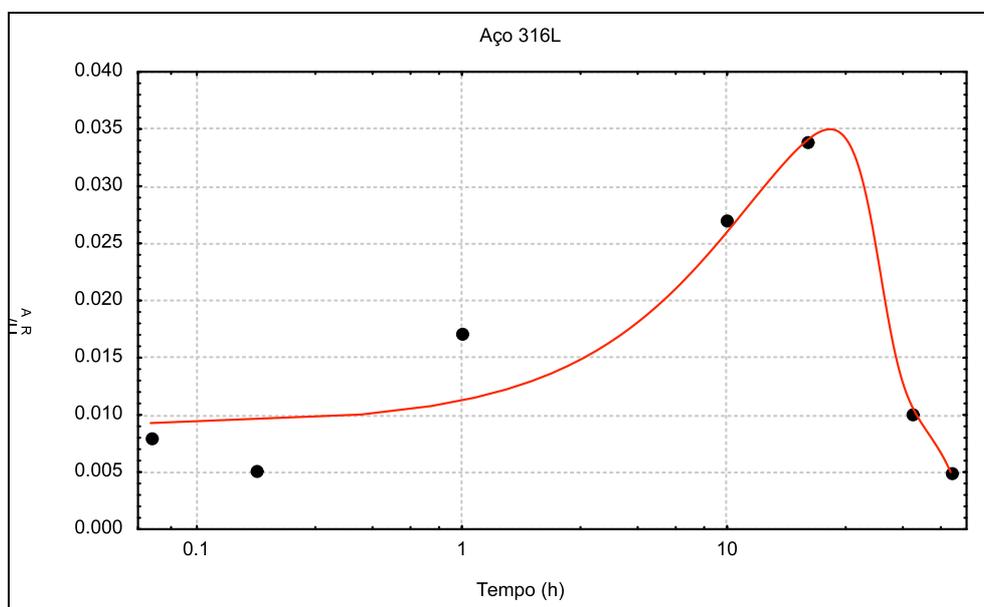


Figura 5.11 - Relação entre o tempo de exposição à temperatura de 675 °C e a relação IR/la para o aço AISI 316L.

Figura 5.12 - Fotografia da região para cada ponto do gráfico na Figura 5.8 do aço AISI 316L

## 5.2. Resultado da simulação pelo programa

Os resultados pela simulação no programa SENSITIZAÇÃO estão mostrados nas Tabelas 5.7 a 5.15. Observa-se a análise da soldagem com os parâmetros a que foram

submetidos os processos. Os corpos de prova foram submetidos a energias de 0,8 a 1,2 kJ/mm, dependendo do processo (SMAW, GTAW e GMAW).

Para o processo SMAW, o critério foi o nível de decorrente fornecida pelo fabricante. Outro fator que pesou foi a espessura da chapa, pois como a espessura fina (3,0 mm), para níveis elevados de corrente e níveis baixos de velocidade de soldagem, (acima de 120 A e velocidades de soldagem abaixo de 150 mm/min) existiu a possibilidade de furar a chapa. Nas Tabelas 5.7, 5.8 e 5.9 são apresentados os parâmetros utilizados, com os respectivos resultados obtidos pelo programa para a soldagem com esse processo.

Tabela 5.6 – Resultados da simulação para o aço AISI 304 na soldagem com SMAW.

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	$i_{ex}$	$f_{ex}$	Extensão
90,0	26,0	150,0	0,9	7,4	9,9	2,5
109,0	31,0	190,0	1,1	8,3	11,3	3,0
109,0	32,0	170,0	1,2	9,1	13,0	3,9

Tabela 5.7 - Resultados da simulação para o aço AISI 304L na soldagem com SMAW.

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	$i_{ex}$	$f_{ex}$	Extensão
89,0	26,0	150,0	0,9	-	-	-
109,0	30,0	190,0	1,0	13,7	14,6	0,9
109,0	30,0	170,0	1,2	15,5	16,7	1,2

Tabela 5.8 - Resultados da simulação para o aço AISI 316L na soldagem com SMAW.

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	$i_{ex}$	$f_{ex}$	Extensão
89,0	26,0	150,0	0,9	-	-	-
109,0	31,0	190,0	1,1	13,9	14,8	0,9
109,0	30,0	170,0	1,2	14,8	16,0	1,2

Através dos parâmetros utilizados durante a soldagem o programa consegue traçar um perfil do que venha a ser a região submetida ao ciclo térmico e conseqüentemente à precipitação de carbonetos em função das temperaturas conseguidas com a energia gerada por esses parâmetros. Através dos dados acima apresentados verifica-se que, com o aumento da energia, aumenta-se o valor da extensão sensitizada. Isso já era de se esperar, quanto maior a energia utilizada, maior a temperatura atingida e maior a velocidade da cinética de reação no fenômeno da precipitação de carbonetos. Com isso, quanto maior a energia de soldagem utilizada, maior a extensão sensitizada e uma quantidade maior de carbonetos irão precipitar a uma maior velocidade. Verificou-se pelos resultados das Tabelas acima que para 0,9 kJ/mm tem-se 2,5 mm de extensão e para 1,1 kJ/mm tem-se 3,0 mm de extensão, o que nos dá uma diferença de 0,5 mm. Já a diferença entre as energias 1,1 kJ/mm e 1,2 kJ/mm (3,9 mm de extensão) foi de 0,9 mm, verificando-se que quanto maior for a energia, maior será essa extensão de precipitação de carbonetos.

Na soldagem com GTAW, um pequeno desgaste no eletrodo, não percebido momentaneamente causou uma pequena variação nos valores de tensão esperados, com isso teve-se valores de energia muito próximos uns dos outros, com variação máxima de apenas 0,1 kJ/mm para a soldagem com esse processo. Mesmo com essa pequena variação observa-se o mesmo efeito que no processo SMAW, no caso a variação de energia no nível de 0,9 kJ/mm para 1,1 kJ/mm acarretou em 0,5 mm na variação da extensão sensitizada, o mesmo valor observado no processo SMAW. No entanto verifica-se que para os mesmos níveis de energia, o valor da extensão sensitizada de um processo e de outro se diferencia muito. Enquanto para o processo SMAW tem-se um valor de 3,0 mm de extensão sensitizada (Tabela 5.7), para o processo GTAW este valor é de apenas 1,7 mm (Tabela 5.10).

Tabela 5.9 – Resultados para o aço AISI 304 na soldagem GTAW

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	$i_{ex}$	$f_{ex}$	Extensão
128	23	200	0,8	5,5	6,8	1,3
108	21	150	0,9	5,4	6,6	1,2
129	21	150	1,1	6,4	8,1	1,7

Observando as Tabelas 5.11 e 5.12 verifica-se que o programa não apresentou nenhum indicio de sensitização nas energias utilizadas, mostrando que o teor de carbono é um muito influente no processo.

Tabela 5.10 – Resultados para o aço 304L na soldagem GTAW

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	$i_{ex}$	$f_{ex}$	Extensão
129	24	200	0,8	-	-	-
108	21	150	0,9	-	-	-
129	21	150	1,1	-	-	-

Tabela 5.11 – Resultados para o aço 316L na soldagem GTAW

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	$i_{ex}$	$f_{ex}$	Extensão
129	23	200	0,8	-	-	-
108	20	150	0,9	-	-	-
129	20	150	1,0	-	-	-

Se observarmos a Tabela 5.1, veremos que os teores de carbono para os aços 304L e 316L estão muito próximos (0,019% e 0,020%, respectivamente). Com isso é de se esperar que ambos os aços se comportem da mesma forma, segundo a análise do programa. Observando ainda as Tabelas 5.8 e 5.9, verifica-se que os valores da extensão sensitizada são similares, no entanto o início e final da zona sensitizada se diferem em alguns décimos de milímetros, devido a diferença na quantidade de carbono, o qual apresenta uma variação de 0,001% no aço 304L em relação ao aço 316L (Tabela 5.1).

Observa-se ainda que quanto maior o teor de carbono, mais próximo da linha de fusão está a zona sensitizada (Tabelas 5.7 a 5.9). O mesmo ocorre na variação da energia de soldagem.

Pelas Tabelas 5.12, 5.13 e 5.14 pode-se observar os resultados para a simulação com a soldagem GMAW, verificando que para os mesmos parâmetros utilizados na soldagem com o processo GTAW os valores aproximam-se bastante dos conseguidos com a soldagem SMAW. Comparando as Tabelas 5.6 e 5.12 verificaremos que para os mesmos níveis de energia as extensões estão bem próximas muito embora para soldagem SMAW esse valor seja maior.

Tabela 5.12 – Resultados para o aço 304 na soldagem GMAW

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	$i_{ex}$	$f_{ex}$	Extensão
83	23	150	0,8	6,0	7,6	1,6
103	23	150	0,9	7,0	9,2	2,2
120	23	150	1,1	7,8	10,7	2,9

Nas Tabelas 5.13 e 5.14 observa-se que não ocorreu faixa de sensitização, a não ser pela ultima soldagem com o aço AISI 316L para a energia de 1,2 kJ/mm o qual apresentou uma extensão de 0,9 mm. Tal fato está ligado aos baixos teores de carbono a que esses aços apresentam.

Tabela 5.13 – Resultados para o aço 304L na soldagem GMAW

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	$i_{ex}$	$f_{ex}$	Extensão
85	23	150	0,8	-	-	-
104	23	150	0,9	-	-	-
122	23	150	1,1	-	-	-

Tabela 5.14 – Resultados para o aço 316L na soldagem GMAW

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	$i_{ex}$	$f_{ex}$	Extensão
83	23	150	0,8	-	-	-
104	23	150	0,9	-	-	-
121	23	150	1,1	13,3	14,2	0,9

Observando as Figuras 5.13, 5.14 e 5.15 observa-se mais nitidamente a relação entre o teor de carbono, a energia e o processo de soldagem sobre a extensão sensitizada. Através de diversos dados gerados pelo programa, foi feito um levantamento estatístico utilizando a ferramenta ANOVA (análise de variâncias) e constata-se que o fator mais influente, no caso da análise do programa é o teor de carbono, no caso dos outros fatores estudados, verificou-se que estatisticamente, o processo não tem grandes influências sobre a extensão da zona sensitizada. Verificou-se ainda que a energia de soldagem terá influência dependendo do teor de carbono contido no metal a ser soldado.

Logo, quanto maior o teor de carbono, maior a influência da energia de soldagem e também do processo.

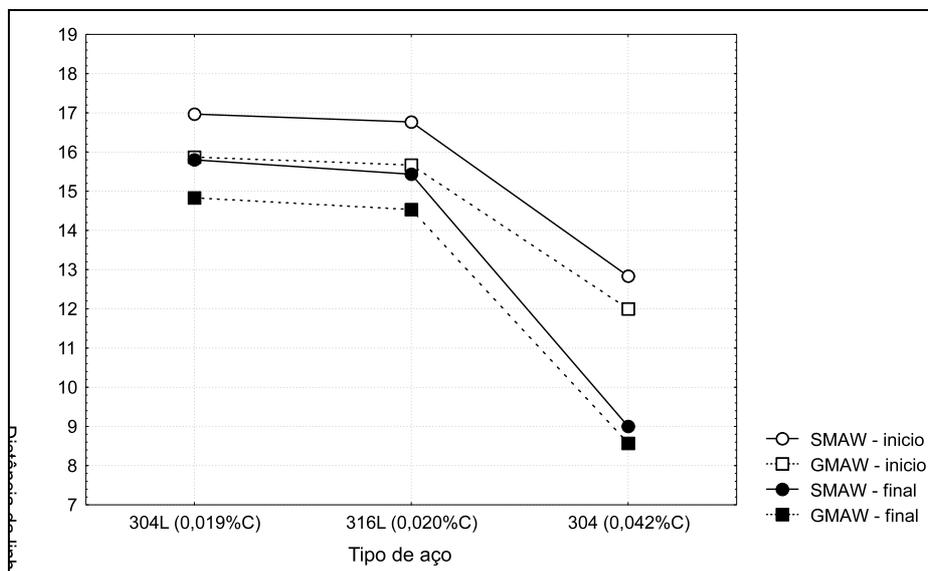


Figura 5.13 – Relação entre o tipo de aço (teor de carbono) e a extensão sensitizada.

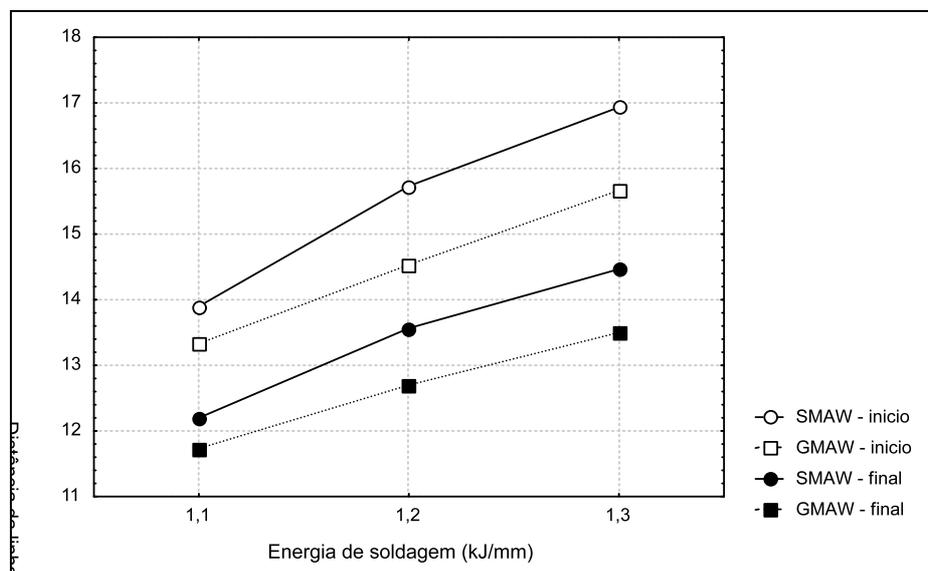


Figura 5.14 – Relação entre o processo, a energia de soldagem e a extensão sensitizada.

Na Figura 5.13 a extensão sensitizada se dá pela intervalo entre as curvas de início e final, as quais representam os pontos de início de precipitação em relação à linha de fusão. Nessa Figura observa-se que para o aço AISI 304 (0,042% C) essa extensão é bem maior que para os aços AISI 304L e 316L. Verifica-se que para esses aços as curvas permanecem quase que paralelas, não havendo assim variação dessa extensão, mostrando

assim que o carbono, no programa, é quem define o valor dessa extensão sensitizada. Observa-se ainda que tanto o ponto de início como o ponto final de precipitação para ambos os processos analisados estão, para esses aços, aproximadamente na horizontal, indicando que não houve influência de outro fator.

Analisando a Figura 5.14 ter-se-á a relação entre o processo de soldagem, a energia de soldagem e a extensão sensitizada. Nessa Figura observa-se que houve uma certa variação nos pontos de início e final da precipitação de um processo em relação ao outro. Observa-se que para o processo SMAW existe a tendência da extensão sensitizada ser mais distante da linha de fusão que no processo GMAW, no entanto observa-se que o valor da extensão sensitizada é similar para ambas as energias de soldagem.

Na Figura 5.15 observa-se a relação entre o tipo de aço e energia de soldagem utilizada. Verifica-se que a variação do aço exerce um grande efeito sobre a extensão sensitizada além de ser determinante no início e final dessa extensão com relação à linha de fusão. Observa-se que para o aço AISI 304 (com maior teor de carbono) esse início acontece em uma ordem de 6 mm antes que os demais aços (com menor teor de carbono). O mesmo acontece para o final da zona de precipitação.

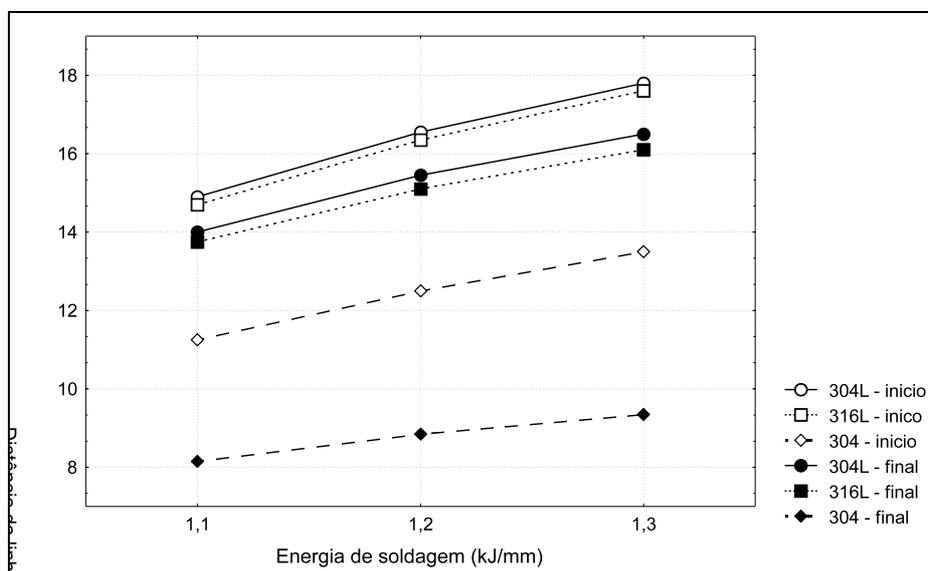


Figura 5.15 – Relação entre o tipo de aço, a energia de soldagem e a extensão sensitizada.

Observa-se ainda, a incidência de faixas muito discretas nessa análise. Em outros tipos de análise, esse campo de certeza é muito falho, principalmente na análise microscópica, visto que, a diferenciação de regiões não é tão discreta como se apresenta na análise pelo programa.

### 5.3. Resultados Experimentais

#### 5.3.1. Análise microscópica

Para cada aço soldado foram retiradas duas amostras segundo a Figura 4.4 a qual indica a metodologia de retirada dos corpos de prova para a análise. Os corpos de prova para análise microscópica foram retirados de ambos os lados do cordão de solda, levando-se em conta que haja simetria na distribuição do fluxo de calor. Com isso a região atacada pela sensitização teria a mesma dimensão em ambos os lados adjacentes ao cordão de solda.

As amostras soldadas foram submetidas a um polimento a fim de ser revelado a microestrutura para a medição da extensão sensitizada. Tais amostras passaram por uma bateria de lixas indo da granulação 100 à granulação 600. Em seguida foram submetidas a uma seqüência de polimento com pasta de diamantes de 6 $\mu$ m, 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m.

Segundo a norma ASTM 1994 prática A, existem três padrões para a análise de um aço inoxidável austenítico em relação à precipitação de carbonetos (sensitização). Na soldagem tem-se uma fonte de energia pontual a qual movimenta-se linearmente. Em função disso os fenômenos metalúrgicos gerados pelos ciclos térmicos na soldagem ocorrem em um período de tempo muito curto. No caso da sensitização, a região que sofrerá com esse fenômeno localiza-se na adjacência do cordão de solda, distante do mesmo o equivalente à região em que a cinética de precipitação é ativada pelo nível de energia atingido a temperaturas na faixa de 450 °C a 900 °C. Assim, dependendo do nível de energia aplicada ao processo e também da composição química da liga a ser soldada, tem-se uma região mais próxima ou mais distante da zona fundida, a qual poderá estar sendo afetada com uma maior ou menor intensidade, dependendo da intensidade de energia a que o material seja submetido durante a soldagem. É bem possível que na soldagem a estrutura tipo “ditch” não seja atingida, pois, como mencionado anteriormente, na soldagem os tempos para ocorrerem os processos metalúrgicos são muito pequenos.

Acredita-se que a estrutura mais propícia a se formar durante a soldagem seja a tipo “dual” a qual tem carbonetos esparsos ao longo dos contornos de grão sem, contudo, circundá-los completamente. Em função dos tempos muito curtos dos fenômenos metalúrgicos na soldagem a cinética de precipitação atua por um tempo também muito curto, não havendo possibilidade de uma densidade maior de precipitação de carbonetos, já que o fenômeno é dominado pela difusão, amarrando assim esse tempo em uma função logarítmica, o que proporcionará uma microestrutura “ditch” em tempos mais longos que os

conseguidos na soldagem. Para aços inoxidáveis da classe 304, dependendo do teor de carbono, esses tempos vão de alguns minutos a mais de 1 hora, em temperaturas na ordem de 600 °C. Com isso, na soldagem fica muito difícil ocorrer um tipo de precipitação capaz de circundar totalmente os grãos austeníticos.

Na soldagem dos aços AISI 304 (0,042%C), AISI 304L (0,019%C) e AISI 316L (0,020%C) foram analisados o efeito dos parâmetros de soldagem e a composição química sobre a distância da zona de precipitação em relação à linha de fusão e a extensão dessa precipitação.

Nas Tabelas 5.15, 5.16 e 5.17 encontram-se os resultados para a soldagem utilizando o processo SMAW. Na Tabela 5.15 observa-se a soldagem para o aço 304. Verifica-se que a variação de energia foi muito pequena, no entanto consegue-se verificar a variação da extensão da região que sofreu precipitação. Observa-se pela análise desta Tabela que a níveis mais baixo de energia constata-se uma extensão de zona de precipitação menor e mais próxima da zona de fusão. Em uma comparação aos valores obtidos pela simulação pelo programa pode-se notar que existe uma certa defasagem em relação à linha de fusão.

Tabela 5.15 – Resultados para o aço 304 na soldagem com eletrodo revestido.

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	início	final	Extensão
90	26	150	0,9	3,8	7,2	3,4
109	31	190	1,1	4,3	9,4	5,1
109	32	170	1,2	4,1	8,6	4,5

Na soldagem com menor energia observa-se no programa uma extensão de 2,5 mm com início dessa zona a partir de 7,4 mm da linha de fusão. Já para os valores medidos, observa-se que esta extensão é um pouco maior, cerca de 1 mm maior que o valor conseguido pela simulação. Verifica-se também que o início dessa zona acontece bem antes que os valores apontados pelo programa. No caso da energia mais baixa esse valor é de 3,8 mm ou seja, 3,6 mm antes do previsto. Com isso pode-se deduzir que existe outro fator influenciando no processo de precipitação que não seja só a energia e o teor de carbono, já que são os fatores analisados pelo programa.

Com relação ao tipo de precipitação na soldagem com o aço 304 (0,042%C), verificou-se que a mesma se deu ao longo dos contornos de grão, alinhados de acordo com as linhas de deformação oriundas do processo de fabricação do material. Observa-se que não houve circundação total do grão pelos carbonetos, muito embora possa ser notado uma densidade muito grande de carbonetos (Figura 5.16).

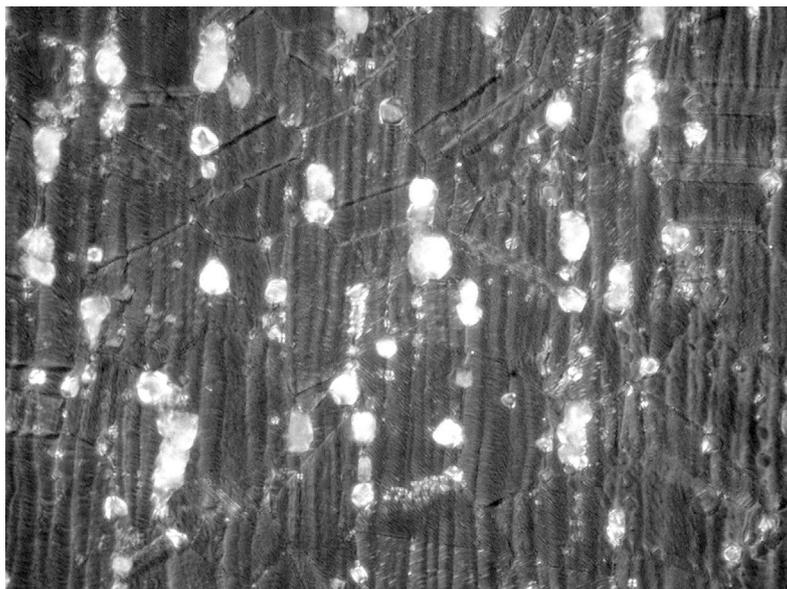


Figura 5.16 – Amostra de um aço 304 soldado com uma energia de 0,9 kJ/mm (1000X).

Observou-se ainda que para os aços 304 em estudo, a sensitização ocorreu antes de 1 hora, muito embora seu teor de carbono (0,042%) já esteja bem próximo do limite de carbono para a classe dos “low carbon” (0,03%C). Com relação a isso observa-se que não é só o carbono e a energia os principais influentes no processo de precipitação de carbonetos. Analisando a Figura 5.16 observa-se que as linhas de deformação são bem definidas e segundo Trillo et al 1995, quanto maior o nível de deformação, mais rápido ocorre a precipitação dos carbonetos. Outro fator de grande influência é o tamanho de grão. Observou-se em trabalhos anteriores que quanto menor o tamanho de grão austenítico, mais rápido ocorre o fenômeno da precipitação nos contornos de grão dos aços inoxidáveis.

Comparando os dados da simulação e os dados obtidos na análise microscópica, observa-se que o programa não utiliza tais parâmetros para uma previsão mais acentuada das regiões atacadas por este fenômeno.

Pela Tabela 28 pode-se observar os resultados para a soldagem SMAW com o aço AISI 304L (0,019%C). Verifica-se que não foi observada nenhuma faixa definida de precipitação de carbonetos. No entanto deve-se salientar a presença de inúmeros pontos de precipitação ao longo de toda a região próxima à linha de fusão. Esses pontos se dão esparsamente, sem uma agregação definida. É possível que a precipitação seja muito fina sem que haja tido o tempo suficiente para ocorrer o crescimento dos carbonetos capazes de observação em microscópio ótico.

Se observarmos a Tabela 19 verificar-se-á que ocorre uma pequena faixa de precipitação a partir de 13,7 mm da linha de fusão com uma extensão de 0,9 mm. Com isso

verifica-se que quanto menor o teor de carbono, mais distante da linha de fusão encontra-se a zona de precipitação de carbonetos.

Tabela 5.16 - Resultados para o aço 304 L na soldagem com eletrodo revestido.

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	ini	fin	total
109,0	30,0	170,0	19,2	Não	Não	Não
109,0	30,0	190,0	17,2	Não	Não	Não
89,0	26,0	150,0	15,4	Não	Não	Não

Pela Tabela 29 pode-se observar um resultado muito mais marcante que o ocorrido na soldagem do aço AISI 304. Nesses resultados verifica-se que a extensão medida é mais de 1 mm maior que a extensão prevista pelo software e seu início ocorre bem antes que o previsto. Pela Tabela 20 verifica-se que o maior valor da extensão de precipitação para esse aço ocorria na maior energia, com um valor de 1,2 mm de extensão e início em 14,8 mm da linha de fusão. Na Tabela 29 o valor da extensão de precipitação para o mesmo aço e a mesma energia foi de 2,3 mm com início em 2,8 mm da linha de fusão. Ainda na Tabela 20, na menor energia utilizada, o programa não apresentou indícios de precipitação, no entanto no levantamento com a microscopia ótica verificou-se a existência de uma faixa de 1,9 mm com início em 2,3 mm da linha de fusão.

Tabela 5.17 - Resultados para o aço 316L na soldagem com eletrodo revestido.

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	ini	fin	total
109,0	30,0	170,0	1,2	2,8	5,1	2,3
109,0	31,0	190,0	1,1	2,1	4,4	2,3
89,0	26,0	150,0	0,9	2,3	4,2	1,9

Através desses resultados constata-se que não apenas o teor de carbono e a energia de soldagem atuam no fenômeno da precipitação. Outros fatores atuam como aceleradores do processo, aumentando assim a extensão de precipitação e o início mais próximo à linha de fusão.

### 5.3.2. Análise através de EPR

As figuras 5.9 a 5.17 representam o resultado das medidas da extensão sensitizada para os três aços 304, 304L e 316L. Cada gráfico representa o resultado do EPR realizado nos corpos de provas submetidos a diferentes energias de soldagem. Como referencial para a ocorrência ou não de sensitização adotaram-se os seguintes valores limites de  $I_a/I_f$  de 0,005 para os aços 304 e 304L e de 0,013 para o aço 316L. A diferença entre os valores deve-se à diferença de composição química dos aços.

Os valores referências de  $I_a/I_r$  foram estimados através de EPR executados em corpos de prova submetidos à temperatura de 675°C por 0,07h, 0,17h, 1h, 10h, 20h, 50h e 70h. Através de microscopia ótica investiga-se a ocorrência de sensitização nestes corpos de prova tratados termicamente. Adota-se então como referência o menor  $I_a/I_r$  encontrados nos EPR dos corpos de prova que apresentaram sensitização.

Pode-se observar que para o mesmo aço a extensão da zona sensitizada é diretamente proporcional à energia de soldagem aplicada. Isto se deve ao fato de que quanto maior a energia de soldagem mais rigoroso serão as condições térmicas a que os corpos de provas serão submetidos.

Analisando-se a extensão da zona de sensitização dos aços 304 e 304L pode-se constatar que a menor concentração de carbono encontrado no 304L contribuiu para que o mesmo apresentasse uma faixa sensitizada mais estreita que a observada no aço 304. O que confirma que, mantidas as outras variáveis, a tendência à sensitização será maior quanto maior for o teor de carbono do aço.

Já o aço 316L foi o que apresentou menor extensão da zona sensitizada em todas as energias aplicadas. Este fato é justificado pela diferença na composição química do aço em relação ao 304 e 304L. Em especial quanto a concentração de elementos inibidores do fenômeno de sensitização como o Ti.

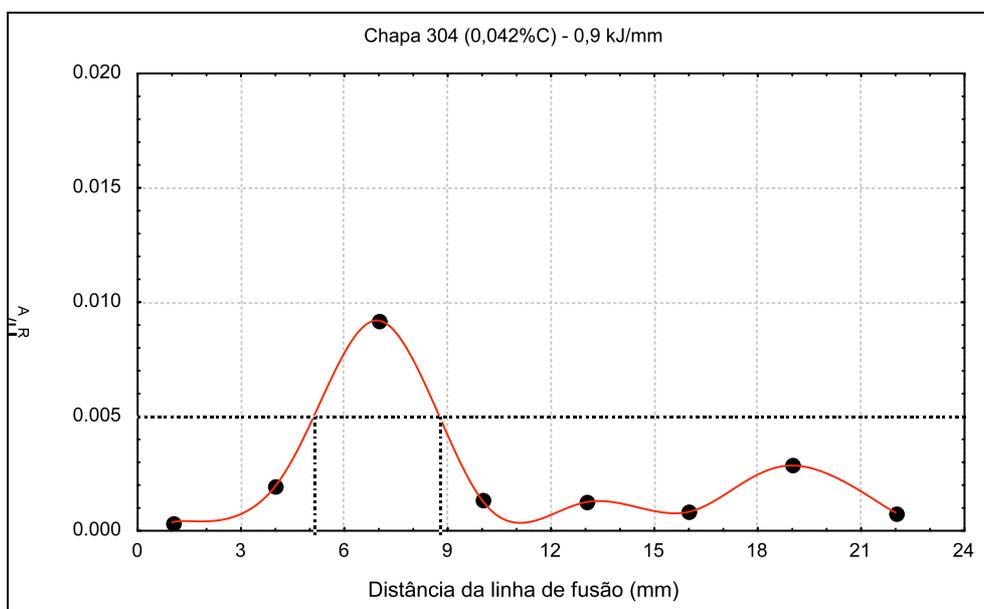


Figura 5.17 – Resultado da extensão sensitizada através do teste DL-EPR para o aço AISI 304 para a soldagem com energia de 0,9 kJ/mm.

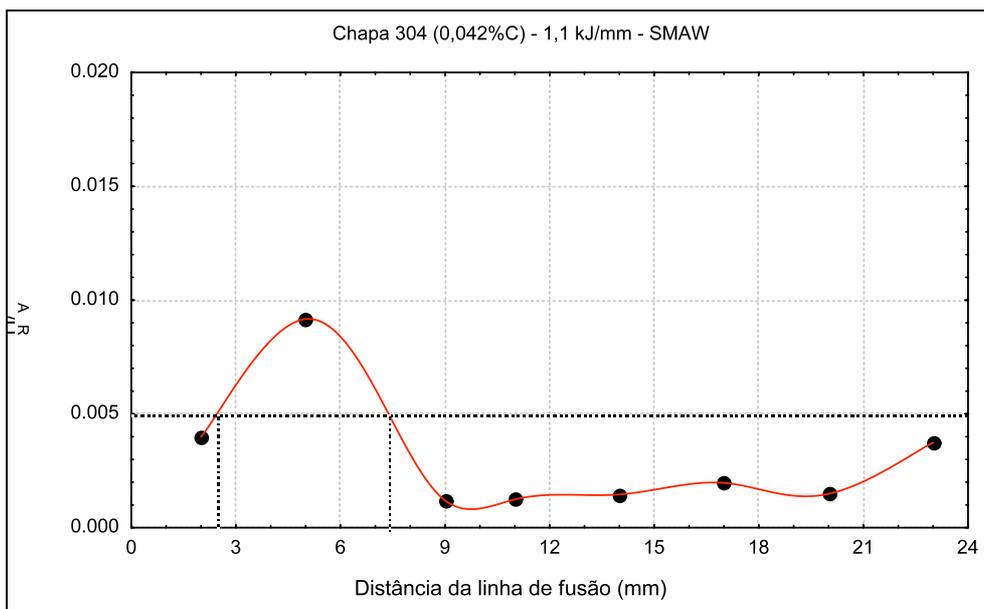


Figura 5.18 – Resultado da extensão sensibilizada através do teste DL-EPR para o aço AISI 304 para a soldagem com energia de 1,1 kJ/mm.

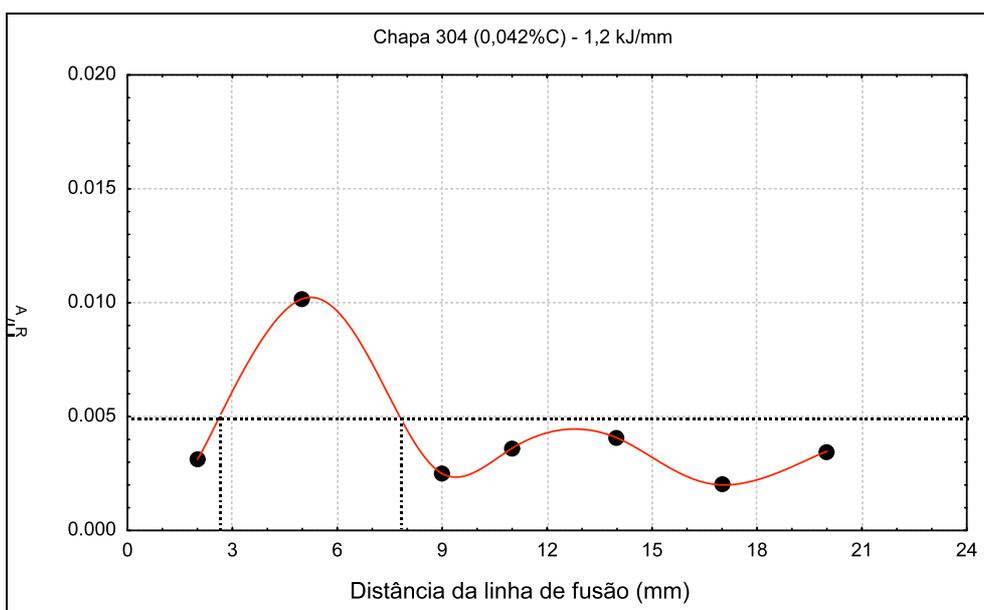


Figura 5.19 - Resultado da extensão sensibilizada através do teste DL-EPR para o aço AISI 304 para a soldagem com energia de 1,2 kJ/mm.

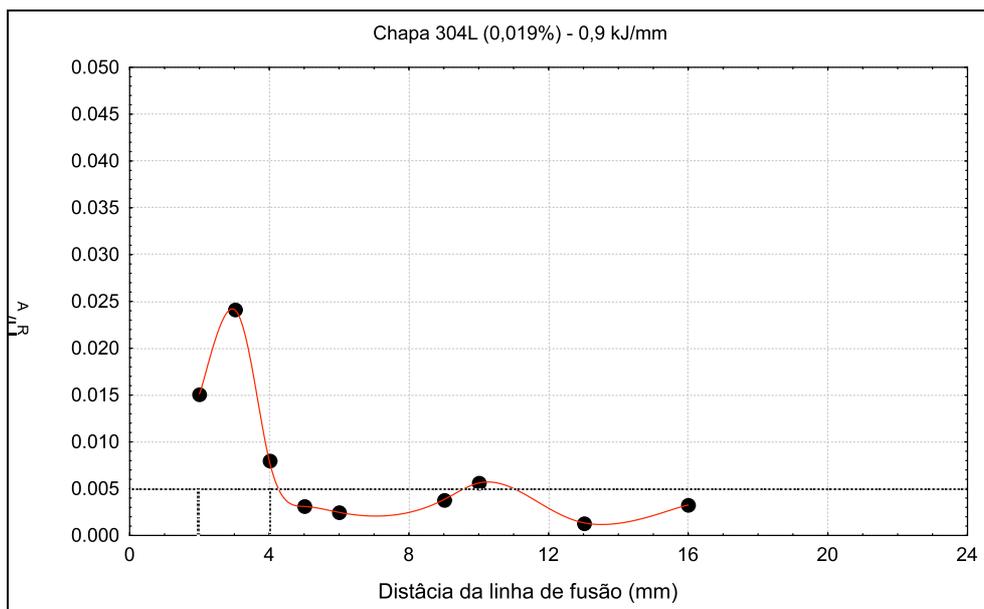


Figura 5.20 - Resultado da extensão sensitizada através do teste DL-EPR para o aço AISI 304L para a soldagem com energia de 0,9 kJ/mm.

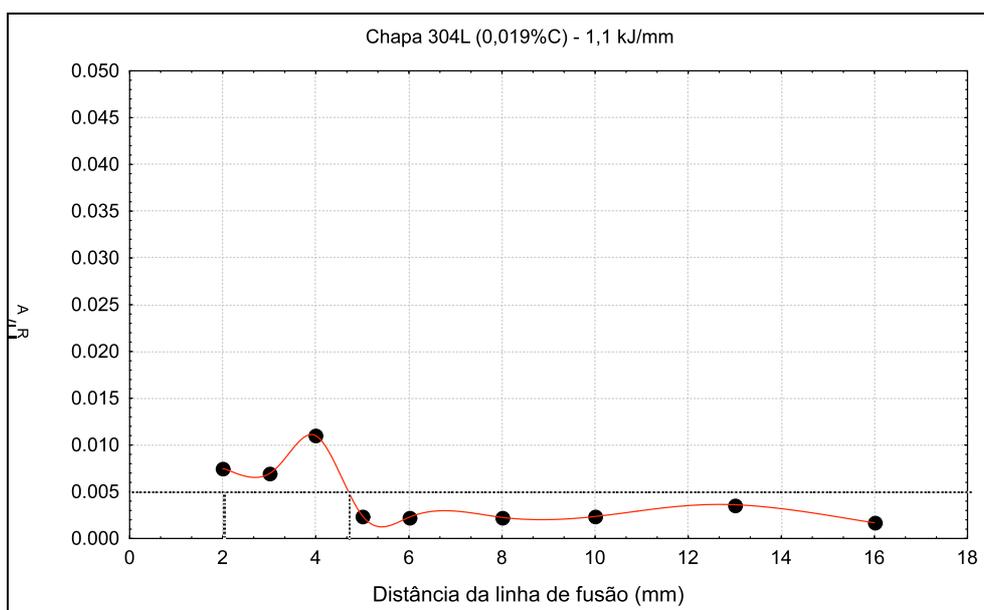


Figura 5.21 - Resultado da extensão sensitizada através do teste DL-EPR para o aço AISI 304L para a soldagem com energia de 1,1 kJ/mm.

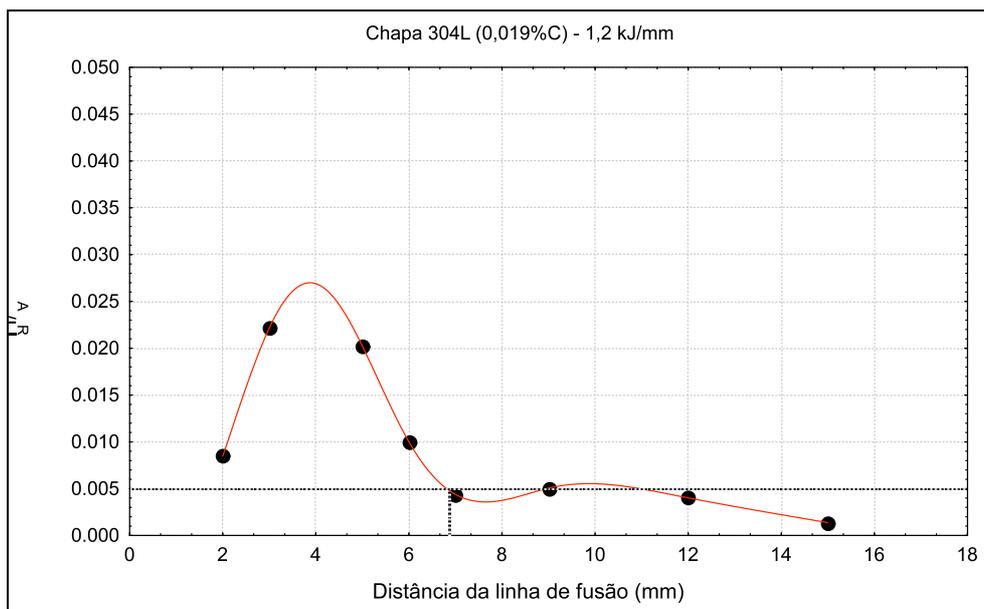


Figura 5.22 - Resultado da extensão sensibilizada através do teste DL-EPR para o aço AISI 304L para a soldagem com energia de 1,2 kJ/mm.

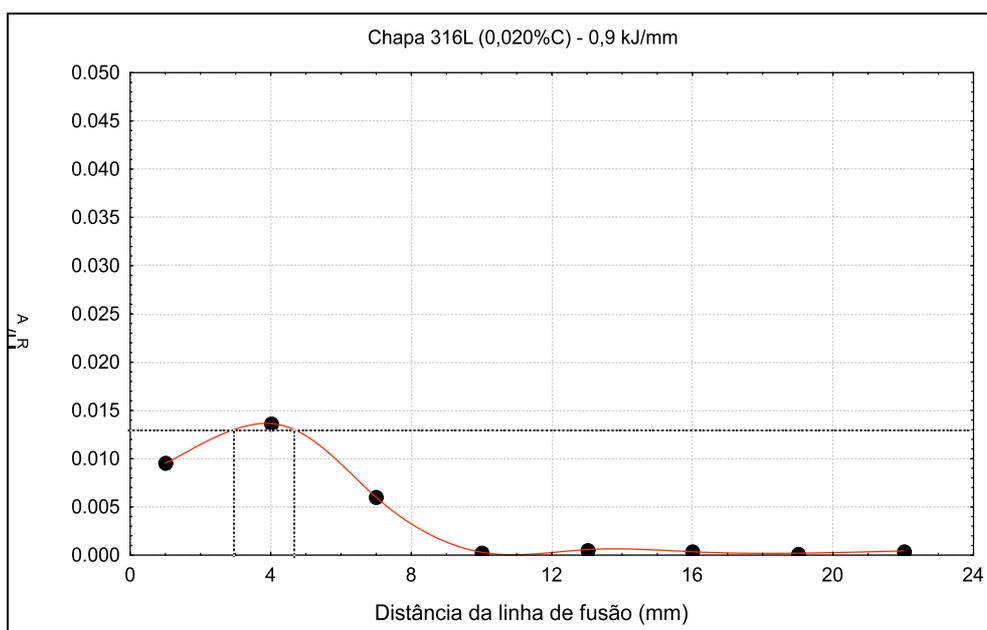


Figura 5.23 – Resultado da extensão sensibilizada através do teste DL-EPR para o aço AISI 316L para a soldagem com energia de 0,9 kJ/mm.

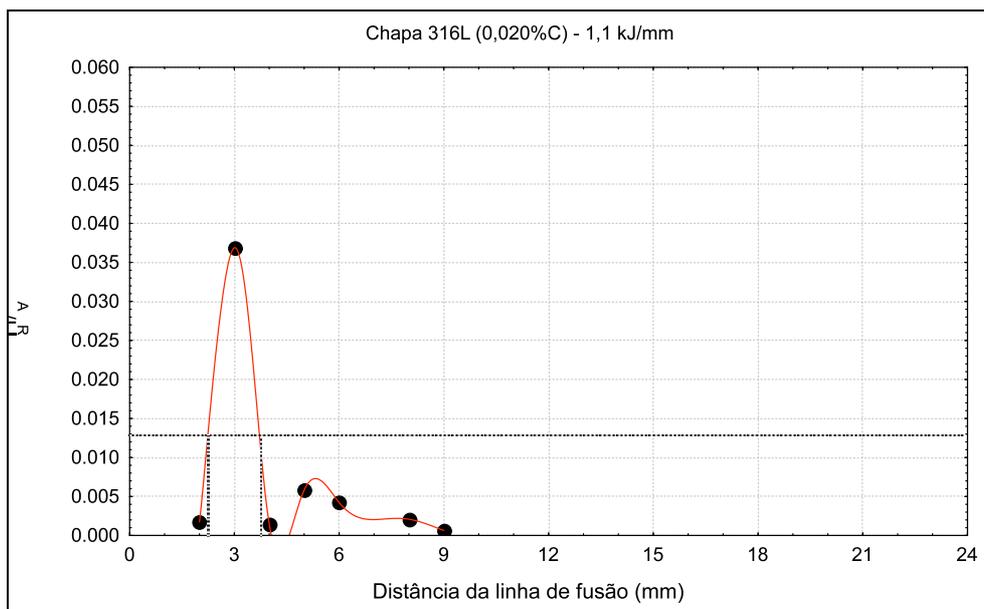


Figura 5.24 – Resultado da extensão sensibilizada através do teste DL-EPR para o aço AISI 316L para a soldagem com energia de 1,1 kJ/mm.

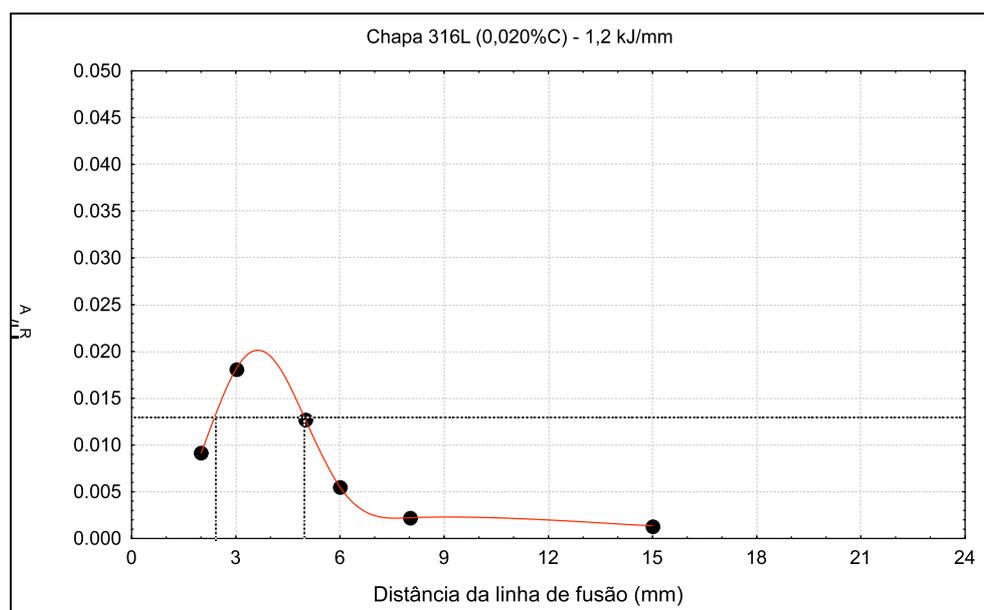


Figura 5.25 – Resultado da extensão sensibilizada através do teste DL-EPR para o aço AISI 316L para a soldagem com energia de 1,2 kJ/mm.

Nas tabelas 5.9, 5.10 e 5.11 encontram-se os resultados das medições da zona sensibilizada feitas através dos métodos da microscopia ótica e do DL-EPR. Pela tabela 5.9 e 5.11 pode-se constatar que as duas técnicas de medição apresentam resultados bem próximos, o que confirma a eficiência da técnica DL-EPR para a medição da zona de sensibilização.

Na tabela 5.10 observa-se que apesar de, para as três energias de soldagem, não ter sido constatado zona sensibilizada através da microscopia ótica, os resultados do

EPR acusam a ocorrência de sensitização. Este fato aponta para a possibilidade de que tenha ocorrido precipitação de carbonetos, mas o tempo de crescimento destes não tenha sido suficiente para que estes se tornassem visíveis através do microscópio ótico.

Tabela 5.18: Comparação entre os resultados para o aço 304.

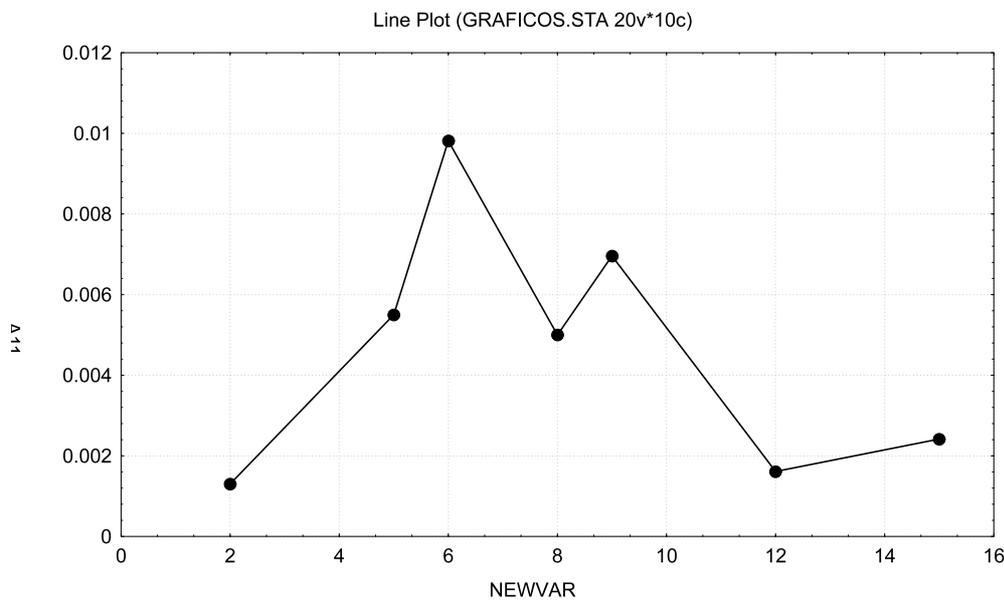
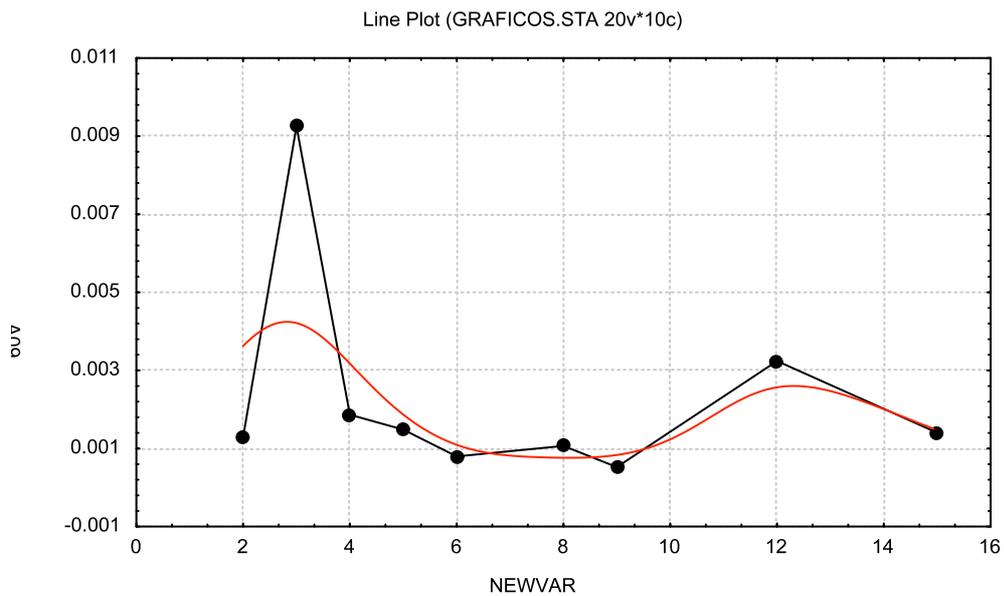
I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	Extensão mic. ótico	Extensão EPR
90	26	150	0,9	3,4	3,6
109	31	190	1,1	5,1	5,0
109	32	170	1,2	4,5	5,2

Tabela 5.19: Comparação entre os resultados para o aço 304L.

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	Extensão mic. ótico	Extensão EPR
89,0	26,0	150,0	0,9	0	2,0
109,0	30,0	190,0	1,1	0	2,6
109,0	30,0	170,0	1,2	0	4,5

Tabela 5.20: Comparação entre os resultados para o aço 316L.

I (A)	U (V)	$v_s$ (mm/min)	E (kJ/mm)	Extensão mic. ótico	Extensão EPR
89,0	26,0	150,0	0,9	1,9	1,3
109,0	31,0	190,0	1,1	2,3	1,6
109,0	30,0	170,0	1,2	2,3	2,6



## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] SILVA, M. J. G., “Estudo da temperatura de solubilização de aços inoxidáveis austeníticos ASTM A312 TP321 para operação em indústria petroquímica.”, Dissertação, UFC, Fortaleza, CE., 2001.
- [2] PADILHA, A. F., GUEDES, L. C., “Aços inoxidáveis austeníticos, microestrutura e propriedades.”, Hermus, São Paulo, 1994.
- [3] ABREU, H. F. G., LIMA NETO, P., SOUZA, J. A., MENDES, M. P., SILVA, M. J. G., “Estudo da sensitização em aços inoxidáveis AISI 321 que operam em refinaria de petróleo em temperaturas entre 500 °C e 600 °C.”
- [4] MURR, L. E.; ADVANI, A.; SHANKAR, S.; ATTERIDGE, D. G.; “Effects of deformation (strain) and heat treatment on grain boundary sensitization and precipitation in austenitic stainless steels”. Materials Characterization, Elsevier Science Inc., New York, NY, 1997.
- [5] METALS HANDBOOK, “V1: Properties and selection. Irons, steels and high performance alloys.” 10ª ed, Materials Park, OH, USA, ASM, 1990.
- [6] HONEYCOMBE, R. W. K., BHADSHIA, H. K. D. H., “Steels: microstructure and properties.” 2ª ed, John Wiley & Sons, Inc., NY, USA, 1995.
- [7] HONEYCOMBE, R. W. K., “Aços: microestrutura e propriedades.” 1ª ed,
- [8] LUNDIN, C. D., LEE, C. H., MENON, R., STANSBURY, E. E., “Sensitization of austenitic stainless steel; effect of welding variables on HAZ sensitization of AISI 304 and HAZ behavior of BWR alternative alloys 316NG and 347.” WRC Bulletin 319.
- [9] FIEDLER, H. C., AVERBACK, B. L. and COHEN, M., Trans. ASM, 47, 267 (1965).
- [10] ABDULUYAHED, A. A., ROZNIATOWSKI, K., KURZYDLOWSKI, K. J., “Free surface contribution to sensitization of an austenitic stainless steel.” Journal of material processing technology, 2001.
- [11] SEDRICKS, A. J.; “Corrosion of Stainless Steel”. Wiley-Interscience Publications, second edition, New York, USA, 1996.
- [12] METALS HANDBOOK, “Microstructure of Fe-Cr-Ni heat resistant casting alloys”. Metals Park, Ohio, USA, ASM, 9ª edição, vol. 7, 1980.
- [13] HULL, F. D., “Effect of delta ferrite on the hot crack of stainless steels.” Welding Journal, 47 (9), 1967.

- [14] METALS HANDBOOK, "Heat Resistant Castings". Metals Park, Ohio, USA, ASM, 9ª edição, vol. 3, 1980.
- [15] KUJANPAS, V. P., SUUTALE, N. J., TAKALO, T. K. and MOISIO, J. T., "Solidification cracking estimation of the susceptibility of austenitic and austenitic ferritic stainless steels welds." *Met. Constr.*, 12(6), 1980.
- [16] HANDBOOK OF STAINLESS STEELS, "Structure and constitution of wrought austenitic stainless steel". McGraw-Hill Books Company, 1ª ed, USA, 1977.
- [17] BROOKS, C. R., "Heat treatment of ferrous alloys." Hemisphere Pub. Co. 1979.
- [18] EASTELING, K., "Introduction to the physical metallurgy of welding." 1ª ed., Butterworths & Co, London, UK, 1983.
- [19] TRILLO, A. E.; BELTRAN, R.; MALDONATO, J. G.; ROMERO, R. J.; MURR, L. E. FISHER, W. W.; ADVANI, A. H.; "Combined effects of deformation (strain and strain state), grain size, and carbon content on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel". *Materials Characterization*, Elsevier Science Inc., New York, NY, 1995.
- [20] TURKDOGAN, E. T., "Fundamentals of steel making.", The institute of Materials, Cambridge, UK, 1996.
- [21] JONES, D. A., "Principles and prevention of corrosion.", 2ª ed., Prentice Hall, 292-301p., NJ, USA, 1996.
- [22] BRIANT, C. L., MULFORD, R. A. and HALL, E. L., "Sensitization of austenitic stainless steels. I. Controlled purity alloys." *Corrosion*, 38 (9), 1982.
- [23] STAWSTRON, C., HILLERT, M., "An improved depleted zone theory of intergranular corrosion of 18-8 stainless steel.", *J. Iron steel Inst.*, 69 (1), 1969.
- [24] TEDMON JR., C. S., VERMILYEA, D. A., ROSOLOWSKI, J. H., "Intergranular corrosion of austenitic stainless steel.", *J. Electrochem. Soc.*, 118(1), 1971.
- [25] BRIANT, C. L., "The effect of the grain boundary impurities and cold work on the corrosion of 304 stainless steel.", paper nº 27, EPRI WS-79-173, vol.2.
- [26] EPRI-NP-2457, "Effects of nitrogen and cold work on the sensitization of austenitic stainless steels.", 1982.

- [27] OH, J. Y., HONG, J. H., "Nitrogen effect on precipitation and sensitization in cold worked type 316L(N) stainless steels.", *Journal of nuclear materials*, 242-250, 2000.
- [28] MULFORD, R. A., HALL, E. L., BRIANT, C. L., "Sensitization of austenitic stainless steels II. Commercial purity alloys.", *Corrosion*, 39 (4), 1983.
- [29] SHANKAR, P.; SHAIKH, H.; SIVAKUMAR, S.; VENUGOPAL, S.; SUNDARARAMAN, D.; KHATAK, H. S.; "Effect of thermal aging on the room temperature tensile properties of AISI type 316LN stainless steel". *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier Science, New York, NY, 1999.
- [30] GOOCH, T. G., "The corrosion behavior of welded nitrogen bearing austenitic stainless steels.", *Met. Constr. Br. Weld J.*, 1 (12), 1969.
- [31] FARIAS, J. P. "Magnésio metálico como componente do revestimento na soldagem com eletrodos ao C-Mn-Ni". Tese, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1993.
- [32] MACHADO, I. G.: *Soldagem e técnicas conexas*, Livro, 1997.
- [33] MODENESI, P. J.; MARQUES, P. V.; SANTOS, D. B.; "Curso de Metalurgia da Soldagem." *Laboratório de Soldagem e Ensaio Não Destrutivos/DEM/UFMG*, Belo Horizonte, 1992.
- [34] MIRANDA, H. C.; "Influência da indutância na soldagem MIG/MAG". *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 1998.
- [35] WELDING HANDBOOK, *America Welding Society.*, vol. 2, 8ª ed., USA, 1991.
- [36] NORRISH, J., "Advanced Welding Processes", *IOP Publishing Ltd*, 1992.
- [37] HOULDCROFT, R. J.: "Welding and Cutting". *Hardcover - Industrial Press, Inc - 1 October*, 1988.
- [38] LONDOÑO, A. J. R.; BRANDI, S. D.; "Modificação da solução de Rosenthal para a equação de fluxo de calor para simulação de soldas multipasse." *XXIV Encontro Nacional de Tecnologia da Soldagem*, Fortaleza – CE, 1998.
- [39] KOU, S.: "Welding Metallurgy"; *John Wiley & Sons*, New York, USA, 1987.
- [40] FAUSTINO, J.; DOMINGUES, J. R., "Corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos: métodos de ensaios.", *Serviço de Corrosão e proteção de materiais*, DTM/LNETI, vol 5, nº 2, Lisboa, Portugal, 1986.

- [41] A 262-93: "Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steel." ASTM, Philadelphia, PA, USA, 1994
- [42] MAJIDI, A. P.; STREICHER, M. A.; "Four nondestructive electrochemical tests for detecting sensitization in type 304 and 304L stainless steels". Nuclear Technology, vol. 75, dec. 1986.
- [43] METALS HANDBOOK, "V8: metallography, structure and phases diagram". 8ª ed., Metals Park, ASM, OH, USA, 1973.
- [44] CHEN, T. H.; WENG, K. L.; YANG, J. R. "The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel". Elsevier, Materials Science and Engineering. A00 (2002) 1 – 12.
- [45] CHEN, T. H.; YANG, J. R.: "Effects of solution treatment and continuous cooling on  $\sigma$ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel." Elsevier, Materials Science and Engineering A311 (2001) 28 – 41.
- [46] PAWEL, S. J., "The sensitization behavior of cast stainless steel subjected to weld repair.", M. S. Thesis at the University of Tennessee, June, 1983.
- [47] COWAN II, R. L. TEDMON JR., C. S., "Intergranular corrosion of nickel-chromium alloys.", Adv. Corros. Sci. Technol., 3, 1973.
- [48] CIESLAK, M. J.; RITTER, A. M.; SAVAGE, W. F.: "Solidification cracking and analytical electron microscopy of austenitic stainless steel weld metals". Welding Journal, 61 (1), 1982.
- [49] LEITNAKER, J. M.: "Prevention of chi and sigma phases formation in aged 16-8-2 weld metal". Welding Journal, 61 (1), 1982.
- [50] LEONE, G. L.; KERR, H. W.: "The ferrite to austenite transformation in stainless steel". Welding Journal, 61 (1), 1982.
- [51] DuPONT, J. N.: "Microstructural development and solidification cracking susceptibility of a stabilized stainless steel". Welding Journal, July, 1999.
- [52] CONARCO S.A.: "Catálogo general de consumibles para soldadura". Buenos Aires, Argentina, 1988.
- [53] AÇOS VILLARES S.A.: Aços inoxidáveis (manual técnico). 2000.6 – 2402.2, São Paulo, SP.

- [54] ABNT: NBR 6000 – Materiais metálicos – Determinação do tamanho de grão (método de ensaio). ABNT, março, 1980.
- [55] LU, X.; LI, S.; JIANG, X.: “Effects of  $\sigma$  phase in stainless steels on corrosive wear behavior in sulfuric acid”. *Wear* 251 (2001) 1234-1238.
- [56] HONG, H.U.; RHO, B.S.; NAM, S.W.: “A study on the crack initiation and growth from  $\alpha$ -ferrite/ $\gamma$  phase interface under continuous fatigue and creep-fatigue conditions in type 304L stainless steels”. *International Journal of Fatigue*. Elsevier Science. 2001.
- [57] BELTRAN, R.; MALDONADO, J. G.; MURR, L. E.; FISHER, W. W.: “ Effects of strain and grain size on carbide precipitation and corrosion sensitization behavior in 304 stainless steel”. *Acta Mater*, Vol 45, nº 10, pp 4351-4360, 1997.