

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE BARRAS LAMINADAS DO AÇO AISI 316L COM E  
SEM TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO

Marco Aurélio Ishida

Dissertação para obtenção do título de:

*Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia*

Porto Alegre  
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE BARRAS LAMINADAS DO AÇO AISI 316L COM E  
SEM TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO

Marco Aurélio Ishida  
Engenheiro de Materiais

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia.

Porto Alegre  
2009

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jane Zoppas Ferreira

PhD. Luis Augusto Colembergue Klujszo

Prof. Dr Hugo Veit

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

Porto Alegre, Novembro de 2009

Dedico a minha querida esposa Aline, aos meus pais  
Valtinho e Leni e meus irmãos Rafael e Ricardo.

## **AGRADECIMENTOS**

À GERDAU, por possibilitar a concretização deste objetivo pessoal.

À UFRGS, em especial ao LAMEF e ao LAPEC, pelas análises.

Ao Prof. Dr. Afonso Reguly, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, assim como pela sua orientação.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jane Zoppas, pela amizade e dedicação aos seus alunos e ex-alunos e pelas discussões que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Célia Malfatti, pela receptividade e apoio nas análises envolvendo as curvas de polarização.

Ao meu amigo Janoski, pela amizade, conhecimento e pelas valiosas colaborações prestadas.

À minha colega Leila, pelas sugestões e direcionamentos durante a fase inicial deste trabalho.

Aos meus pais, Valtinho e Leni, por todo amor, educação e dedicação a mim cedidos.

Aos meus irmãos, Rafael e Ricardo e minha sobrinha Camilinha, pelo amor, amizade e companheirismo compartilhados.

À minha querida esposa Aline, pelo amor, compreensão, dedicação e, principalmente, por ter me ajudado na elaboração desta dissertação, tenho certeza que não teria conseguido sozinho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XI
RESUMO.....	1
ABSTRACT .....	2
1 INTRODUÇÃO .....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
2.1 Aços inoxidáveis.....	6
2.2 Efeito dos elementos de liga nos aços inoxidáveis.....	8
2.2.1 Cromo .....	11
2.2.2 Níquel.....	12
2.2.3 Manganês.....	13
2.2.4 Carbono .....	14
2.2.5 Molibdênio.....	14
2.2.6 Nitrogênio .....	15
2.3 Aço inoxidável ferrítico .....	16
2.4 Aço inoxidável martensítico.....	17
2.5 Aço inoxidável duplex .....	18
2.6 Aço inoxidável endurecido por precipitação ( <i>PH</i> ).....	19
2.7 Aço inoxidável austenítico.....	19
2.8 Sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Ni-Mo .....	22
2.8.1 Sistema Fe-Cr-Ni .....	22
2.8.1.1 Solidificação das ligas do sistema Fe-Cr-Ni .....	22
2.9 Precipitados nos aços inoxidáveis austeníticos.....	26
2.9.1 Carboneto $M_{23}C_6$ .....	30
2.9.2 Carboneto $M_6C$ .....	31

2.9.3 Fase sigma ( $\sigma$ ).....	32
2.9.4 Fase chi ( $\chi$ ).....	33
2.9.5 Fase de Laves ( $\eta$ ) .....	34
2.10 Corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos.....	34
2.10.1 Sensitização .....	35
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>
3.1 Material .....	41
3.2 Análise de imagem .....	42
3.3 Análise de sensitização .....	42
3.4 Análise de corrosão por exposição à névoa salina .....	43
3.5 Análise das propriedades mecânicas.....	44
3.6 Análise eletroquímica de polarização potenciodinâmica .....	44
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
4.1 Análise de imagem .....	45
4.2 Análise de sensitização .....	49
4.3 Análise de corrosão por exposição à névoa salina .....	53
4.4 Análise das propriedades mecânicas.....	53
4.5 Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica .....	56
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>60</b>
<b>6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>62</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>63</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama de fases Fe-Cr.....	7
Figura 2.2 - Família dos aços inoxidáveis com suas respectivas composições e propriedades .	8
Figura 2.3 - Efeito dos vários elementos de liga na estrutura na liga 17% Cr 4% Ni.....	9
Figura 2.4 - Diagrama contínuo de Schaeffler para os aços inoxidáveis .....	11
Figura 2.5 - Efeito da quantidade de Cr num aço solubilizado à 1050°C com 0,1% C.....	12
Figura 2.6 - Efeito quantidade de Ni na estrutura, dureza e temperatura $M_s$ de um aço contendo 0,1% C 17% Cr .....	13
Figura 2.7 - A influência do carbono na liga Fe-Cr.....	15
Figura 2.8 - Influência dos elementos de liga nas propriedades do aço inoxidável ferrítico AISI 430 .....	17
Figura 2.9 - Influência dos elementos de liga nas propriedades do aço inoxidável martensítico AISI 410 .....	18
Figura 2.10 - Influência dos elementos de liga nas propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 302 .....	21
Figura 2.11 - Secção transversal do diagrama de fases Fe-Cr-Ni para um aço contendo 70% de Fe (% em peso).....	23
Figura 2.12 - Os respectivos locais dos vários modos de solidificação em uma secção transversal do diagrama ternário Fe-Cr-Ni, estruturas resultantes em temperatura ambiente e a direção da microsegregação durante a solidificação. Modificado de Rajasekhar.....	25
Figura 2.13 - Precipitação de fase sigma no interior da ferrita $\delta$ .....	28
Figura 2.14 - Variação do limite de escoamento, limite de resistência, alongamento e estricção com o teor de ferrita.....	29
Figura 2.15 - Efeito do conteúdo de ferrita na tensão requerida para induzir a propagação de trinca sob tensão em ambiente contendo cloreto em vários aços inoxidáveis austeníticos fundido.....	29
Figura 2.16 - Superposição dos diagramas TTS e TTP para o aço AISI 316L .....	37
Figura 2.17 - Evolução do perfil de concentração de Cr perto dos contornos de grão durante envelhecimento entre 550 e 600°C .....	38
Figura 2.18 - Pseudobinário diagrama de fases da liga Fe-18Cr-8Ni .....	39



Figura 2.19 - Solubilidade do C na liga Fe-18Cr-8Ni .....	39
Figura 4.1 - Metalografia do aço AISI 316L como laminado (200X).....	46
Figura 4.2 - Metalografia do aço AISI 316L com tratamento de solubilização (200X).....	46
Figura 4.3 - MEV do aço AISI 316L como laminado. Setas indicam posição onde a Ferrita estaria localizada.....	47
Figura 4.4 - MEV do aço AISI 316L com tratamento de solubilização.....	48
Figura 4.5 - Análise de imagem de amostras do aço inoxidável austenítico AISI 316L: a) com tratamento térmico de solubilização e b) sem tratamento térmico de solubilização (500X)....	49
Figura 4.6 - Metalografia do aço AISI 316L com tratamento de solubilização após ensaio de sensibilização (500X). .....	50
Figura 4.7 - Metalografia do aço AISI 316L sem tratamento de solubilização após ensaio de sensibilização (500X). .....	51
Figura 4.8 - Curva carga vs deformação dos aços AISI 316L com tratamento de solubilização (triângulo) e sem tratamento de solubilização (quadrado). .....	54
Figura 4.9 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço AISI 316L com tratamento de solubilização (triângulo) e sem tratamento de solubilização (quadrado) em NaCl 0,6M. ....	56
Figura 4.10 - MEV do aço AISI 316L com tratamento de solubilização após ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6M: a) 50X e b) 400X. ....	57
Figura 4.11 - MEV do aço AISI 316L sem tratamento de solubilização após ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6M. ....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Potencial de vários elementos como formadores de ferrita ou austenita .....	9
Tabela 2.2 - Valores dos coeficientes utilizados para obter Ni e Cr equivalentes .....	10
Tabela 3.1 - Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L (% em peso), conforme ASTM A 276 - 06. ....	41
Tabela 3.2 - Composição química do aço inoxidável austenítico estudado (% em peso).....	42
Tabela 3.3 - Condições do ensaio de corrosão por exposição à névoa salina. ....	43
Tabela 3.4 - Critério para avaliação de corrosão (critério LACOR). ....	43
Tabela 4.1 - Resultado do ensaio de corrosão por exposição à névoa salina. ....	53
Tabela 4.2 - Resultado do ensaio de Tensão vs Deformação. ....	54
Tabela 4.3 - Resultado do ensaio de Dureza. ....	55

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\delta$ – Fase delta	NaCl – Cloreto de sódio
$\sigma$ – Fase sigma	Cr <sub>eq</sub> – Cromo equivalente
$\gamma$ – Fase gama	Ni <sub>eq</sub> – Níquel equivalente
$\alpha$ – Fase alfa	Cr <sup>ef</sup> – Cromo efetivo
$\chi$ – Fase chi	M <sub>s</sub> – Martensita start
$\eta$ – Fase de Laves	M <sub>f</sub> – Martensita finish
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> – Carboneto	PH – Precipitation hardening stainless steel
M <sub>6</sub> C – Carboneto	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Óxido de cromo
M <sub>18</sub> C – Carboneto	CFC – Estrutura cristalina cúbica de face centrada
K – Kelvin	MEV – Microscopia eletrônica de varredura
°C – Grau Celsius	$\mu\text{m}$ – micrometro
MPa – Megapascal	mm – milímetro
Fe – Elemento químico ferro	cm <sup>2</sup> – centímetro quadrado
Cr – Elemento químico cromo	mm <sup>2</sup> – milímetro quadrado
Ni – Elemento químico níquel	mV – milivolts
Mo – Elemento químico molibdênio	mV.s <sup>-1</sup> – milivolts por segundo
N – Elemento químico nitrogênio	A – Ampere
C – Elemento químico carbono	kgf/cm <sup>2</sup> – Quilograma-força por centímetro quadrado
Ti – Elemento químico titânio	g/L – Grama por litro
Cu – Elemento químico cobre	ECS - Eletrodo de calomelano saturado
Nb – Elemento químico nióbio	TTS – Tempo-Temperatura-Sensitização
Mn – Elemento químico manganês	TTP – Tempo-Temperatura-Precipitação
S – Elemento químico enxofre	pH – Potencial hidrogeniônico
Se – Elemento químico selênio	EECG – Effective grain boundary energy
Al – Elemento químico Alumínio	GS – Grau de sensitização
Ta – Elemento químico tântalo	CLS – Coincident site lattice
Va/V – Elemento químico vanádio	HB – Hardness Brinell
W – Elemento químico tungstênio	
Co – Elemento químico cobalto	
P – Elemento químico fósforo	

$E_{cor}$  – Potencial de corrosão

$E_{pite}$  – Potencial de pite

$I_{cor}$  – Corrente de corrosão

$Cl^-$  – Íon cloreto

RT – Tensão de ruptura

LE – Limite de escoamento

RA – % estricção

ALsve – % de alongamento

## RESUMO

A ampla utilização dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser justificada pela combinação favorável de propriedades, tais como: resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade. As propriedades destes aços são afetadas, não somente pela matriz austenítica, mas, também, por inúmeras outras fases tais como ferrita  $\delta$ , carbonetos, fases intermetálicas, nitretos, sulfetos, boretos e martensita induzida por deformação. A quantidade, o tamanho, a distribuição e a forma destas fases têm influência marcante nas propriedades do material. Um melhor entendimento da resposta de cada etapa de fabricação torna-se de grande valia na busca de processos mais otimizados e de maior previsibilidade. Este trabalho buscou comparar as características de barras laminadas de diâmetro 31,75 mm de aço inoxidável austenítico do tipo Fe-17%Cr-12%Ni-2,5%Mo (AISI 316L) como laminada e após tratamento térmico de solubilização. As amostras foram submetidas a ensaios de sensitização, conforme norma ASTM A262 - 93 A, ensaio de corrosão por exposição à névoa salina, segundo NBR 8094 e ASTM B 117, análises microestruturais através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, análise comparativa das curvas de polarização e avaliação de algumas propriedades mecânicas. Testes realizados não apontam diferenças significantes nos ensaios realizados para verificar a influência na resistência à corrosão generalizada e à corrosão intergranular (sensitização). As análises das propriedades mecânicas apontam que o material que não sofreu tratamento de solubilização apresenta uma resistência mecânica maior, podendo estar associada a um menor tamanho de grão, porém menor alongamento, este podendo estar associado com uma maior concentração de ferrita delta. Através do ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica e a análise da morfologia da superfície dos aços estudados, pôde-se perceber que o aço AISI 316L sem tratamento apresentou um comportamento mais nobre em termos de resistência à corrosão localizada.

## **ABSTRACT**

### **COMPARATIVE STUDY OF AISI 316L ROLLED BARS WITH AND WITHOUT SOLUTION ANNEALING HEAT TREATMENT**

The wide utilization of austenitic stainless steel can be justified by its favorable properties combinations such as: corrosion and oxidation resistance, hot work resistance, workability and weldability. Not only does the austenitic matrix affect the properties but also the range of possible phases such as  $\delta$ -ferrite; carbides precipitation, intermetallic phases, nitrides, sulfides, borides and deformation-induced martensite. The quantity, size, distribution and morphology of these phases have great influence on the material properties. Understanding the influence of each fabrication step becomes necessary to achieve an optimum and predictable process. The purpose of the present work was comparing the characteristics of 31,75 mm austenitic stainless steel round bars type Fe-17%Cr-12%Ni-2,5%Mo (AISI 316L) as rolled and after solution annealing heat treatment. The tested specimens were submitted to the susceptibility to intergranular attack test in accordance with ASTM A262 - 93 A standard, salt spray test in accordance with NBR 8094 and ASTM B 117 standard, microstructural analyses through optical microscopy and SEM (scanning electron microscopy), potentiodynamic polarization analysis and evaluation of some mechanical properties. Tests performed do not indicate significant differences between the sample that was heat treated and the one that was just rolled, concerning the salt spray test and the susceptibility to intergranular attack test. The mechanical properties tests indicate that the solution annealing heat treatment specimen had greater mechanical resistance which could be related to smaller grain size, but smaller elongation that could be associated with greater  $\delta$  ferrite concentration. Potentiodynamic polarization and the morphology analysis indicated that the samples without heat treatment had shown better pit corrosion resistance.

## 1 INTRODUÇÃO

Combinação favorável de propriedades, tais como: resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade, justificam a ampla utilização dos aços inoxidáveis austeníticos.

A principal característica dos aços inoxidáveis é a elevada resistência à corrosão e a habilidade de formação de um filme passivador formado essencialmente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (LLEWELLYN 1994). As características destes filmes dependem fortemente da quantidade de elementos de liga como cromo (OSOZAWA 1966), molibdênio (SAKASHITA et al. 1978) e nitrogênio (ECKENROD 1979). Condições de oxidação, suscetibilidade ao pite (corrosão localizada) e suscetibilidade à corrosão intergranular afetam, também, a passividade destes aços (CHIAVERINI 1996).

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 (PADILHA 1994). Esta tendência se acentua com o aumento da temperatura acima de  $1100^\circ\text{C}$ . Em temperaturas de envelhecimento ou serviço (abaixo de  $900^\circ\text{C}$ ), ela se decompõe em austenita e fases intermetálicas.

As propriedades são afetadas, não somente pela matriz austenítica, mas, também, por inúmeras fases tais como ferrita  $\delta$  (RHO et al. 2000 e LUPPO et al. 1999), carbonetos, fases intermetálicas (VACH et al. 2008 e KWIETNIEWSKI 1996), nitretos, sulfetos, boretos e martensita induzida por deformação que podem estar presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos. A quantidade, o tamanho, a distribuição e a forma destas fases têm influência significativa nas propriedades do material.

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam poucos problemas em aplicações onde este necessite ser soldado. Este fato se deve a sua elevada tenacidade e ausência de transformação martensítica (LLEWELLYN 1994). Desta forma, os aços inoxidáveis austeníticos não são suscetíveis à formação de trincas encontradas em aços inoxidáveis martensíticos e não requerem nem pré-aquecimento nem pós-aquecimento. Porém, a obtenção

de pequenas quantidades de ferrita delta pode diminuir a suscetibilidade de formação de trincas de solidificação em aços austeníticos que apresentam estrutura praticamente austenítica (LUNDIN 1983). Porém, em quantidades elevadas, pode levar a fragilização devido à formação de fases intermetálicas, como a fase sigma (ESCRIBA et al. 2006), quando submetido à temperatura de serviço elevada (VASUDEVAN et al. 2003). Geralmente se utiliza uma quantidade em torno de 5% de ferrita (LLEWELLYN 1994).

Os aços inoxidáveis austeníticos tornam-se suscetíveis à corrosão intergranular quando submetidos a temperaturas entre 500 a 800°C, geralmente devido a condições de serviço ou soldagem (AYDOĞDU 2006 e MATULA et al. 2001). Esta precipitação de carbonetos resulta na diminuição do teor de cromo nas regiões adjacentes aos contornos de grão. Regiões que têm a sua resistência à corrosão drasticamente comprometida, tornando o material suscetível à corrosão intergranular em certos meios. As zonas termicamente afetadas por operação de soldagem são particularmente sensíveis a esta forma de corrosão, já que durante o ciclo térmico da soldagem parte do material fica mantida na faixa crítica de temperaturas (DIAS et al. 2002). A consideração deste fenômeno levou ao desenvolvimento dos aços inoxidáveis austeníticos baixo carbono, 304L, 316L e 317L, nos quais o teor de carbono é controlado em um máximo de 0,03%, ficando assim extremamente reduzida a possibilidade de sensibilização (FONTANA 1967).

Os aços inoxidáveis austeníticos são bastante utilizados em indústria de alimentos e bebidas, química, petroquímica, de fertilizantes, aeroespacial, médico/odontológica, farmacêutica, de artigos de cozinha, etc. A estrutura de um aço inoxidável austenítico para aplicação como implante, segundo a norma ASTM F-138, deve ser completamente austenítica, ou seja, isenta de ferrita delta.

Dentre as etapas de fabricação de barras laminadas a quente do aço inoxidável austenítico AISI 316L temos o endireitamento, que tem como propósito atender as especificações de empenamento das etapas posteriores de processamento. Porém, o endireitamento destas barras apresenta certa dificuldade, devido ao elevando grau de empenamento prévio oriundo da etapa de tratamento térmico de sensibilização. Segurança dos trabalhadores e baixa produtividade são os principais problemas enfrentados no processamento deste material.

O objetivo principal deste trabalho foi estudar de forma comparativa as características de barras laminadas de diâmetro 31,75 mm do aço inoxidável austenítico do tipo Fe-17%Cr-12%Ni-2,5%Mo (AISI 316L) como laminada e após tratamento térmico de solubilização.



Características como resistência ao fenômeno de sensitização, resistência à corrosão por exposição à névoa salina, resistência mecânica e dureza, foram analisadas. Análise de imagem, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram utilizadas. O ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica foi utilizado para comparar o comportamento destes aços em meio salino.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aços inoxidáveis

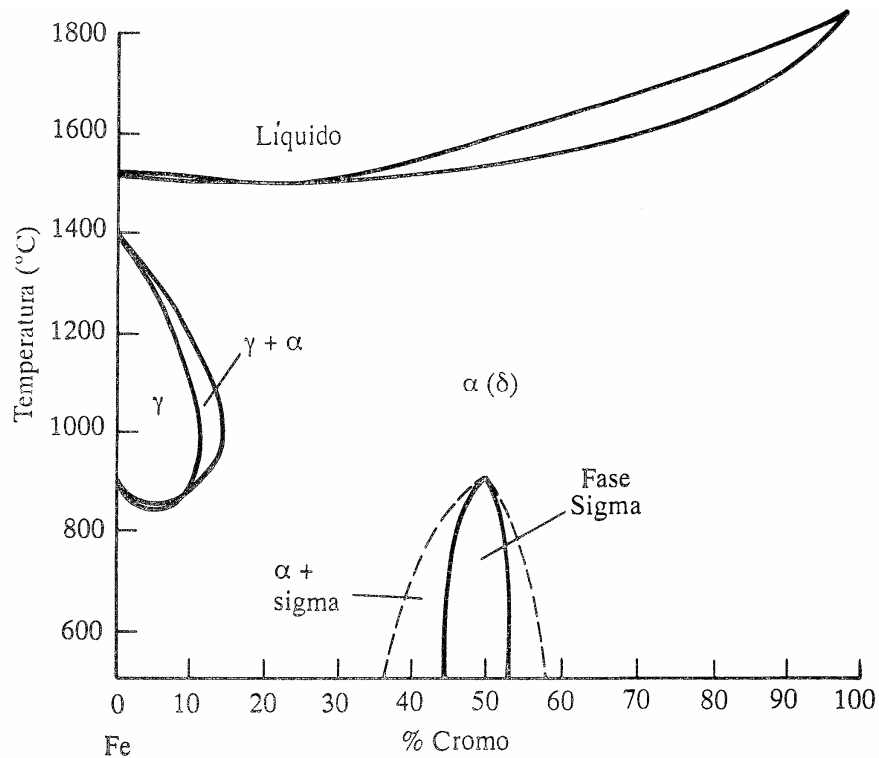
Os aços inoxidáveis são selecionados como materiais para engenharia, principalmente devido à sua excelente resistência à corrosão em diversos meios. Para que esses aços sejam considerados “inoxidáveis” é necessário que contenham no mínimo 11% de cromo. Poucos aços inoxidáveis contêm mais que 30% de cromo ou menos que 50% de ferro.

De acordo com a teoria clássica, o cromo forma um filme (espessura de 30 a 50  $\mu\text{m}$  (CHIAVERINI 1996)) invisível e aderente de um óxido rico em cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), também denominado filme passivador (LLEWELLYN 1994). As características destes filmes dependem fortemente da quantidade de elementos de liga como cromo (OSOZAWA 1966), molibdênio (SAKASHITA et al. 1978) e nitrogênio (ECKENROD 1979). Condições de oxidação, suscetibilidade ao pite (corrosão localizada) e suscetibilidade à corrosão intergranular afetam, também, a passividade destes aços (CHIAVERINI 1996). Para que se produza o óxido protetor, o aço inoxidável tem de ser exposto a agentes de oxidação (SMITH 1998 e ASM 1994).

Outros elementos como níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio são adicionados para induzir à formação de certas microestruturas e/ou garantir propriedades adequadas a solicitações mecânicas, temperaturas e meios agressivos específicos (ASM 1994). O teor de carbono nos aços inoxidáveis varia de 0,015% a 1,2% em peso (JÚNIOR 2002).

O mais simples dos aços inoxidáveis consiste em uma liga Fe-Cr. Assim para o melhor entendimento das fases formadas com percentual de cromo adicionado, a utilização do diagrama de equilíbrio Fe-Cr se faz necessária. O diagrama de fases ilustrado na Figura 2.1 apresenta duas características principais: a presença de fase sigma em torno de 50% de cromo e o restrito campo da fase austenítica. O diagrama Fe-Cr pode ser utilizado tanto para os aços inoxidáveis martensíticos quanto para os ferríticos, sendo que para esse último a aplicação é direta. Para os aços inoxidáveis martensíticos, a transformação de fase depende da

possibilidade de se levar o material ao campo austenítico seguido de resfriamento relativamente rápido.



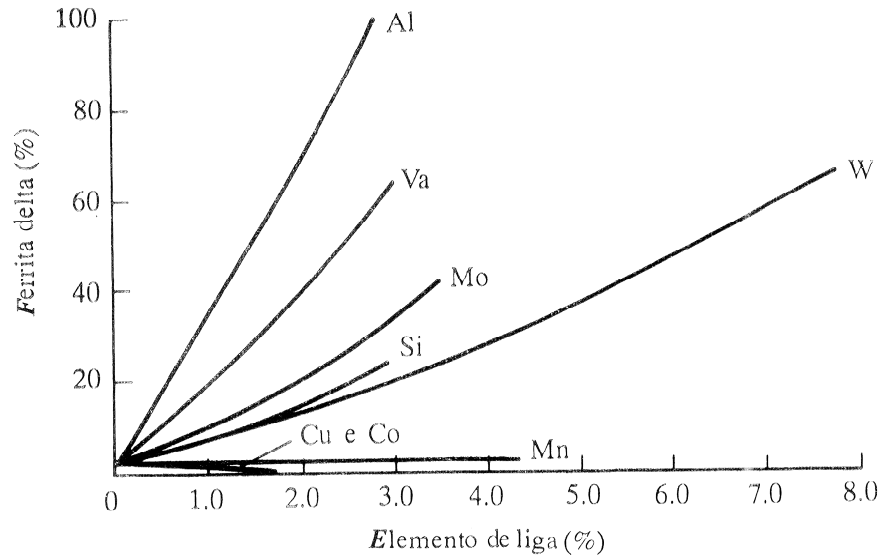
**Figura 2.1** - Diagrama de fases Fe-Cr (LLEWELLYN 1994).

A Figura 2.2 apresenta um diagrama da família dos aços inoxidáveis quanto à composição química e suas propriedades.

Nos aços inoxidáveis existem 3 principais tipos de microestrutura: ferrita, austenita e martensita. Assim os aços inoxidáveis podem ser divididos em cinco famílias. Quatro delas são baseadas na estrutura/microestrutura cristalina: ferríticos, martensíticos, austeníticos e duplex (ferríticos + austeníticos) e a quinta família, aço inoxidável endurecido por precipitação, é baseado no tipo de tratamento térmico utilizado (ASM 1994). Essas famílias serão detalhadas posteriormente.



têm efeito similar ao nitrogênio e promovem a formação de austenita. A Tabela 2.1 fornece um guia do potencial de vários elementos como formadores de ferrita ou austenita.



**Figura 2.3** - Efeito dos vários elementos de liga na estrutura na liga 17% Cr 4% Ni (LLEWELLYN 1994).

**Tabela 2.1** - Potencial de vários elementos como formadores de ferrita ou austenita (LLEWELLYN 1994).

Elemento	Varição na ferrita $\delta$ por 1,0% em peso	Efeito
N	-200	Formadores de Austenita
C	-180	
Ni	-10	
Co	-6	
Cu	-3	
Mn	-1	
W	8	Formadores de Ferrita
Si	8	
Mo	11	
Cr	15	
V	19	
Al	38	

Assim, o carbono e nitrogênio são, particularmente, fortes formadores de austenita. Por outro lado, elementos como o Al e o V são fortes formadores de ferrita. Titânio e nióbio são, também, formadores de ferrita, além disso, esses elementos têm um efeito adicional na

formação de ferrita, pois são fortes formadores de carbonetos e nitretos podendo, desta forma, eliminar os efeitos de formação de austenita do carbono e do nitrogênio.

Para descrever o efeito da composição química na microestrutura dos aços inoxidáveis foi introduzido o conceito de  $Cr_{eq}$  (cromo equivalente) e  $Ni_{eq}$  (níquel equivalente). Esta é uma forma conveniente de apresentar o efeito dos diversos elementos na evolução microestrutural, relativo ao efeito do cromo e níquel. Conforme descrito por Ferrandini (FERRANDINI et al. 2006), as equações do  $Cr_{eq}$ . (Equação 2.1) e  $Ni_{eq}$ . (Equação 2.2) são:

**Equação 2.1** 
$$Ni_{eq} = \%Ni + a(\%Mn) + b(\%C) + c(\%N)$$

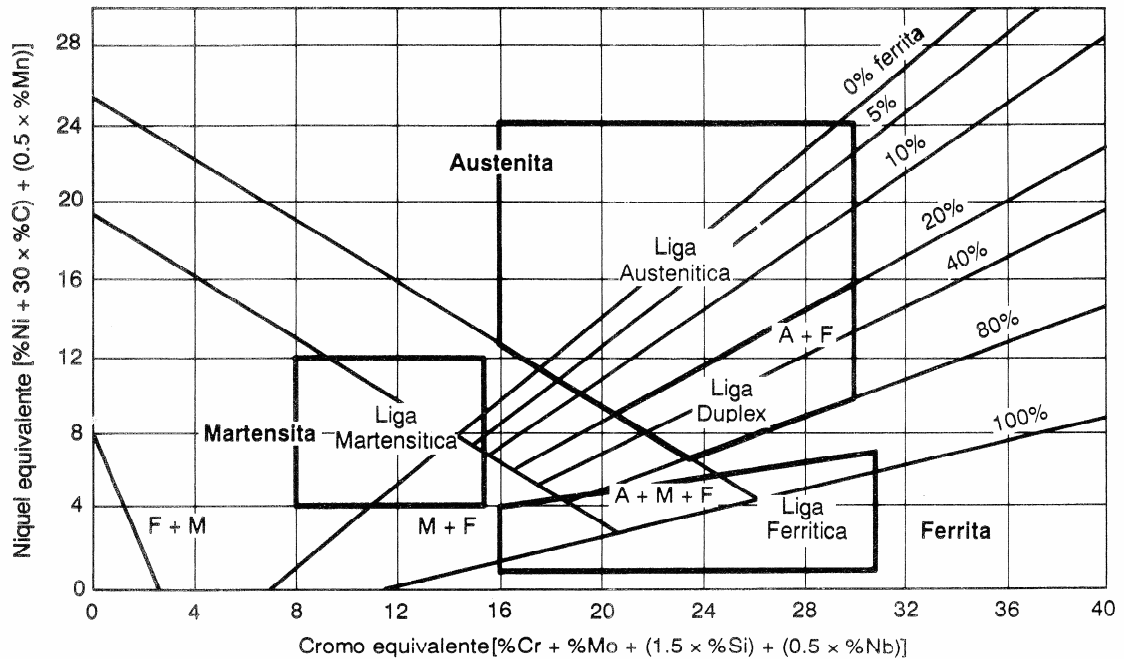
**Equação 2.2** 
$$Cr_{eq} = \%Cr + d(\%Si) + e(\%Mo) + f(\%Ti) + g(\%Nb)$$

Os coeficientes das equações acima encontram-se na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2** - Valores dos coeficientes utilizados para obter Ni e Cr equivalentes (FERRANDINI et al. 2006).

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>Referência</i>
0,5	30	-	1,5	1	-	0,5	Suutala
0,5	30	30	1,5	1	-	0,5	Brooks
0,5	30	-	1,5	1	-	0,5	Rajasekhar
0,5	30	-	1,5	1	2	0,5	Takalo

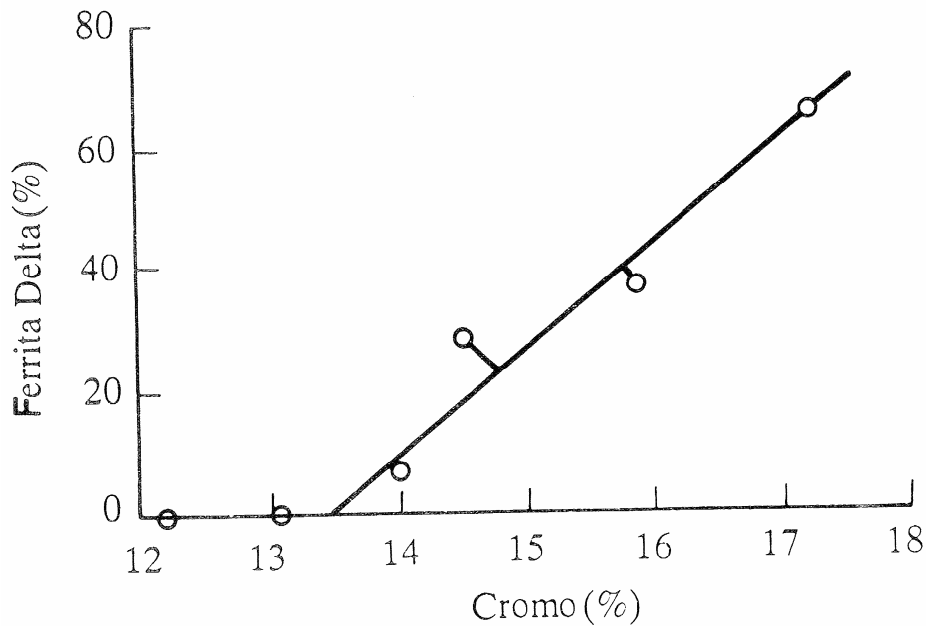
Plotando-se o cromo e o níquel equivalentes em eixos opostos, obtemos um gráfico que relaciona a composição e a microestrutura para os aços inoxidáveis. Este diagrama é conhecido como diagrama de Schaeffler (Figura 2.4). Apesar desse diagrama ser desenvolvido em condições fora do equilíbrio, primeiramente para aços inoxidáveis soldados, ele é muito usado para ilustrar o potencial ferritizante e austenitizante dos elementos e determinar a estrutura de certas composições químicas.



**Figura 2.4** - Diagrama contínuo de Schaeffler para os aços inoxidáveis (ASM 1994).

### 2.2.1 Cromo

Os aços inoxidáveis são, basicamente, ligas de ferro-cromo. Outros metais atuam como elementos de liga, mas o cromo é mais importante e sua presença é indispensável para conferir a resistência à corrosão desejada. À medida que se coloca cromo no aço, a resistência à corrosão aumenta progressivamente devido à formação de um filme protetor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . O primeiro filme formado é observado ao redor de 10,5% de cromo, porém sua resistência limita-se à proteção atmosférica (JÚNIOR 2002). O cromo é o membro do grupo dos elementos conhecidos como formadores de ferrita, o qual expande o campo da fase  $\alpha$  e diminui o campo da fase  $\gamma$ . Irvine e colaboradores, citado por Llewellyn (LLEWELLYN 1994) demonstraram o efeito da quantidade de cromo na formação de ferrita delta. Esse efeito pode ser observado na Figura 2.5 para um aço contendo 0,1% de carbono tratado e solubilizado à 1050°C. O cromo, assim como todos os elementos estabilizadores da ferrita, em geral, promove a formação de fase  $\sigma$ .



**Figura 2.5** - Efeito da quantidade de Cr num aço solubilizado à 1050°C com 0,1% C (LLEWELLYN 1994).

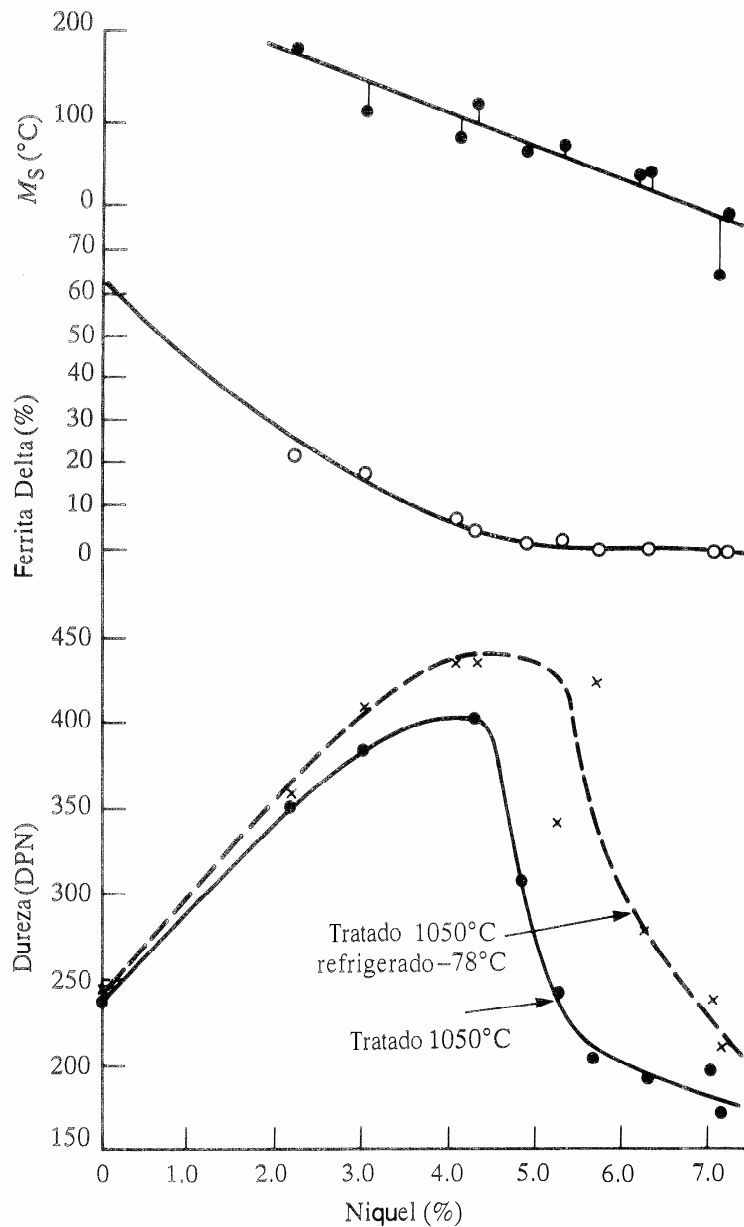
### 2.2.2 Níquel

O níquel é um estabilizador da austenita com dois efeitos fundamentais:

- Aumenta a estabilidade do campo da austenita (aços com baixo carbono e com mais de 24% de Ni permanecem austeníticos em temperatura ambiente);
- Aumenta a dureza dos aços diminuindo as temperaturas de transformação  $M_s$ - $M_f$  (aços contendo 3,5% de Ni tornam-se temperáveis ao ar em secções intermediárias, enquanto que com 8% de Ni esses aços tornar-se-ão martensíticos mesmo após resfriamento lento). No entanto, adições superiores a 4% de Ni levam a uma diminuição da dureza devido à transformação incompleta da martensita e a formação de austenita retida. O efeito da quantidade de níquel na estrutura, dureza e temperatura  $M_s$  de um aço contendo 0,1% de Carbono e 17% de cromo pode ser visto na Figura 2.6.

Em meios redutores, o níquel é efetivo para promover a repassivação e é particularmente útil em resistir à corrosão em ácidos minerais. Em quantidades de 8 a 10% ocorre a diminuição da resistência à corrosão sob tensão, porém acima desse percentual a resistência à corrosão sob tensão é restabelecida (JÚNIOR 2002).





**Figura 2.6** - Efeito quantidade de Ni na estrutura, dureza e temperatura  $M_s$  de um aço contendo 0,1% C 17% Cr (LLEWELLYN 1994).

Pequenas quantidades de níquel aumentam a taxa de formação de fase  $\sigma$ , porém em grandes quantidades na qual há a estabilização da austenita, a formação de fase  $\sigma$  é retardada.

### 2.2.3 Manganês

O manganês tem sido considerado como um estabilizador da austenita assim como o níquel. Adições de 1 a 2% de Mn têm pouca influência nos aços inoxidáveis martensíticos.

Grandes adições (acima de 10%), entretanto, produzem aumento na proporção da austenita residual após têmpera (COLOMBIER 1967). O manganês com o enxofre forma o sulfeto de manganês, o qual tem uma boa resistência à corrosão. A morfologia e composição destes sulfetos podem ter efeitos relevantes na resistência à corrosão, especialmente ao pite (ASM 1994).

Assim como o níquel, pequenas quantidades de manganês aumentam a taxa de formação de fase  $\sigma$ , porém em grandes quantidades na qual há a estabilização da austenita, a formação de fase  $\sigma$  é retardada.

#### **2.2.4 Carbono**

O primeiro efeito da adição de carbono na liga Fe-Cr é alterar o limite da lupa austenítica para maiores concentrações de cromo e aumentar o campo da fase  $\alpha + \gamma$ . A Figura 2.7 mostra a influência do carbono na lupa austenítica. O segundo efeito do carbono é formar carbonetos especiais. No ponto de vista de resistência à corrosão, esses carbonetos são deletérios, uma vez que ao reagirem com o cromo diminuem o teor deste na matriz.

O carbono também promove a formação de austenita. Nos aços inoxidáveis martensíticos, o carbono é utilizado para alcançar dureza por tratamento térmico. Adições de carbono nos aços inoxidáveis aumentam a formação de fase  $\sigma$  por formarem carbonetos de cromo, desta forma há a redução da quantidade de cromo em solução sólida.

#### **2.2.5 Molibdênio**

O molibdênio influencia na estabilidade do filme passivo e na resistência química dos aços inoxidáveis em presença de ácidos redutores e íons cloreto, uma vez que a passivação promovida pelo cromo nesses ambientes é menos estável (COLOMBIER 1967). Similarmente ao cromo e ao silício, o molibdênio estabiliza e forma a ferrita. A adição de Mo aumenta a resistência à corrosão por pites (LO et al. 2009) e à corrosão galvânica (JÚNIOR 2002). No aço AISI 316L, a adição de Mo aumenta a resistência à corrosão por pite em ácido fosfórico e acético (JÚNIOR 2002).

O molibdênio, mesmo em pequenas quantidades, acelera a formação da fase  $\sigma$ .

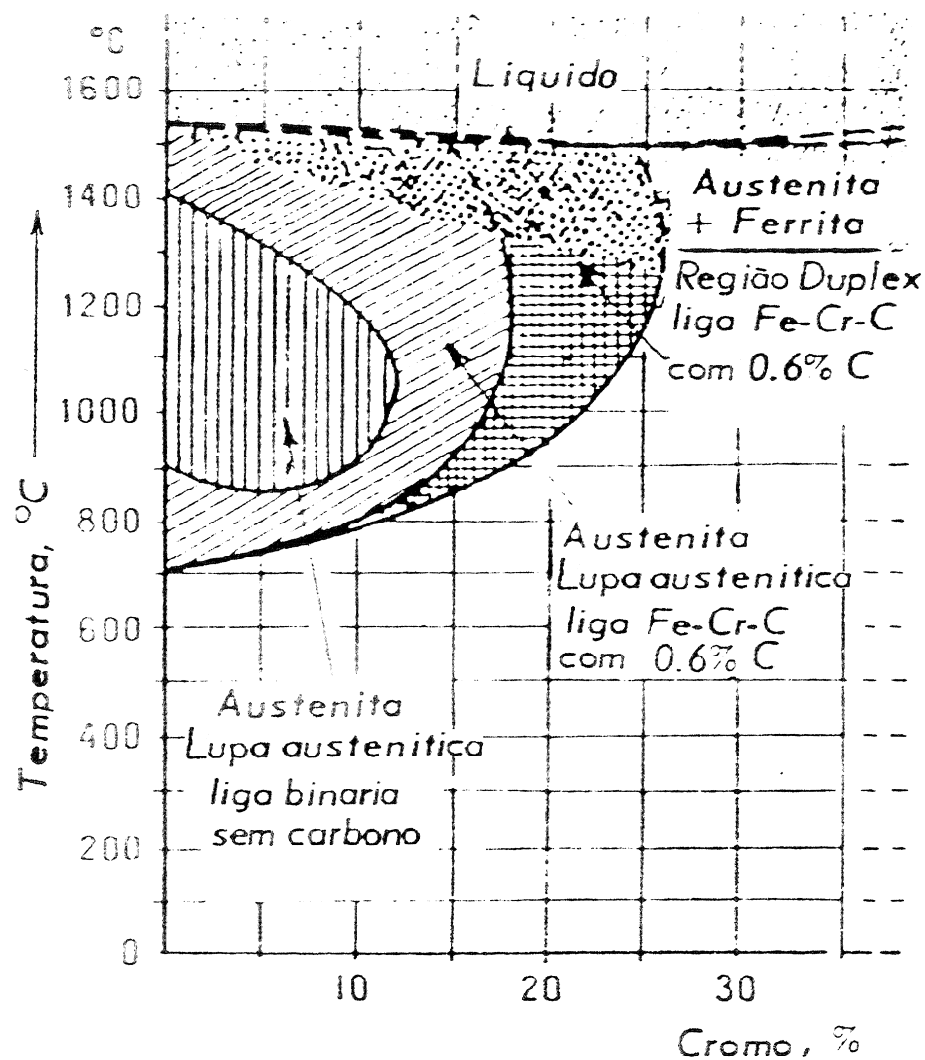


Figura 2.7 - A influência do carbono na liga Fe-Cr (COLOMBIER 1967).

### 2.2.6 Nitrogênio

O nitrogênio tem efeito similar ao carbono e ao cromo nos aços Cr-Ni. O nitrogênio é um estabilizador da austenita e tem sido usado para manter a estrutura austenítica em aços nos quais a quantidade de níquel tem sido reduzida por razões econômicas. Em aços inoxidáveis ferrítico fundido, o nitrogênio atua como refinador de grão (COLOMBIER 1967). Em aços inoxidáveis austeníticos, a adição de nitrogênio é benéfica, pois aumenta a resistência à corrosão por pite e retarda a formação da fase Cr-Mo.

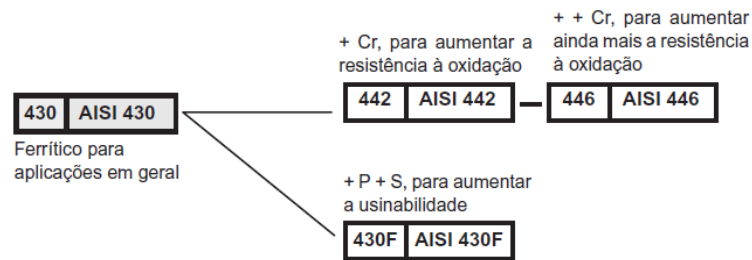
### 2.3 Aço inoxidável ferrítico

Os aços inoxidáveis ferríticos são magnéticos não podendo ser endurecidos por tratamento térmico e não têm sua resistência aumentada com a deformação a frio. Em geral, esses aços não apresentam elevada resistência. A sua tensão de escoamento varia de 275 a 350 MPa (NÚCLEO INOX 2009) e sua baixa tenacidade e suscetibilidade à sensitização limitam sua fabricabilidade e tamanho de secção utilizada. Devido à fragilização que ocorre quando esse aço é exposto por longo tempo à temperatura de 475°C (fenômeno denominado fragilização a 475°C), sua utilização é limitada à 250°C (ASM 1994). Essa fragilização é associada à formação de fase intermetálica  $\sigma$  (COLOMBIER 1967). A principal vantagem é a sua resistência à corrosão sob tensão em ambiente contendo cloreto, à corrosão atmosférica e à oxidação com custo relativamente baixo.

Os aços inoxidáveis ferríticos contêm de 10,5 a 30% de cromo, com pequenas quantidades de outros elementos formadores de austenita como o carbono, nitrogênio e níquel. O teor de cromo pode ser superior ao percentual encontrado nos aços inoxidáveis martensíticos e o teor de carbono não supera 0,35% em peso. Seu uso, em geral, depende do conteúdo de cromo presente (ASM 1994):

- Aços inoxidáveis ferríticos baixo cromo (em torno de 11%): São utilizados em meios corrosivos e oxidantes e têm boa trabalhabilidade a baixo custo. Esses aços têm aumentado sua aceitação para o uso no sistema de exaustão automotivo.
- Aços inoxidáveis ferríticos médio cromo (16 a 18%): São utilizados na indústria de decoração e cutelaria. Esses aços não são tão fáceis de fabricar quanto os de baixo cromo, uma vez que possuem baixa tenacidade e soldabilidade.
- Aços inoxidáveis ferríticos alto cromo (19 a 30%): Também designados como super ferríticos são utilizados em aplicação que requer um alto nível de resistência à corrosão e oxidação. Essas ligas geralmente contêm tanto alumínio quanto molibdênio e têm baixa quantidade de carbono. Elementos como titânio e nióbio, os quais são elementos estabilizadores, são adicionados para prevenir a sensitização e melhorar as propriedades pós soldagem.

A Figura 2.8 mostra a influência dos elementos de liga nas propriedades do aço inoxidável ferrítico AISI 430.



**Figura 2.8** - Influência dos elementos de liga nas propriedades do aço inoxidável ferrítico AISI 430 (GERDAU 2009).

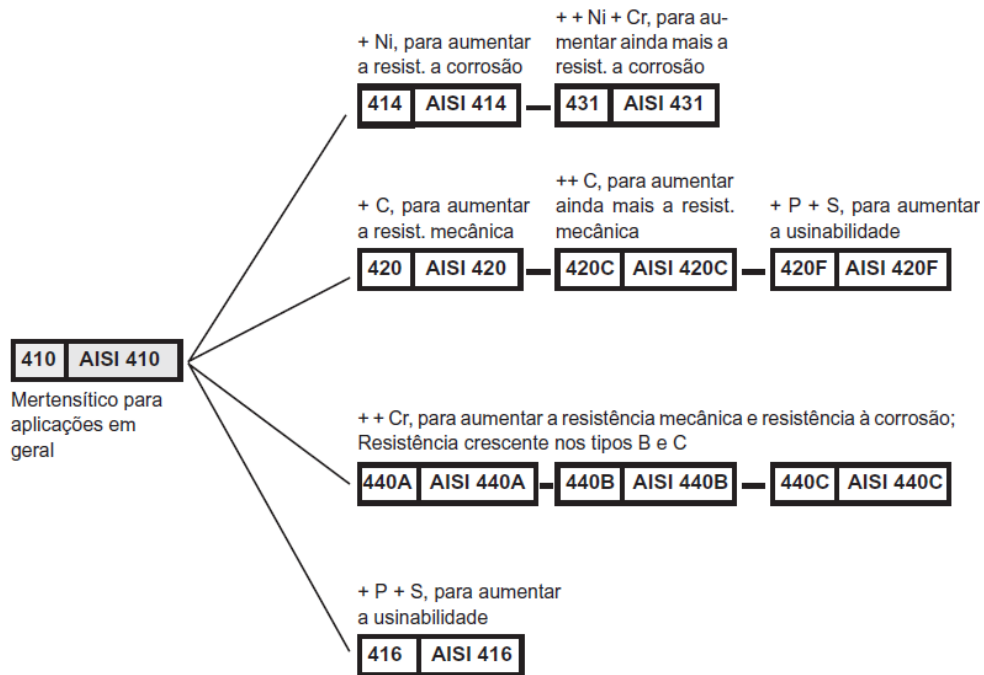
## 2.4 Aço inoxidável martensítico

Os aços inoxidáveis martensíticos são similares às ligas Fe-Cr que são austenitizadas, endurecidas por têmpera, e então revenidas para aumentar a ductilidade e tenacidade. Essas ligas são ferromagnéticas, endurecíveis por tratamento térmico e sua resistência à corrosão é boa em ambientes brandos. O percentual de cromo varia de 10,5 a 18% em peso e o percentual de carbono é no máximo 1,2% (ASM 1994). A quantidade de cromo e carbono é balanceada para garantir a estrutura martensítica após têmpera. Elementos como o nióbio, silício, tungstênio e vanádio podem ser adicionados para modificar a temperabilidade. A Figura 2.9 mostra a influência dos elementos de liga nas propriedades do aço inoxidável martensítico AISI 410. Na condição solubilizada, sua tensão de escoamento é de 275 MPa e geralmente são trabalhados nessa condição.

Os aços inoxidáveis martensíticos podem ser divididos em quatro grupos (COLOMBIER 1967):

- Grupo I (carbono menor que 0,15% e cromo de 12 a 14%): São utilizados especialmente devido a sua combinação de boas propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão;
- Grupo II (carbono de 0,2 a 0,4% e cromo de 13 a 15%): Os membros desse grupo que apresentam baixo teor de carbono têm a mesma utilização do grupo I. Já os que possuem alto teor de cromo são utilizados para cutelaria;
- Grupo III (carbono de 0,6 a 1% e cromo de 14 a 15%): Esses aços são utilizados quando se necessita uma elevada dureza sem se importar com a ductilidade;

- Grupo IV (carbono em torno de 0,1% , cromo de 16 a 20% e níquel de 2 a 4%): O principal objetivo desses aços é combinar as boas propriedades mecânicas da classe dos martensíticos com uma melhor resistência à corrosão incorporada com a quantidade de cromo. O níquel é adicionado para manter boa dureza e propriedades mecânicas.



**Figura 2.9** - Influência dos elementos de liga nas propriedades do aço inoxidável martensítico AISI 410 (GERDAU 2009).

## 2.5 Aço inoxidável duplex

Os aços inoxidáveis duplex apresentam em sua estrutura uma mistura entre austenita e ferrita. Essa estrutura é, de fato, determinada pelo balanço dos elementos formadores de ferrita (Mo, W, V, Ti, Nb, Si e Al) e daqueles que estabilizam a austenita (C, N, Cu, Co, Mn e Ni) (COLOMBIER 1967). A exata quantidade de cada fase é uma função da composição e do tratamento térmico. A maioria das ligas é feita para conter quantidades iguais de ambas as fases na condição solubilizada. Os elementos nitrogênio, molibdênio, cobre, silício e tungstênio são adicionados para controlar o balanço estrutural e propiciar à liga certas

características de resistência à corrosão (ASM 1994). O aumento da quantidade de cromo é acompanhado pela melhoria na resistência à corrosão em certos reagentes.

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex é similar a dos aços inoxidáveis austeníticos, que têm quantidades parecidas de elementos de liga (JÚNIOR 2002). Por outro lado, os aços inoxidáveis duplex apresentam elevados limites de resistência à tração e escoamento e melhor resistência à corrosão sob tensão que seu par austenítico. O valor de tenacidade dos aços inoxidáveis duplex encontra-se entre os valores dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. Esses aços podem ser soldados com muito menos risco de formar trinca que os aços inoxidáveis austeníticos (COLOMBIER 1967).

## **2.6 Aço inoxidável endurecido por precipitação (*PH*)**

Os aços inoxidáveis *PH* são ligas Cr-Ni contendo elementos que propiciam o endurecimento por precipitação como o cobre, alumínio e titânio por tratamento de envelhecimento. Os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação podem ser tanto austenítico quanto martensítico na condição solubilizada. Esses aços são classificados como austeníticos, semiausteníticos ou martensíticos.

Os aços inoxidáveis *PH* semiausteníticos são subsequenteiramente tratados termicamente onde a austenita transforma-se em martensita. O trabalho a frio é utilizado, algumas vezes, para facilitar a formação dos precipitados.

A tensão de escoamento dos aços inoxidáveis *PH* varia entre 515 a 1415 MPa, a tensão de ruptura de 860 a 1520 MPa e alongamento de 1 a 25% (ASM 1994). Devido a sua alta resistência mecânica, a maior parte da aplicação dos aços inoxidáveis *PH* está concentrada na indústria aeroespacial e de alta tecnologia.

## **2.7 Aço inoxidável austenítico**

Os aços inoxidáveis austeníticos são, essencialmente, ligas ternárias Fe-Cr-Ni, contendo uma quantidade de cromo de 16 a 26%, níquel até 35% e manganês até 15%. Esses aços são, essencialmente, não magnéticos na condição solubilizada (LO et al. 2009) e não podem ser endurecidos por tratamento térmico. Porém, através de deformação a frio, esses

aços podem ter sua dureza aumentada (ASM 1994). O aumento de resistência pela deformação a frio depende do conteúdo de elementos de liga, sendo que com o aumento da quantidade desses o aumento da resistência, devido ao trabalho a frio, diminui. Os aços inoxidáveis austeníticos possuem excelentes propriedades criogênicas, alta resistência a elevadas temperaturas e elevada resistência à oxidação (MILITITSKY 2008). Embora o níquel seja o principal elemento utilizado para estabilizar a austenita, carbono e nitrogênio também são utilizados, uma vez que eles são solúveis na estrutura cúbica de face centrada (CFC).

Outra propriedade que depende da quantidade do conteúdo de elementos de liga é a resistência à corrosão. Molibdênio é adicionado nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316 e AISI 317 para aumentar a resistência à corrosão em ambientes contendo cloreto. Ligas contendo alto teor de cromo como AISI 309 e AISI 310 são utilizadas em ambientes oxidantes e de elevada temperatura, enquanto ligas com alto conteúdo de níquel (AISI 20Cb-3) são utilizadas em ambientes ácidos altamente redutores. Para prever corrosão intergranular após exposição à elevada temperatura, titânio ou nióbio são adicionados para estabilizar o carbono nos aços AISI 321 ou AISI 347. Baixos teores de carbono, também são utilizados para prevenir a corrosão intergranular como o aço AISI 304L e AISI 316L.

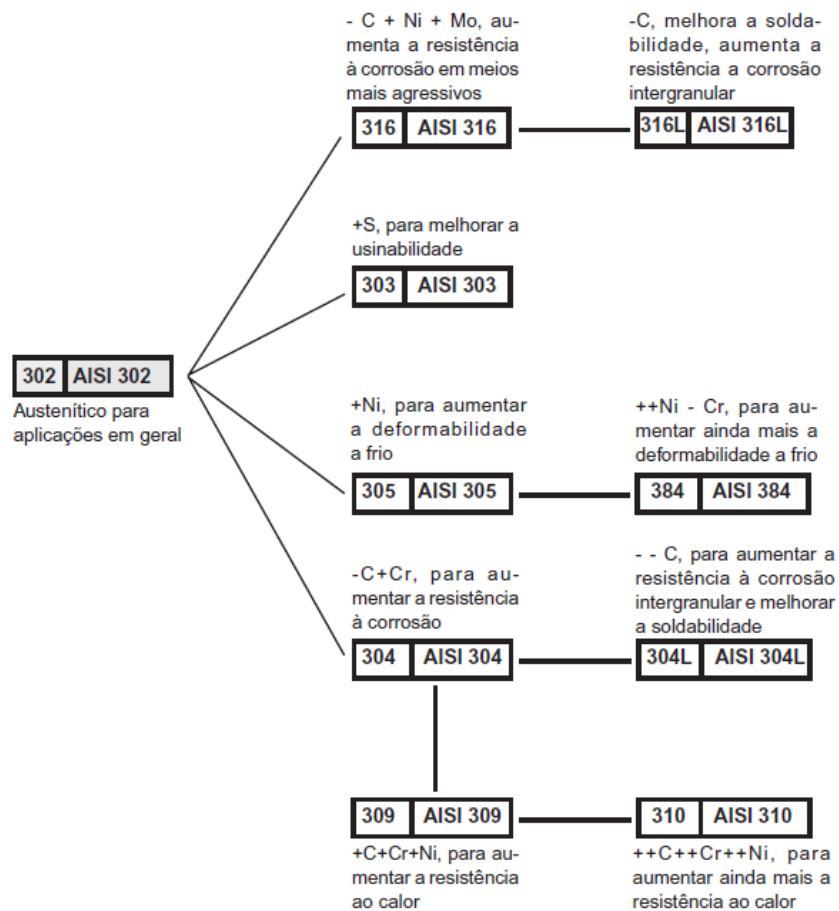
Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam uma única estrutura cristalina capaz de dissolver uma grande quantidade de carbono em elevadas temperaturas e manter esta estrutura supersaturada em solução sólida através de um rápido resfriamento (COLOMBIER 1967). Segundo Fukumoto, citado por Ferrandini (FERRANDINI et al. 2006), a microestrutura em um aço inoxidável austenítico depende do balanço da composição entre os elementos estabilizadores da austenita e ferrita, níquel e cromo, respectivamente. O efeito combinado dos elementos de liga na fração de austenita e ferrita  $\delta$  formados pode ser determinado pelo diagrama de Schaeffler.

A tensão de escoamento dos aços inoxidáveis austeníticos, na condição solubilizada, varia de 205 a 275 MPa, a tensão máxima antes da ruptura varia de 520 a 760 MPa e alongamento de 40 a 60% (ASM 1994). A Figura 2.10 mostra a influência dos elementos de liga nas propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 302.

Devido à precipitação de carbonetos ocorrer entre 425 e 900°C, a temperatura utilizada para o tratamento térmico de solubilização encontra-se bem acima desta faixa (ASM 2000). Esse tratamento consiste em aquecer o material em torno de 1100°C, para homogeneização da estrutura, seguido por rápido resfriamento, em ar ou água dependendo do tamanho da secção



(COLOMBIER 1967). O tempo, a temperatura e método de resfriamento dependem diretamente da espessura e do tipo de material. Assim, pequenas secções podem ser mantidas pouco tempo na temperatura de solubilização (de 3 a 5 minutos para cada 2,5mm de espessura), seguidas por rápido resfriamento ao ar (ASM 1994). Já secções maiores necessitam resfriamento com água após aquecimento. Para os aços inoxidáveis austeníticos baixo carbono (304L ou 316L), o conteúdo de carbono é suficientemente baixo, prevenindo a precipitação de carbonetos de cromo. Desta forma, os aços inoxidáveis de baixo carbono não requerem, necessariamente, tratamento térmico de solubilização para reter o carbono em solução sólida (ASM 2000). No entanto, estes aços não estão imunes à formação de carbonetos quanto expostos a longos períodos em temperatura de sensitização. Para o aço AISI 316L, a faixa de temperatura recomendada para o tratamento térmico de solubilização é de 1045 a 1105°C. O subsequente resfriamento pode ser feito ao ar, sendo que o resfriamento em água não é necessário. Para o aço AISI 316L, o resfriamento lento pode ocorrer por até 2 horas dentro da faixa de temperatura de 815 a 425°C sem perdas significativas por corrosão intergranular em atmosfera ambiente (ASM 2000).



**Figura 2.10** - Influência dos elementos de liga nas propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 302 (GERDAU 2009).

## 2.8 Sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Ni-Mo

Os diagramas de fase são de suma importância para sabermos as possíveis fases presentes em determinado material. Estes diagramas apresentam, no entanto, algumas limitações:

- O equilíbrio, na maioria dos sistemas, é difícil de ocorrer;
- As fases metaestáveis são ignoradas;
- A disponibilidade de diagramas de fases quaternários e com maior número de componentes é muito restrita.

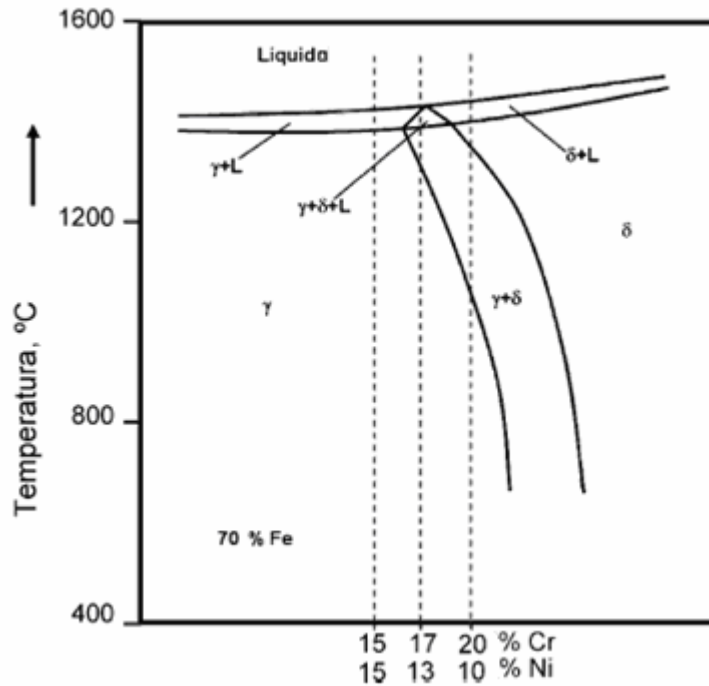
Desta forma, existem 3 principais sistemas para o entendimento da constituição dos aços inoxidáveis: Fe-Cr, Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Ni-Mo. O sistema Fe-Cr-Ni será detalhado a seguir.

### 2.8.1 Sistema Fe-Cr-Ni

O sistema Fe-Cr-Ni constitui a base dos aços inoxidáveis e resistentes ao calor com matriz predominantemente austenítica. As ligas pertencentes a este grupo podem apresentar, no seu estado bruto de fundição, estrutura parcialmente ferrítica ou totalmente austenítica. Além da ferrita e da austenita, pode ainda estar presente a fase sigma.

#### 2.8.1.1 Solidificação das ligas do sistema Fe-Cr-Ni

A solidificação dos aços inoxidáveis do sistema Fe-Cr-Ni pode iniciar-se com a formação de ferrita e/ou de austenita, depende do balanço da composição entre os elementos estabilizadores da austenita e ferrita, níquel e cromo, respectivamente. A Figura 2.11 mostra uma seção vertical (pseudobinário) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni, para 70% de Fe. Verifica-se que, para diferentes relações entre cromo e níquel, a solidificação pode resultar na formação de ferrita ou austenita como fase primária, à medida que os teores de cromo ou de níquel aumentam, respectivamente.



**Figura 2.11** - Secção transversal do diagrama de fases Fe-Cr-Ni para um aço contendo 70% de Fe (% em peso) (FERRANDINI et al. 2006).

Segundo Fukumoto, citado por Ferrandini (FERRANDINI et al. 2006), a microestrutura depende, também, dos parâmetros térmicos como taxa de resfriamento, taxa de crescimento e dos gradientes térmicos aplicados durante a transformação líquido/sólido.

O efeito dos elementos de liga na solidificação da microestrutura pode ser classificado em dois grupos: estabilizadores de fase  $\delta$  e  $\gamma$ , assim como o conteúdo de Cr e Ni equivalente, os quais estabelecem os diferentes modos de solidificação. Existem quatro modos possíveis de solidificação, os quais são relacionados com a composição das ligas e expresso pela razão  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ . (RAJASEKHAR et al. 1997 e FERRANDINI et al. 2006):

#### Modo A

Este modo ocorre quando  $Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,25$ : O processo de solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, completando-se com a formação apenas desta fase.



### Modo AF

Este modo ocorre quando  $1,25 < Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,48$ : A solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, ocorre a formação de ferrita entre os braços das dendritas, por efeito de segregação de elementos que promovem a formação de ferrita.



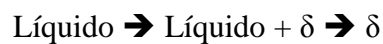
### Modo FA

Este modo ocorre quando  $1,48 < Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,95$ : A ferrita é a primeira fase a se solidificar na forma de dendritas. A austenita forma-se posteriormente na interface ferrita/líquido por intermédio de uma reação peritética ou, dependendo das condições de solidificação, reação eutética envolvendo 3 fases (Líquido +  $\gamma$  +  $\delta$ ). Após a nucleação, a austenita cresce para a ferrita e para o líquido, podendo, desta forma, estabilizar a ferrita no eixo da dendrita e, ainda, causar a formação de ferrita nos espaços interdendríticos.

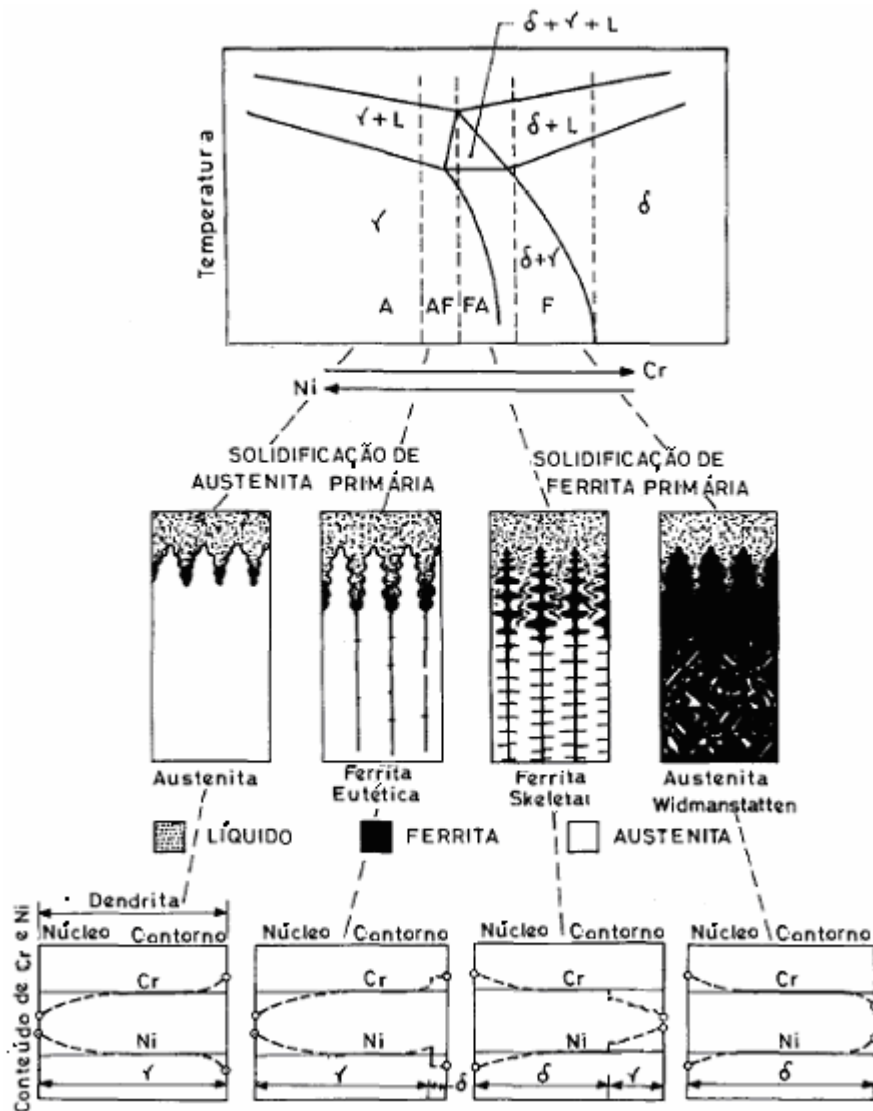


### Modo F

Este modo ocorre quando  $Cr_{eq}/Ni_{eq} > 1,95$ : A ferrita é a única fase a se formar na solidificação, tendo-se formação de ferrita no estado sólido posteriormente.



A posição relativa dos diversos modos de solidificação em um diagrama pseudobinário, assim como as estruturas resultantes em temperatura ambiente e as microsegregações associadas estão ilustradas na Figura 2.12.



**Figura 2.12** - Os respectivos locais dos vários modos de solidificação em uma secção transversal do diagrama ternário Fe-Cr-Ni, estruturas resultantes em temperatura ambiente e a direção da microsegregação durante a solidificação. Modificado de Rajasekhar (RAJASEKHAR et al. 1997).

A solidificação não ocorre, necessariamente, de acordo com apenas uma dessas seqüências apresentadas, desta forma, a nucleação simultânea de ferrita e austenita pode ocorrer em diferentes regiões da massa líquida devido a flutuações de composição química durante a solidificação ou por variações na taxa de resfriamento (PADILHA 1994). Ferrandini e colaboradores (FERRANDINI et al. 2006), em seu estudo sobre a solidificação do aço inoxidável AISI 316L, concluíram que a seqüência de solidificação usual deste aço era dada por Líquido  $\rightarrow$  Líquido +  $\gamma$   $\rightarrow$   $\gamma$ , mas dependendo do nível de segregação, a composição do líquido era alterada e a seqüência de solidificação passava para Líquido  $\rightarrow$  Líquido +  $\gamma$   $\rightarrow$

Líquido +  $\gamma$  +  $\delta$   $\rightarrow$   $\gamma$  +  $\delta$ . Neste caso a formação da ferrita ocorria nas regiões interdendríticas. A solidificação do aço AISI 304 foi observado por Huang e colaboradores (HUANG et al. 2008), neste estudo o modo AF de solidificação para uma taxa de solidificação de 0,05 K/s, também, ocorre para este aço, ou seja, ocorre primeiramente a precipitação de ferrita  $\delta$  no líquido e, num segundo estágio, a precipitação da fase  $\gamma$  nos contornos de grão da ferrita  $\delta$ .

No estado sólido, ocorreria a transformação de  $\delta$   $\rightarrow$   $\gamma_s$  +  $\delta_s$ , ou seja, a austenita crescendo para a ferrita remanescente do processo de solidificação, podendo ocorrer estabilização da ferrita devido à segregação de elementos ferritizantes para esta fase durante a transformação no estado sólido.

A ferrita pode ainda decompor-se no resfriamento em austenita e carbonetos através de uma reação do tipo eutetóide. A decomposição de ferrita em austenita e fase sigma também é possível. A seqüência de solidificação na qual ocorre a transição de ferrita para austenita é a que tem merecido maior atenção por parte dos pesquisadores. A sua importância se deve ao fato de que as ligas que iniciam a solidificação com a formação de ferrita têm se mostrado menos suscetíveis à presença de trincas a quente na solidificação e em processos de soldagem (PADILHA 1994).

## **2.9 Precipitados nos aços inoxidáveis austeníticos**

As fases formadas em aços inoxidáveis austeníticos durante a exposição na faixa de 500 a 900°C podem ser classificadas em dois grupos: carbonetos e fases intermetálicas. A precipitação destas fases resulta em alterações nas propriedades dos aços inoxidáveis, sendo que estas mudanças, quase que invariavelmente, afetam de forma adversa o desempenho destes (LO et al. 2009).

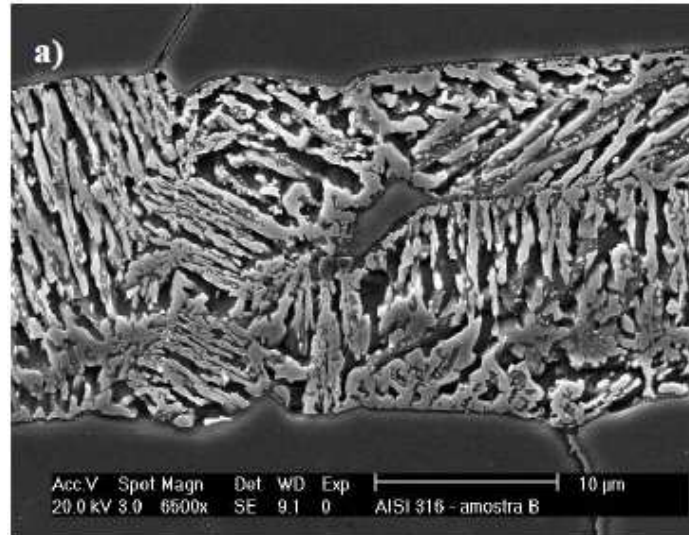
Freqüentemente, as matrizes dos aços inoxidáveis ditos austeníticos não são completamente austeníticas, mesmo após solubilização e antes do envelhecimento. A ferrita  $\delta$ , dependendo da composição, homogeneidade química e da historia térmica do aço, pode estar presente na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos. Esta tendência se acentua com o aumento da temperatura acima de 1000°C. Em temperatura de envelhecimento ou serviço (abaixo de 900°C), ela se decompõe em austenita e fases intermetálicas. A respeito desta decomposição, Singhal e Le May, citados por Padilha (PADILHA 1994), apontam 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. Ligas que contenham baixo carbono para minimizar a suscetibilidade à sensitização durante a soldagem (304L, 316L ou 317L) terão uma grande tendência a estabilizar a ferrita  $\delta$  (ASM 1994). Pôde ser observado no estudo de Escriba (ESCRIBA et al. 2006) que a precipitação de fase sigma ocorre preferencialmente nas ilhas de ferrita delta (vide Figura 2.13) presentes previamente no aço AISI 316L antes dos ensaios de fluência. Neste mesmo trabalho, para tempos mais longos de ensaio, ocorreu a precipitação de fase sigma nos contornos de grão, especialmente, nos pontos triplos. Os mecanismos de precipitação nos diferentes locais não são idênticos. Enquanto a ferrita delta se decompõe por meio de uma reação eutetóide (ferrita  $\rightarrow$  sigma + austenita) nos contornos de grão e nos pontos triplos, a precipitação ocorre de maneira tradicional, isto é, precipitação contínua e não cooperativa. Segundo Weiss e Stickler, citado por Escriba (ESCRIBA et al. 2006), a precipitação de fase sigma diretamente na austenita é, em geral, muito lenta e exige centenas ou milhares de horas. Conforme Padilha, citado por Escriba (ESCRIBA et al. 2006), as principais razões para isto são:

- i) A fase sigma tem solubilidade muito baixa para carbono e nitrogênio, conseqüentemente, a precipitação de carbonetos e nitretos devem preceder a precipitação de sigma;
- ii) A difusão de elementos substitucionais é muito lenta na austenita;
- iii) A fase sigma é incoerente com a austenita e sua nucleação é difícil.

Segundo Bungardt, citado por Padilha (PADILHA 1994), a ferrita  $\delta$  é geralmente indesejável em aços inoxidáveis, devido a suas características magnéticas e de corrosão. 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). Até cerca de 6% de volume, ela apresenta-se como partículas isoladas e a partir de 10% em volume, forma uma rede contínua. Segundo Milititsky (MILITITSKY 2008), uma quantidade pequena de ferrita  $\delta$  (3–4% em volume) na microestrutura solidificada é desejável para diminuir o risco de trinca a quente. Schmidtmann relatou em seu trabalho, citado por Padilha (PADILHA 1994), que o efeito positivo da ferrita  $\delta$  em peças soldadas é explicado pela sua 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. Segundo Rho (RHO et al. 2000), a ferrita  $\delta$  promove o início de trinca de fadiga na superfície dos aços inoxidáveis austeníticos e afeta a propagação da trinca.



**Figura 2.13** - Precipitação de fase sigma no interior da ferrita  $\delta$  (ESCRIBA et al. 2006).

Dahl, citado por Padilha (PADILHA 1994), relatou em seu trabalho que o endurecimento causado pela presença da ferrita  $\delta$  não pode ser considerado do tipo dispersão, pois a ferrita também se deforma plasticamente. Por outro lado, o efeito desta fase é bastante acentuado para não ser mencionado, conforme a Figura 2.14.

A presença de ferrita  $\delta$  em aços inoxidáveis austeníticos geralmente melhora a resistência à propagação de trinca sob tensão em ambiente contendo cloreto. Na Figura 2.15 podemos evidenciar a influência da percentagem de ferrita  $\delta$  na resistência à propagação de trinca sob tensão em ambiente contendo cloreto para uma variedade de aços inoxidáveis austeníticos fundidos. O efeito benéfico da ferrita  $\delta$  é geralmente atribuído à sua interferência com a propagação das trincas na matriz austenítica. Para obter um aumento significativo da resistência, porém, uma quantidade considerável de ferrita precisa estar presente.



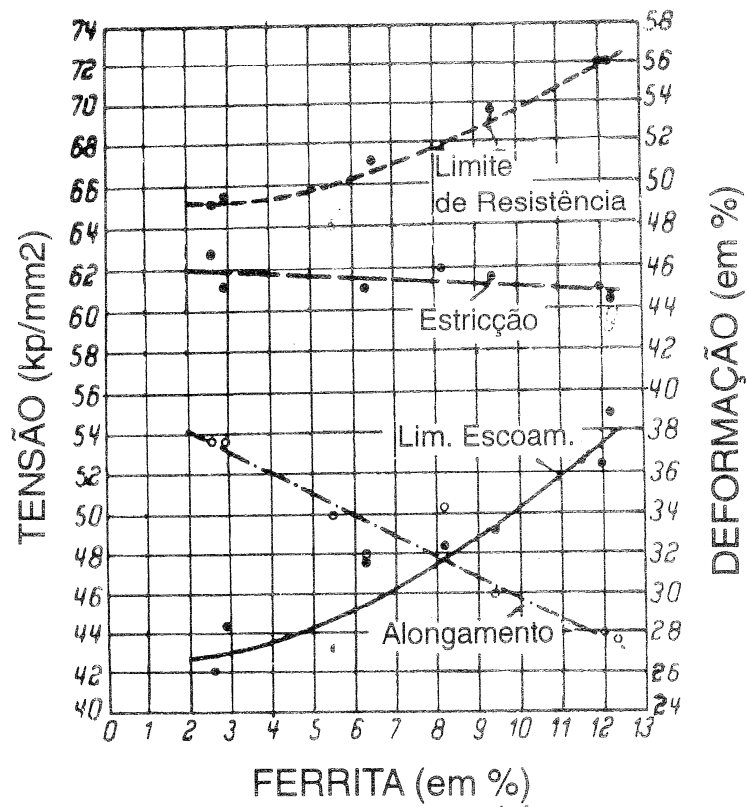


Figura 2.14 - Variação do limite de escoamento, limite de resistência, alongamento e estricção com o teor de ferrita (PADILHA 1994).

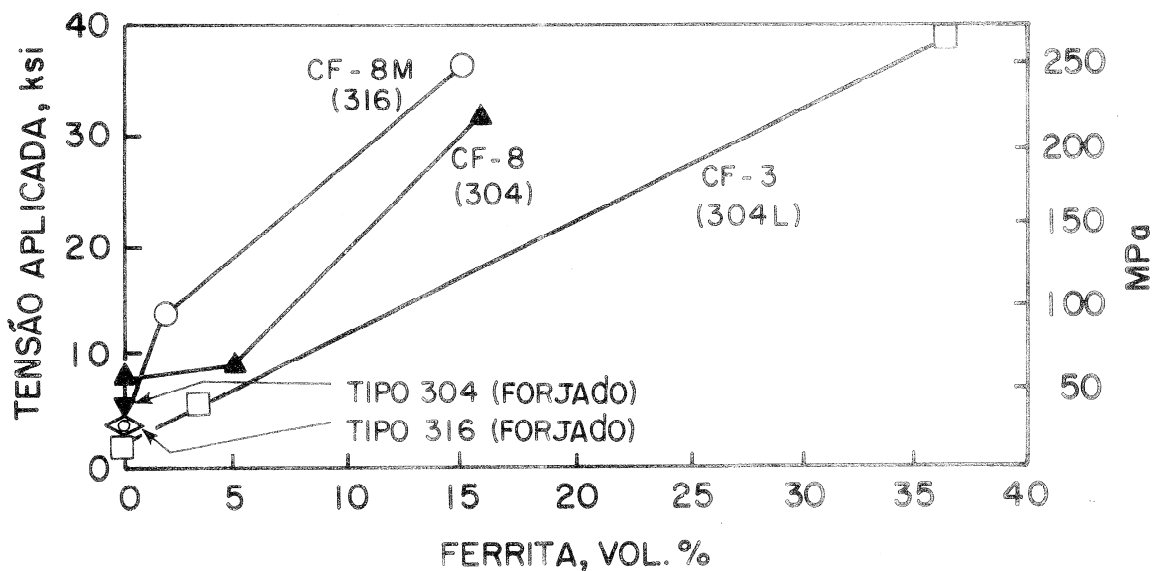


Figura 2.15 - Efeito do conteúdo de ferrita na tensão requerida para induzir a propagação de trinca sob tensão em ambiente contendo cloreto em vários aços inoxidáveis austeníticos fundido (ASM 1994).

Weiss e Stickler, citado por Kwietniewski (KWIETNIEWSKI 1996), estudaram a sequência de precipitação das várias fases presentes nos aços do tipo AISI 316 e 316L. Neste estudo, as várias fases identificadas incluem carbonetos  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  e fases intermetálicas, tais como  $\chi$  (chi),  $\sigma$  (sigma) e  $\eta$  (Laves).

Com base no trabalho de Weiss e Stickler, citado por Kwietniewski (KWIETNIEWSKI 1996), tem-se a seqüência de formação das várias fases, como segue: como resultado da supersaturação da matriz austenítica em carbono, abaixo de  $900^\circ\text{C}$ , primordialmente tem-se a precipitação do carboneto  $M_{23}C_6$ . Esta precipitação de carbonetos é rápida, devido à segregação de elementos formadores dos mesmos, ao longo dos sítios de nucleação, ou seja, contornos de grão e, também, pela rápida difusão intersticial dos átomos de carbono. As fases intermetálicas chi e de Laves formam-se concorrendo com a diminuição do carbono, esta formação resulta no empobrecimento da matriz em Cr e Mo. A rápida formação dos carbonetos, em comparação com as fases intermetálicas, pode ser atribuída à maior difusão do carbono intersticial, para os sítios já enriquecidos em átomos metálicos formadores de carbonetos.

Depois da precipitação de certa quantidade das fases chi, sigma e de Laves, a solubilidade do carbono na matriz empobrecida em Cr e Mo, aumenta, resultando na dissolução dos carbonetos  $M_{23}C_6$ . Devido à menor difusão dos componentes metálicos dos carbonetos, áreas localmente enriquecidas em Cr e Mo permanecem agindo como sítios de nucleação de partículas chi e sigma.

Pode-se verificar, também, no mesmo trabalho que, para os aços inoxidáveis de baixo carbono, as fases Chi e Eta formam-se diretamente a partir da matriz, nas interfaces de alta energia, a temperaturas maiores de  $900^\circ\text{C}$ , temperatura essas nas quais o conteúdo de carbono é menor que o limite de solubilidade. Para aços com alto carbono, o limite de solubilidade é trocado para maiores temperaturas, resultando em uma extensa faixa de estabilidade dos carbonetos.

### **2.9.1 Carboneto $M_{23}C_6$**

O carboneto  $M_{23}C_6$  é o mais amplamente observado nos aços inoxidáveis austeníticos, sendo que a sua precipitação ocorre como resultado da manutenção deste aço na faixa de temperatura de  $500$  a  $950^\circ\text{C}$ . A precipitação deste carboneto ocorre nos contornos de grão

durante a soldagem e gera a corrosão intergranular. Por outro lado, o carboneto  $M_{23}C_6$  tem efeito positivo na fluência, por dificultar o escorregamento de contornos de grão. 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 no interior dos grãos em discordâncias (PADILHA 1994 e KWIETNIEWSKI 1996). Segundo Weiss e Stickler, citados por Padilha e Kwietniewski (PADILHA 1994 e KWIETNIEWSKI 1996), pode também ocorrer nucleação na interface de inclusões, neste caso, a precipitação é simultânea com a precipitação em contornos incoerentes de macla. Quando presente nos aços inoxidáveis austeníticos, a interface austenita ferrita  $\delta$  atua como sítio de nucleação deste carboneto (ASM 1994).

Segundo Chaturverdi, citado por Kwietniewski (KWIETNIEWSKI 1996), um maior tamanho de grão, depois da aplicação de uma temperatura de solubilização mais elevada o que acarreta em uma menor superfície total de contorno de grão, em conjunto com uma maior concentração de vacâncias de tempera, resulta em uma maior segregação de soluto ao longo destes contornos de grão. Assim, um menor tempo de envelhecimento é necessário para nucleação de precipitados nestes sítios.

Weiss e Stickler, citados por Kwietniewski (KWIETNIEWSKI 1996), demonstraram que o aumento de conteúdo de carbono acarreta em um aumento da estabilidade dos carbonetos para maiores temperaturas.

Uma maneira de suprimir a formação dos carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  é alterar a composição química dos aços inoxidável. Adições de nitrogênio têm sido utilizadas para retardar a formação destes carbonetos. Segundo Gavriljuk, citado por Lo (LO et al. 2009), o nitrogênio é insolúvel nos carbonetos  $M_{23}C_6$  e esses são desestabilizados quando pequenas quantidades de C são substituídas por N.

### **2.9.2 Carboneto $M_6C$**

Os carbonetos do tipo  $M_6C$  são observados em aços inoxidáveis austeníticos contendo adições substanciais de Mo ou Nb. Esses carbonetos precipitam usualmente intragranularmente (ASM 1994).

Dietrich, citado por Padilha (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.

### 2.9.3 Fase sigma ( $\sigma$ )

A fase sigma ( $\sigma$ ) é o precipitado intermetálico mais encontrado em aços inoxidáveis austeníticos (VACH et al. 2008). A presença da fase sigma é geralmente negativa por dois motivos: fragilizam o material e empobrecem a matriz em Cr, Mo, Ti, Nb e V. As propriedades como ductilidade e resistência também sofrem alterações com a presença desta fase. Em alguns casos, certas propriedades podem ser incrementadas, tais como a resistência à tração e à dureza, devido à dispersão das partículas de fase sigma dentro dos grãos austeníticos (KWIETNIEWSKI 1996). Segundo o trabalho de Kwietniewski (KWIETNIEWSKI 1996), a fase  $\sigma$ , assim como as fases  $\eta$  e  $M_{23}C_6$ , são responsáveis pela diminuição da tenacidade em aços austeníticos como o AISI 316.

Aços inoxidáveis austeníticos livres de ferrita  $\delta$  são relativamente imunes à formação de fase  $\sigma$ . Porém, a presença da ferrita  $\delta$  nos aços inoxidáveis austeníticos, assim como o trabalho a frio antes do envelhecimento, aceleram a formação da fase  $\sigma$ . Certos elementos, como Si, também promovem a formação da fase  $\sigma$ .

A fase sigma aparece seqüencialmente em pontos triplos de contornos de grão, nos contornos de grão, depois de longo tempo e maiores temperaturas, aparece nas interfaces incoerentes e finalmente nucleia intragranularmente nas inclusões de óxidos. Schwind et al., citado por Lo (LO et al. 2009), apontou em seu estudo com aços inoxidáveis austeníticos, que ambos, tamanho de grão e forma do grão, irão influenciar na precipitação da fase sigma. Segundo Sourmail e Bhadeshia, citado por Lo (LO et al. 2009), um menor tamanho de grão acarreta em um maior número de contornos de grão, sendo que os contornos de grão são sítios energeticamente favoráveis à precipitação da fase  $\sigma$ .

O estudo de Weiss e Stickler, citados por Kwietniewski (KWIETNIEWSKI 1996), demonstrou que uma menor quantidade de fase sigma é formada durante o envelhecimento de corpos de prova solubilizados a maiores temperaturas do que a menores. Também foi observado que o tamanho das partículas da fase  $\sigma$  diminui para corpos de prova envelhecidos

a maiores temperaturas e que a precipitação acontece de uma forma mais pronunciada em regiões adjacentes aos contornos de grão.

#### 2.9.4 Fase chi ( $\chi$ )

Assim como a fase sigma ( $\sigma$ ), a fase chi ( $\chi$ ) também é deletéria por dois motivos: fragiliza o material e empobrece a matriz em Cr, Mo, Ti, Nb e V. Em aços inoxidáveis austeníticos AISI 316, a fase chi é observada em temperaturas acima de 700°C (VACH et al. 2008).

A sua composição é próxima da de  $\sigma$ , sendo que ao contrário dessa, a fase  $\chi$  pode dissolver carbono, sendo inclusive classificada por Goldschmidt, citado por Padilha (PADILHA 1994), como carboneto do tipo  $M_{18}C$ . A fase chi é mais rica em Mo que a fase sigma (LO et al. 2009 e ASM 1994) e a adição deste elemento aumenta a precipitação de  $\chi$  (LO et al. 2009). Segundo Kim, citado por Lo (LO et al. 2009), o Mo é, algumas vezes, substituído por W, uma vez que este último melhora a resistência sob tensão em ambiente corrosivo. Segundo o mesmo autor, o W aumenta formação de fase chi, mas tem um efeito oposto na formação fase sigma.

Vários estudos têm concluído que, embora a fase  $\chi$  forme-se antes da fase  $\sigma$ , esta se transforma em fase  $\sigma$  após tempos prolongados de envelhecimento (LO et al. 2009). Segundo Weiss e Stickler, citados por Kwietniewski (KWIETNIEWSKI 1996), em aços inoxidáveis com baixo carbono, a formação de fase  $\chi$  precedeu a fase  $\sigma$ . Já para aços inoxidáveis com alto teor de carbono, as fases  $\sigma$  e  $\chi$  formam-se na mesma faixa de temperatura.

A seqüência de nucleação como função do tempo de envelhecimento para a fase chi é: contornos de grão, interfaces incoerentes e, após longos tempos de envelhecimento (mais de 100h), intergranularmente (KWIETNIEWSKI 1996 e ASM 1994).

O aumento da temperatura de solubilização aparente não afeta a nucleação da fase chi, porém, assim como a fase sigma, o trabalho a frio acelera a nucleação da fase chi (KWIETNIEWSKI 1996 e ASM 1994).

### **2.9.5 Fase de Laves ( $\eta$ )**

A fase de Laves ( $\eta$ ) pode, também, formar em aços inoxidáveis austeníticos após exposição por longo período de tempo em elevadas temperaturas. Ligas contendo Mo, Ti e Nb são mais suscetíveis à formação desta fase. A sua precipitação ocorre entre 650 a 950°C (ASM 1994). A fase de Laves precipita intragranularmente e existe como partículas globulares (ASM 1994). Matula (MATULA et al. 2001) verificou que a fase  $\eta$  precipitava nos contornos de grão do aço AISI 316L após longos tempos de envelhecimento a 650°C.

Conforme estudo realizado por Weiss e Stickler, citados por Kwietniewski (KWIETNIEWSKI 1996), maiores temperatura de tratamento de solubilização resultam em uma maior quantidade de fase  $\eta$ , depois de longos tempos de envelhecimento a 815°C. Wiegand e Doruk, citados por Kwietniewski (KWIETNIEWSKI 1996), reportaram que temperaturas de tratamentos de solubilização acima de 1400°C retardam a formação da fase de Laves, a qual foi explicada pela formação de ferrita  $\delta$ , sendo a formação das fases chi e sigma favorecida por essa. O trabalho a frio acelera a formação da fase  $\eta$ , provavelmente devido ao aumento da difusão dos elementos formadores desta fase. Quantidades maiores de carbono retardam o aparecimento da fase  $\eta$ .

### **2.10 Corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos**

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis deve-se a formação de um filme protetor extremamente aderente e resistente ao ataque químico de óxido de cromo chamado filme passivador, como já mencionado anteriormente. Se esta camada passivadora for danificada devido a um agente abrasivo ou cortante, o processo de repassivação ocorre quase que imediatamente. Em geral, a resistência à corrosão e à oxidação dos aços inoxidáveis aumenta com a quantidade de cromo. Assim, esses aços são utilizados numa vasta gama de meios agressivos nas indústrias químicas e processos industriais. Porém, sob certas condições, os aços inoxidáveis são suscetíveis a diversas formas de ataque corrosivo localizado. Neste contexto, os principais tipos de ataque localizado são: corrosão intergranular, corrosão por pite e corrosão sob tensão (LLEWELLYN 1994).

### 2.10.1 Sensitização

Os aços inoxidáveis austeníticos tornam-se suscetíveis à corrosão intergranular quando submetidos a temperaturas entre 500 a 800°C, geralmente devido a condições de serviço ou soldagem (AYDOĞDU 2006 e MATULA et al. 2001). As zonas termicamente afetadas por operação de soldagem são particularmente sensíveis a esta forma de corrosão, já que durante o ciclo térmico da soldagem parte do material fica mantida na faixa crítica de temperaturas (DIAS et al. 2002). Esta suscetibilidade tem sido determinada como sensitização e é atribuída à precipitação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão austeníticos. A elevada concentração de cromo nas partículas de  $M_{23}C_6$  diminui, localmente, a quantidade deste elemento nas regiões adjacentes destes carbonetos. Segundo Hall, citado por Matula (MATULA et al. 2001), como o cromo é um elemento essencial na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, estas regiões empobrecidas em cromo são suscetíveis ao ataque e, assim, a corrosão segue intergranularmente.

Enquanto a precipitação de carboneto  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão causa o ataque intergranular na maioria dos casos, outros fenômenos podem conduzir, também, à formação de regiões adjacentes aos contornos de grão empobrecidos em Cr. Padilha, citado por Lo (LO et al. 2009), descreveu em seu estudo que os carbonetos  $M_{23}C_6$  desaparecem nos aços 316L(N) após longo tempo de envelhecimento a 600°C e a sensitização é causada pelo aparecimento da fase intermetálica  $\sigma$  nos contornos de grão. Fases intermetálicas ricas em cromo, como nitretos de cromo, também podem provocar a corrosão intergranular (PADILHA 1994).

Os locais de nucleação preferencial de  $M_{23}C_6$ , em ordem decrescente de ocorrência são (ASM 1994):

- Interface entre ferrita  $\delta$  e austenita;
- Contornos de grão de austenita;
- Maclas incoerentes;
- Maclas coerentes.

Lo (LO et al. 2009) cita em seu trabalho os seguintes fatores que afetam a sensitização:

- Composição química: A influência da composição química na propensão à sensitização tem sido quantificada utilizando o conceito da quantidade de cromo efetivo ( $Cr^{efe}$ ). Parvathavarthini and Dayal, citados por Lo (LO et al. 2009), sugerem a seguinte expressão para o  $Cr^{efe}$  (Equação 2.3).

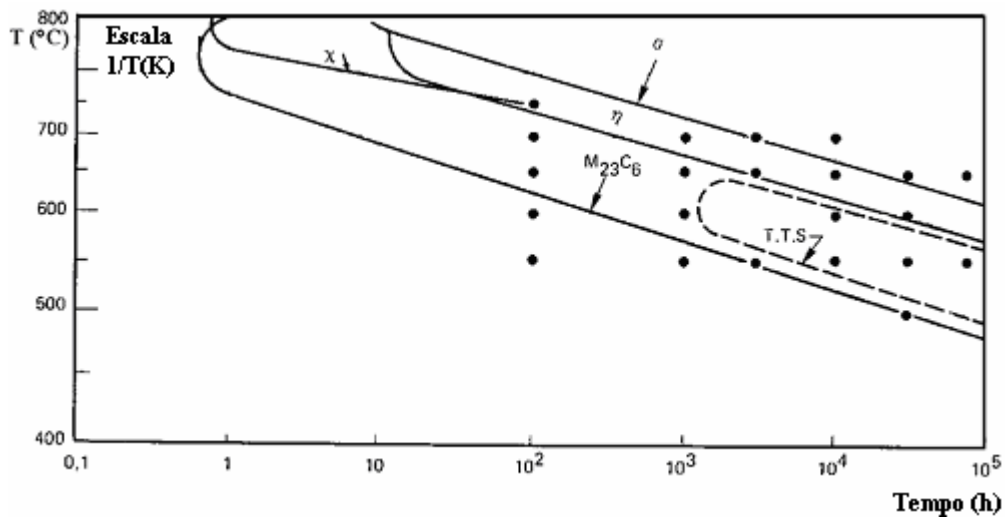
**Equação 2.3** 
$$Cr^{efe} = Cr + 1,45Mo - 0,19Ni - 100C + 0,13Mn - 0,22Si - 0,51Al - 0,20Co + 0,01Cu + 0,61Ti + 0,34V - 0,22W + 9,2N$$

O  $Cr^{efe}$  é um indicativo da atividade do cromo na interface entre carbonetos e matriz. Um elevado valor de  $Cr^{efe}$  conduz a uma menor severidade na formação de zonas adjacentes aos contornos de grão fortemente empobrecidas em Cr, o que significa maiores períodos de incubação para a ocorrência da sensitização. Pode-se verificar a forte influência do carbono na suscetibilidade à sensitização.

- Efeito do tamanho de grão: Com a diminuição do tamanho de grão, o tempo requerido para dessensitização torna-se menor. Quando o tamanho de grão for suficientemente pequeno, o tempo entre sensitização e dessensitização será desprezado, uma vez que uma quantidade maior de contornos de grão impossibilita uma difusão eficiente do Cr e a distância para a difusão do Cr do interior do grão para os contornos de grão é muito pequena. Ambos os fatores facilitam a redistribuição do Cr nos contornos de grão. Desta forma, a formação de regiões empobrecidas em Cr (sensitização) e a dessensitização ocorrerão simultaneamente.
- Efeito da deformação e microestrutura induzida por deformação: A deformação prévia provoca a aceleração do processo de sensitização, porém o grau de sensitização e a quantidade de deformação a frio não são diretamente proporcionais. Grandes deformações podem aumentar a difusão do Cr e levar à dessensitização. Para os aços inoxidáveis austeníticos 316 estabilizados, as bandas de escorregamento induzidas pela deformação e suas intersecções são os primeiros locais para a precipitação de carbonetos. Para aços inoxidáveis metaestáveis como o 304, a precipitação intragranular de carbonetos poderia ser acelerada pela martensita induzida por deformação e pelos contornos dos pacotes da martensita.



Sahlaoui et al. (SAHLAOUI et al. 2004) estudaram a relação da formação das regiões empobrecidas de cromo e a corrosão intergranular. Neste estudo, os diagramas de Tempo-Temperatura-Sensitização (TTS) e Tempo-Temperatura-Precipitação (TTP) foram sobrepostos (Figura 2.16). Pode-se notar claramente a interação entre as zonas empobrecidas em Cr oriundas da precipitação dos carbonetos  $M_{23}C_6$  e o ataque intergranular. Segundo o autor, os precipitados de  $M_{23}C_6$  são quase que inteiramente responsáveis pela sensitização durante o envelhecimento do aço AISI 316L. As fases intermetálicas ( $\sigma$  e  $\eta$ ) parecem não ter influência no comportamento frente à corrosão deste aço. A nucleação e crescimento destas fases aparecem somente em elevadas temperaturas (650 – 700°C) as quais estão fora do diagrama TTS como ilustrado na Figura 2.16. Nesta faixa de temperatura, as taxas de difusão do Cr são elevadas e essas evitam a formação das zonas empobrecidas em Cr em torno dos contornos de grão. Este efeito pode ser visto na Figura 2.17 onde houve a dessensitização através da rehomogeneização do Cr após o envelhecimento a 600°C e 30.000 horas.

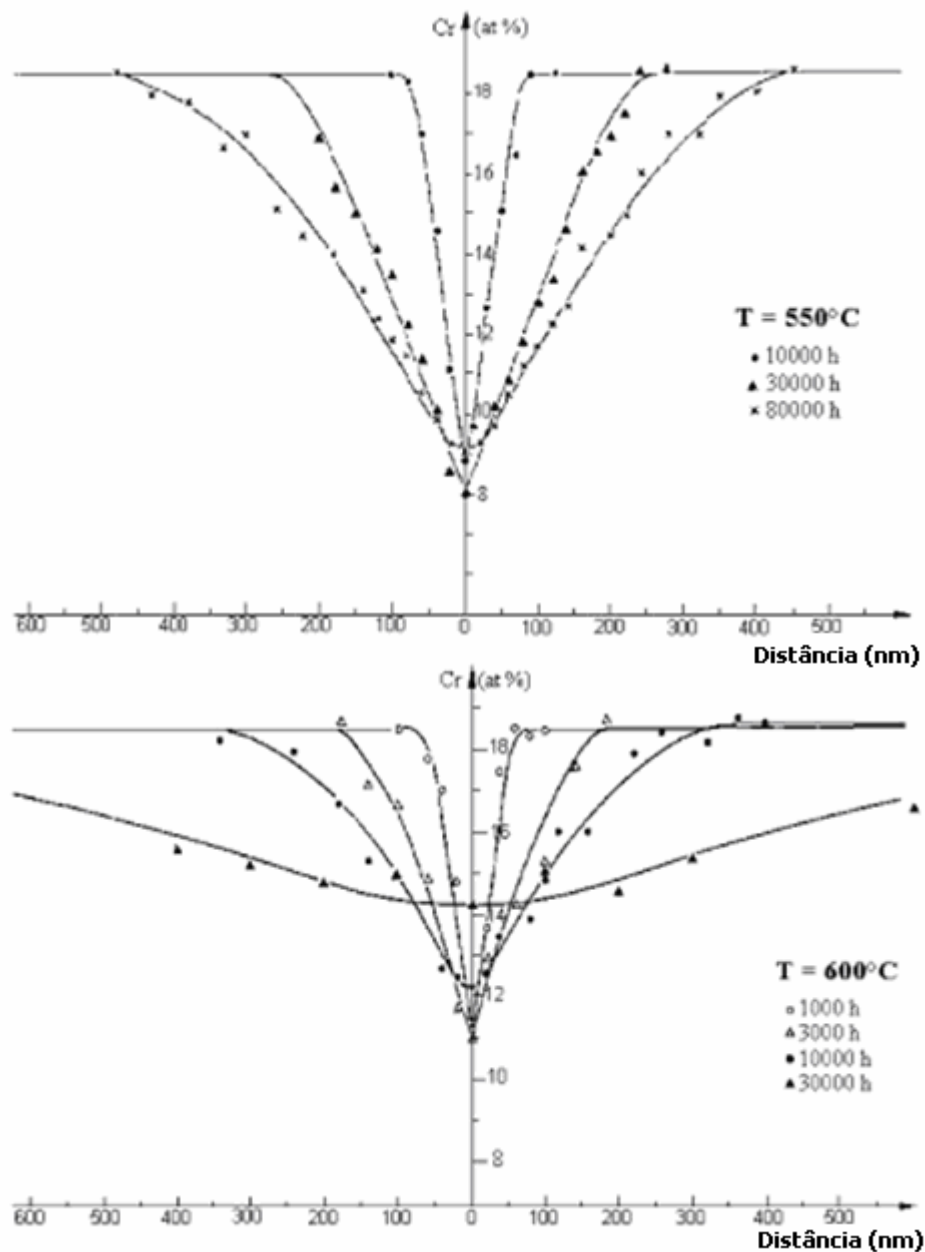


**Figura 2.16** - Superposição dos diagramas TTS e TTP para o aço AISI 316L (SAHLAOUI et al. 2004).

Esforços consideráveis têm sido feitos para produzir aços inoxidáveis resistentes à sensitização. Para entender esse fenômeno, em termos de microestrutura, é importante examinar a relação de equilíbrio e a solubilidade do carbono em uma liga Fe-18Cr-8Ni, ilustrado na Figura 2.18. Essa figura mostra que as ligas contendo entre 0,03 e 0,7% de C, a estrutura de equilíbrio pode conter austenita, ferrita  $\alpha$  e carbonetos  $M_{23}C_6$  em temperatura ambiente. Em ligas comerciais contendo vários estabilizadores de austenita, a reação é  $\gamma +$

$M_{23}C_6 \rightarrow \gamma + \alpha + M_{23}C_6$  (linha SK na Figura 2.18) é muito lenta de ocorrer com as taxas de resfriamento praticadas partindo-se de elevadas temperaturas. O mesmo se aplica à reação  $\gamma \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$  em ligas com C abaixo de 0,03%.

A Figura 2.19 mostra um diagrama simplificado de solubilidade do C na austenita. Segundo esse diagrama simplificado, acima de 0,03% o C é solúvel na austenita para temperaturas acima de 800°C. Ligas que contenham mais que 0,03% de C podem precipitar  $M_{23}C_6$  durante o resfriamento. Porém, com taxas elevadas de resfriamento, essa reação é praticamente suprimida.



**Figura 2.17** - Evolução do perfil de concentração de Cr perto dos contornos de grão durante envelhecimento entre 550 e 600°C (SAHLAOUI et al. 2004).

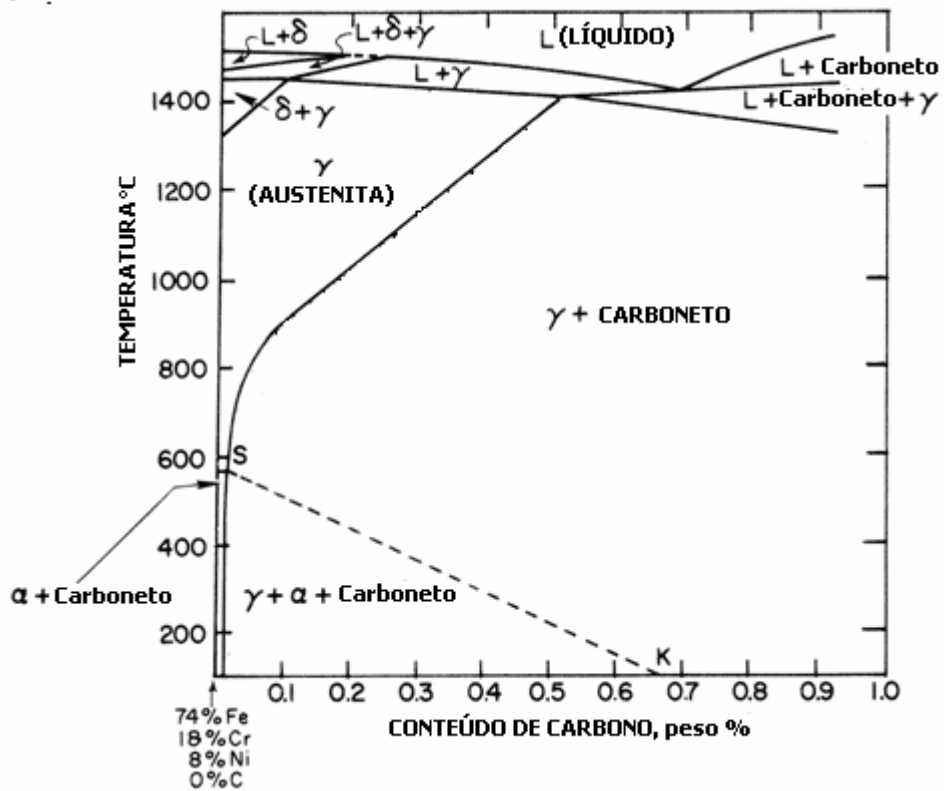


Figura 2.18 - Pseudobinário diagrama de fases da liga Fe-18Cr-8Ni (ASM 1994).

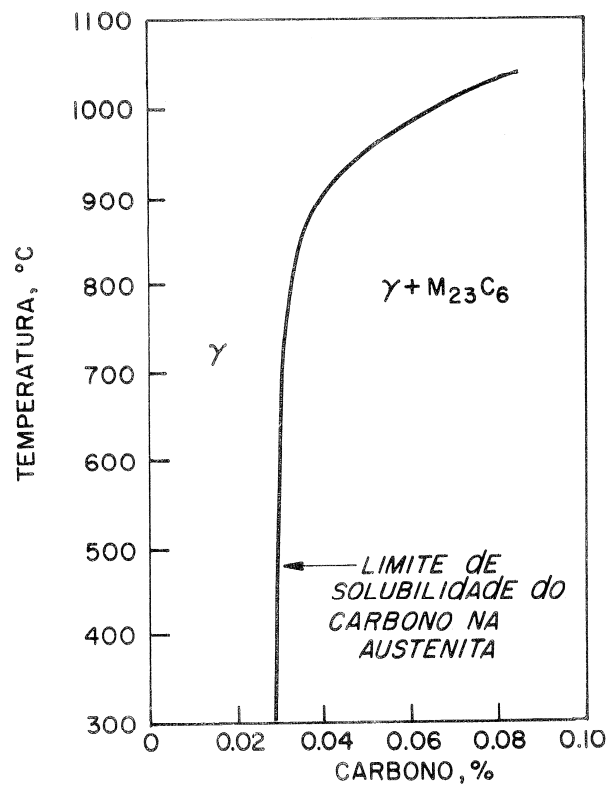


Figura 2.19 - Solubilidade do C na liga Fe-18Cr-8Ni (ASM 1994).

As medidas metalúrgicas para reduzir a sensitização em aços inoxidáveis austeníticos incluem:

- O uso de aços inoxidáveis de baixo C (máximo de 0,03%);
- Tratamento térmico pós-soldagem para redifusão do Cr para as regiões empobrecidas desse elemento na austenita;
- Adição de titânio ou nióbio mais tântalo.

Todas essas medidas têm certas vantagens e desvantagens. Assim, tratamento térmico de pós-soldagem é impraticável em peças grandes. Aços inoxidáveis estabilizados com titânio ou nióbio mais tântalo podem sofrer outro tipo de corrosão denominado “risco de faca” (*knife-line corrosion*) e os de baixo carbono têm baixa resistência mecânica.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Material

As amostras foram retiradas de barras laminadas redondas de diâmetro 31,75 mm do aço inoxidável austenítico do tipo Fe-17%Cr-12%Ni-2,5%Mo (AISI 316L), oriundas de uma mesma corrida de aciaria e campanha de laminação, como laminada e após tratamento térmico de solubilização. Desta forma, foram retiradas 4 amostras para análise, sendo 2 amostras retiradas de barras logo após a etapa de laminação (não solubilizadas) e 2 após a etapa subsequente de tratamento térmico de solubilização. O tratamento térmico de solubilização foi feito em um dos fornos da GERDAU Aços Especiais Brasil – Charqueadas, onde as barras foram aquecidas para homogeneização em temperatura em torno de 1050°C e posteriormente resfriadas em água a temperatura ambiente. As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam a composição química nominal do aço AISI 316L e a composição do aço estudado neste trabalho, respectivamente. Utilizou-se, para obtenção da composição química do aço estudado, o método de espectrometria de emissão óptica, realizado pelo laboratório da GERDAU Aços Especiais Brasil – Charqueadas.

**Tabela 3.1** - Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L (% em peso), conforme ASTM A 276 - 06.

C Máx.	0,030
Si Máx.	1,000
Mn Máx.	2,000
P Máx.	0,045
S Máx.	0,030
Cr	16,0-18,0
Ni	10,0-14,0
Mo	2,00-3,00
Cu	.....
Al	.....

**Tabela 3.2** - Composição química do aço inoxidável austenítico estudado (% em peso).

C	0,011
Si	0,330
Mn	1,620
P	0,044
S	0,029
Cr	16,210
Ni	9,910
Mo	2,130
Cu	0,800
Al	0,020

### 3.2 Análise de imagem

Os corpos de prova foram preparados via técnicas usuais de metalografia com o intuito de caracterizar as fases presentes do aço AISI 316L com e sem tratamento de solubilização. Os corpos de prova foram cortados no sentido longitudinal das amostras. Para tanto, estas foram atacadas com ácido oxálico 10% via eletrólise ( $1 \text{ A/cm}^2$ ). Após a preparação, as amostras foram analisadas via microscopia ótica com o equipamento Olympus BX60M e microscopia eletrônica de varredura com o equipamento ZEISS modelo LEO 440. Analisou-se, também, a percentagem de ferrita  $\delta$  nas amostras, utilizando o software LEICA MW, conforme norma ASTM E562. Nesta última análise a área analisada, para todas as amostras, foi de  $0,024 \text{ mm}^2$  e a ampliação de 500 X.

### 3.3 Análise de sensitização

A determinação da suscetibilidade ao ataque intergranular teve como intuito comparar o grau de sensitização, o qual indica a precipitação de carbonetos, entre as amostras advindas de barras que sofreram tratamento térmico de solubilização e as somente laminadas (que não sofreram tratamento de solubilização).

Para a realização do ensaio de sensitização, foi retirado 1 corpo de prova de uma das amostras que não sofreu tratamento térmico de solubilização e 1 corpo de prova de uma das amostras tratadas termicamente (solubilizadas). Inicialmente os 2 corpos de prova sofreram tratamento térmico de sensitização (1 hora a  $675^\circ\text{C}$ ). Em seguida, foram preparados segundo procedimento padrão de metalografia, consistindo pelas etapas de lixamento, polimento e

atacados eletroliticamente com reagente químico ácido oxálico 10% conforme a norma ASTM A 262 – 93A para determinar a suscetibilidade ao ataque intergranular em aços inoxidáveis austeníticos.

### 3.4 Análise de corrosão por exposição à névoa salina

Analisar, de forma comparativa, as 2 condições (com e sem tratamento térmico de solubilização) das barras laminadas redondas de diâmetro 31,75 mm do aço inoxidável austenítico AISI 316L, com relação a corrosão generalizada, foi o objetivo deste ensaio.

O ensaio acelerado de corrosão por exposição à nevoa salina foi realizado pelo laboratório de corrosão da UFRGS (LACOR) seguindo a norma NBR 8094 e ASTM B 117. As amostras foram submetidas à exposição de névoa salina por 24 horas, sendo que as condições do ensaio estão descritas na Tabela 3.2.

Para avaliar o nível de corrosão de cada amostra após o ensaio, foram adotados dois critérios, os quais estão apresentados na Tabela 3.3. Estes critérios foram criados pelo LACOR.

**Tabela 3.3** - Condições do ensaio de corrosão por exposição à névoa salina.

Capacidade da câmara	1000 L
Temperatura	35±2°C
Concentração de NaCl	50±5 g/L
pH solução	6,5 – 7,2
Pressão do ar	0,7 – 1,4 kgf/cm <sup>2</sup>
Volume condensado para 80 cm <sup>2</sup>	1,5 ±0,5 mL/h

**Tabela 3.4** - Critério para avaliação de corrosão (critério LACOR).

Critério para Avaliação de Corrosão			
Aspecto ou Acabamento		Graus de Corrosão	
B – Branco	Cr – Cromatizado	0 – Perfeito	3 – Áreas localizadas
V – Vermelho	Vd – Verde	1 – Pontos em áreas localizadas	4 – Parcial: Pontos e Áreas
		2 – Pontos em geral	5 – Total

### **3.5 Análise das propriedades mecânicas**

Para avaliar as propriedades mecânicas, foram feitos ensaios de tração com um equipamento INSTRON 4493 com capacidade de 60 toneladas, conforme normas NBR ISO 6892 e ASTM E 8M. O ensaio de dureza Brinell foi realizado com o equipamento OTTO WOLPERT – WERKE, modelo DIA TESTOR, de acordo com a norma ASTM E 10-07a.

### **3.6 Análise eletroquímica de polarização potenciodinâmica**

Com a finalidade de verificar o comportamento dos materiais analisados (com e sem tratamento de solubilização) frente a um potencial aplicado e a formação de pites (tamanho, quantidade e distribuição) a análise eletroquímica de polarização potenciodinâmica foi realizada.

O ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica foi realizado com um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo de platina. As medidas foram realizadas em solução aerada de NaCl 0,6 M (pH 6,0) e o intervalo de varredura foi de  $-900$  mV até  $+400$  mV, com velocidade de varredura de  $2$  mV.s<sup>-1</sup>. A área exposta de eletrodo foi de  $0,63$  cm<sup>2</sup>.

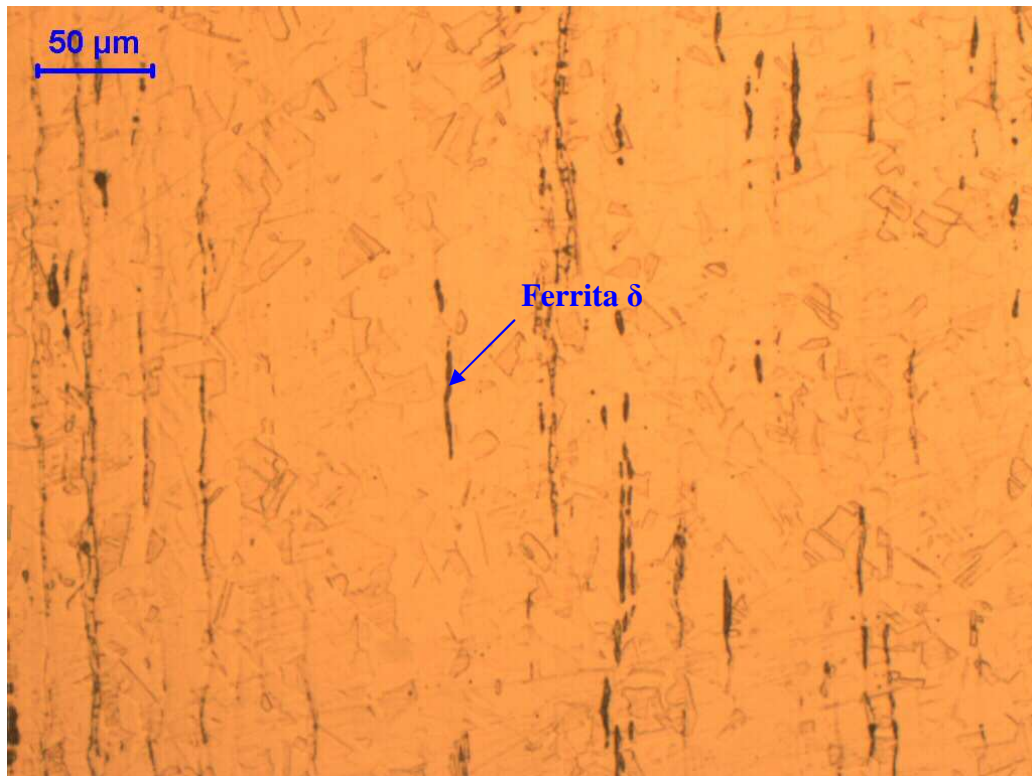
Após a varredura das curvas, as amostras foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura a fim de verificar de forma comparativa a morfologia e tamanho dos pites formados durante o ensaio de polarização potenciodinâmica. As amostras foram analisadas em um MEV Shimadzu modelo SSX-550 no modo de elétrons secundários.



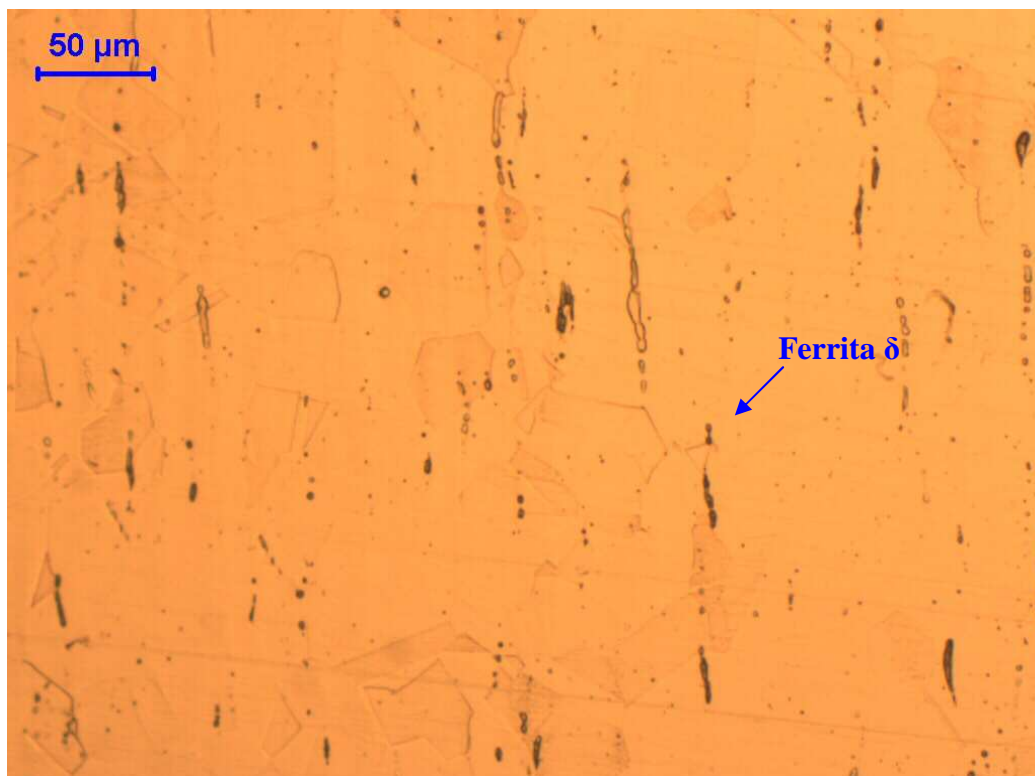
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise de imagem

A Figura 4.1 mostra a micrografia da amostra do aço AISI 316L sem tratamento de solubilização. Nesta, pode-se notar a presença de ferrita  $\delta$ , estando alinhada no sentido de laminação. Na Figura 4.2, temos a metalografia do aço AISI 316L que foi submetido a tratamento de solubilização. A ferrita  $\delta$ , na amostra tratada termicamente, também, apresenta um alinhamento no sentido de laminação. Pode-se verificar que a quantidade de ferrita  $\delta$  diminui com o tratamento térmico de solubilização, porém este não é totalmente eficaz na sua remoção. O tamanho de grão, para a amostra tratada termicamente, é maior que a amostra sem tratamento. Este fato se deve ao tratamento posterior de solubilização, no qual o material é aquecido para homogeneização em temperaturas em torno de 1050°C, sendo que a difusão é facilitada com o aumento da temperatura. Assim, a estrutura tende a buscar um estado de menor energia, onde a diminuição da área total de superfície dos contornos de grão é uma forma de baixar a mesma.

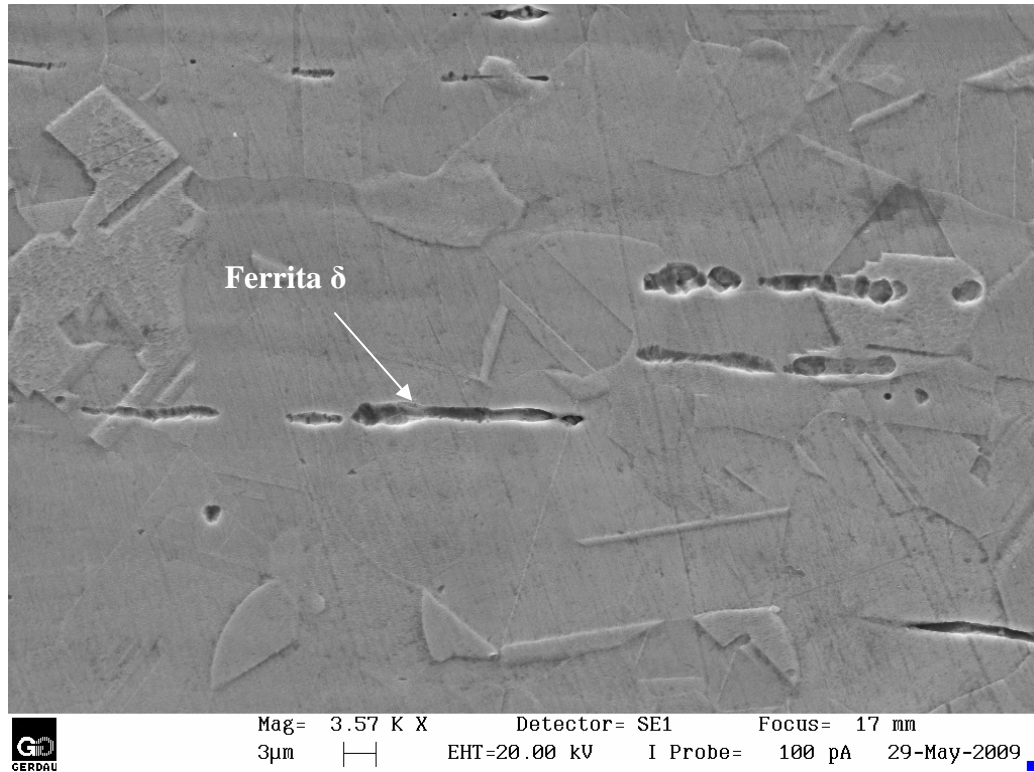


**Figura 4.1** - Metalografia do aço AISI 316L como laminado (200X).

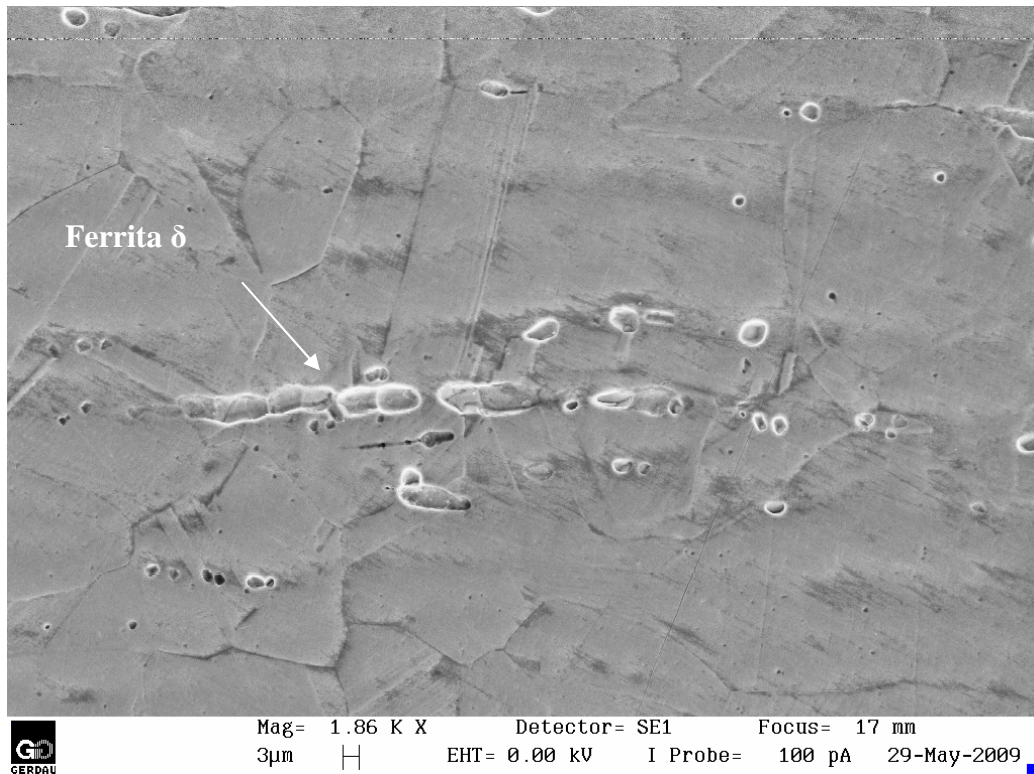


**Figura 4.2** - Metalografia do aço AISI 316L com tratamento de solubilização (200X).

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram em detalhe, via MEV, as amostras do aço AISI 316L sem tratamento de solubilização e solubilizada, respectivamente.



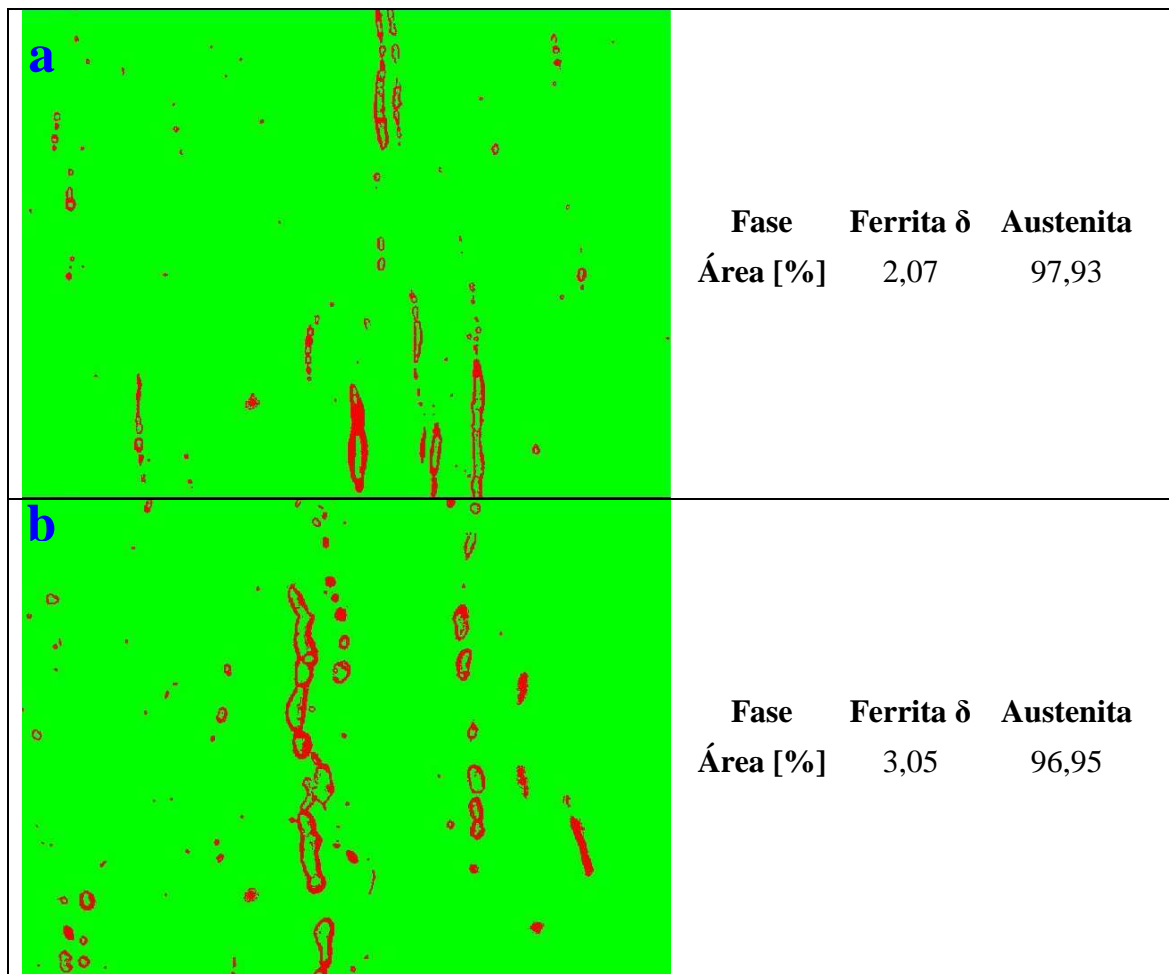
**Figura 4.3** - MEV do aço AISI 316L como laminado. Seta indica posição onde a Ferrita estaria localizada.



**Figura 4.4** - MEV do aço AISI 316L com tratamento de solubilização.

A Figura 4.5 mostra, via analisador de imagens, a percentagem de ferrita  $\delta$  nas amostras do aço AISI 316L com tratamento térmico de solubilização (a) e sem tratamento (b), respectivamente. Pode-se confirmar, através desta análise, que o tratamento térmico de solubilização não é efetivo na remoção da ferrita  $\delta$ .

Bungardt, citado por Padilha (PADILHA 1994), em seu estudo sobre a ferrita  $\delta$  relatou que essa é, geralmente, indesejável em aços inoxidáveis, devido a suas características magnéticas e de corrosão. 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). Segundo Milititsky (MILITITSKY 2008), uma quantidade pequena de ferrita  $\delta$  (3–4% em volume) na microestrutura solidificada é desejável para diminuir o risco de trinca a quente.



**Figura 4.5** - Análise de imagem de amostras do aço inoxidável austenítico AISI 316L: a) com tratamento térmico de solubilização e b) sem tratamento térmico de solubilização (500X).

## 4.2 Análise de sensitização

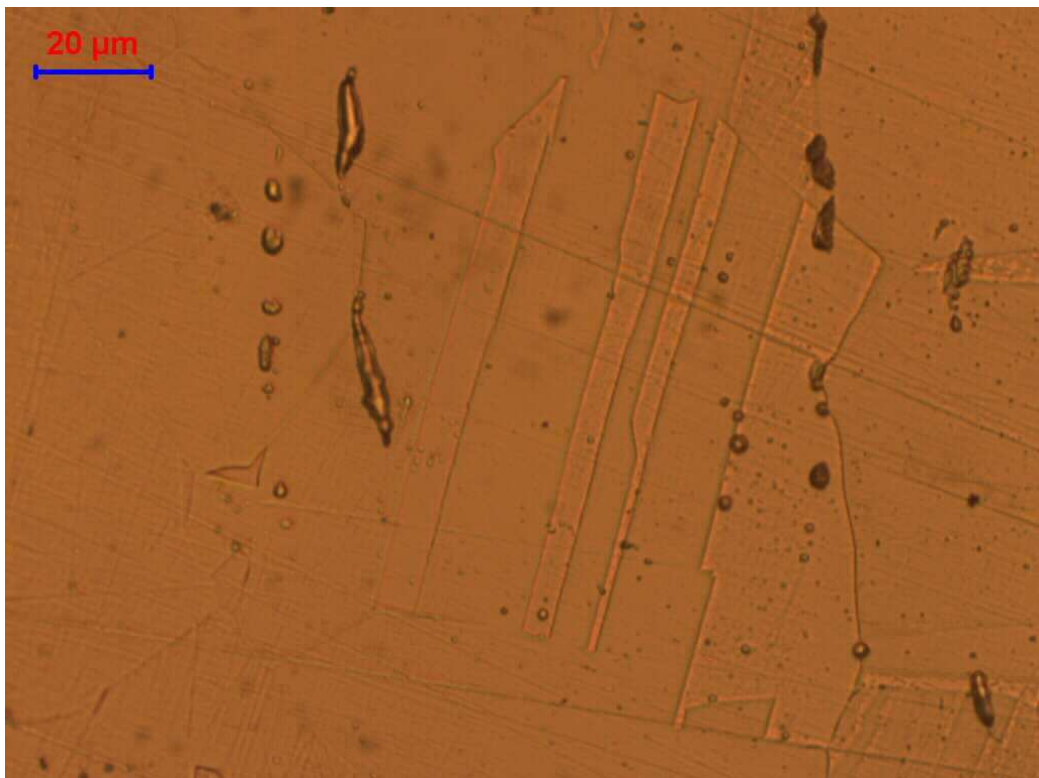
O resultado do teste de sensitização pode ser visto na Figura 4.6, para o aço AISI 316L com tratamento térmico de solubilização, e Figura 4.7, para o aço AISI 316L sem tratamento térmico de solubilização. Pode-se notar que não houve mudanças significativas na estrutura em ambas as condições após o tratamento térmico de sensitização e não há evidência marcante de diferença entre as condições estudadas, ou seja, entre a amostra que sofreu tratamento de solubilização e a sem tratamento de solubilização.

A classificação da microestrutura, segundo a norma ASTM A 262, é feita com base nas seguintes características:

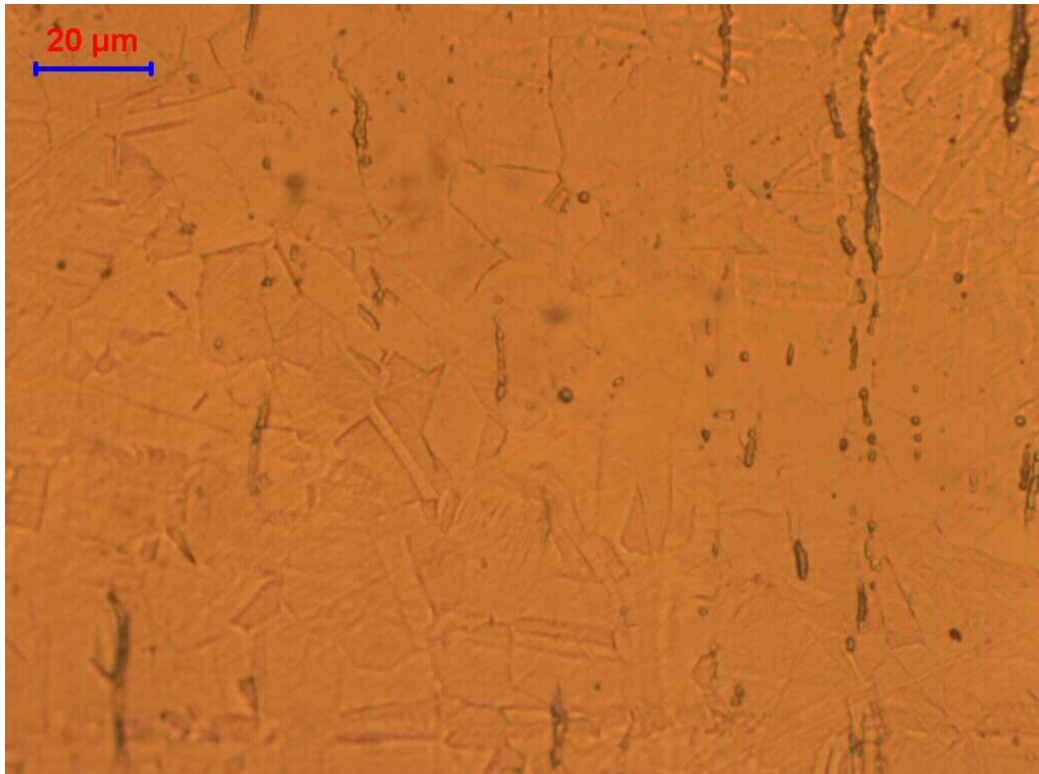
- a) Estrutura tipo degrau (*step structure*): são observados degraus entre os grãos e não há a ocorrência de valas (*ditches*);

- b) Estrutura tipo vala (*ditch structure*): um ou mais grãos são totalmente circundados por valas;
- c) Estrutura mista (*dual structure*): algumas valas e degraus estão presentes nos contornos de grão, porém as valas não circundam completamente o grão.

Um material que apresenta estrutura do tipo degrau não está sensitizado, o que indica que os contornos de grão estão livres de precipitados de carbonetos de cromo. Em contrapartida, a presença de estrutura tipo vala é um indicativo de que estes carbonetos precipitaram nos contornos de grão após o aquecimento prévio do material a 675°C por 1 hora conforme descreve a norma ASTM A 262. Assim, pode-se verificar nas Figuras 4.6 e 4.7 que o tipo de estrutura apresentado por ambas amostras é do tipo degrau, indicando baixa tendência à corrosão intergranular.



**Figura 4.6** - Metalografia do aço AISI 316L com tratamento de solubilização após ensaio de sensitização (500X).



**Figura 4.7** - Metalografia do aço AISI 316L sem tratamento de solubilização após ensaio de sensitização (500X).

Quando os aços inoxidáveis austeníticos são submetidos a temperaturas entre 500 e 800°C, há uma perda da resistência à corrosão intergranular devido à segregação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, conforme citado no trabalho de Aydoğdu (AYDOĞDU 2006). A elevada concentração de cromo nas partículas de  $M_{23}C_6$  diminui localmente a quantidade de cromo nas regiões adjacentes a estes precipitados ricos em cromo. Desta forma, na região perto dos contornos de grão, a concentração de cromo cai para menos de 13%, que é o valor crítico para a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Porém, o que pode ser notado em ambas as amostras testadas é que não há evidência de precipitação de carbonetos em contornos de grão após o tratamento de sensitização.

Beltran et al. e Almanza e Murr, citados por Lo (LO et al. 2009), mostraram em seus trabalhos que um menor tamanho de grão requer um menor tempo para ocorrer a dessensitização. Eles demonstraram, também, para tamanhos muito pequenos de grão, que o tempo de sensitização e dessensitização pode ser desprezado, uma vez que: uma quantidade maior de contornos de grão impossibilita uma difusão eficiente do Cr e a distância para a difusão do Cr do interior do grão para os contornos de grão é muito pequena. Ambos os

fatores facilitam a redistribuição do Cr nos contornos de grão. Desta forma, a formação de regiões empobrecidas em Cr (sensitização) e a dessensitização ocorrerão simultaneamente.

Além da formação de carbonetos de cromo do tipo  $M_{23}C_6$ , a exposição do aço inoxidável austenítico AISI 316L por longo tempo em temperaturas elevadas, pode levar à formação de várias outras fases (sigma, chi, Laves). A formação de fases intermetálicas, a qual é atrasada devido à maior dificuldade da difusão dos elementos substitucionais para a sua precipitação e crescimento, resulta no aparecimento de zonas empobrecidas em cromo e molibdênio na estrutura austenítica (AYDOĞDU 2006). Segundo Schwind, citado por Aydoğdu (AYDOĞDU 2006), a fase sigma é deletéria, visto que afeta as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão localizada. Conforme Weiss, citado por Aydoğdu (AYDOĞDU 2006), esta fase nucleia nos contornos de grão dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L após 100 h a 800°C.

Os resultados do teste de sensitização estão de acordo com testes realizados por Sahlaoui et al. (SAHLAOUI et al. 2004) em um aço inoxidável austenítico AISI 316L. Resultados de envelhecimento em temperaturas entre 550 a 700°C com tempo de 1 hora não apresentaram precipitação de  $M_{23}C_6$ . A precipitação de  $M_{23}C_6$  intergranularmente somente foi percebida após 1.000 horas em temperatura de 650°C.

Parvathavarthini (PARVATHAVARTHINI et al. 2009) estudou a correlação do grau de sensitização (GS) com energia efetiva de contorno de grão (EECG - *Effective grain boundary energy*), o qual engloba diversos aspectos da natureza dos contornos de grão como tamanho de grão e sítios coincidentes do reticulado CLS (*coincident site lattice*). Neste trabalho, o autor concluiu que o GS não tem uma relação clara com um único parâmetro como, por exemplo, o tamanho de grão. O EECG, porém, apresenta uma relação clara com o GS, onde esse aumenta com o EECG até um valor crítico, a partir do qual o GS volta a diminuir. Parvathavarthini demonstrou em seu trabalho realizado com dois aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L(N), que diferem na concentração de cobre (0,083 e 0,521 % em peso), que a presença de cobre diminui, significativamente, o EECG, melhorando, com isso, a resistência à sensitização. O cobre diminui o EECG reduzindo o número de sites de nucleação, desta forma, houve uma diminuição da precipitação de carbonetos de cromo quando os aços testados foram expostos a temperaturas de sensitização. Mesmo com a precipitação destes carbonetos nos contornos de grão, a sensitização é inibida, uma vez que a presença do cobre aumenta a proteção do filme passivador e diminui a taxa de dissolução anódica por precipitar cobre metálico nas áreas anodicamente ativas.



Desta forma, uma concentração de cobre maior leva a uma maior resistência à sensitização, o que pode explicar a elevada resistência de ambos os aços (AISI 316L com tratamento e sem tratamento de solubilização). Já que a concentração de cobre para os aços inoxidáveis austeníticos analisados neste trabalho é de 0,800% em peso.

### 4.3 Análise de corrosão por exposição à névoa salina

O resultado do teste de corrosão por exposição à névoa salina pode ser visto na Tabela 4.1. Segundo critério adotado para a avaliação da corrosão após ensaio, pode-se notar que ambas as condições, sem tratamento e com tratamento térmico de solubilização, apresentaram o mesmo resultado após ensaio. Sendo que “V” indica um aspecto de corrosão vermelha e “0” indica um grau de corrosão perfeita. O aspecto de corrosão vermelha somente foi observado nas regiões que continham carepa formada a elevada temperatura durante o processo de laminação a quente (regiões não preparadas, ou seja, não foram lixadas e polidas).

**Tabela 4.1** - Resultado do ensaio de corrosão por exposição à névoa salina.

Amostra	DURAÇÃO DO ENSAIO (HORAS)
	24
AISI 316L sem tratamento térmico	V0
AISI 316L com tratamento térmico de solubilização	V0

### 4.4 Análise das propriedades mecânicas

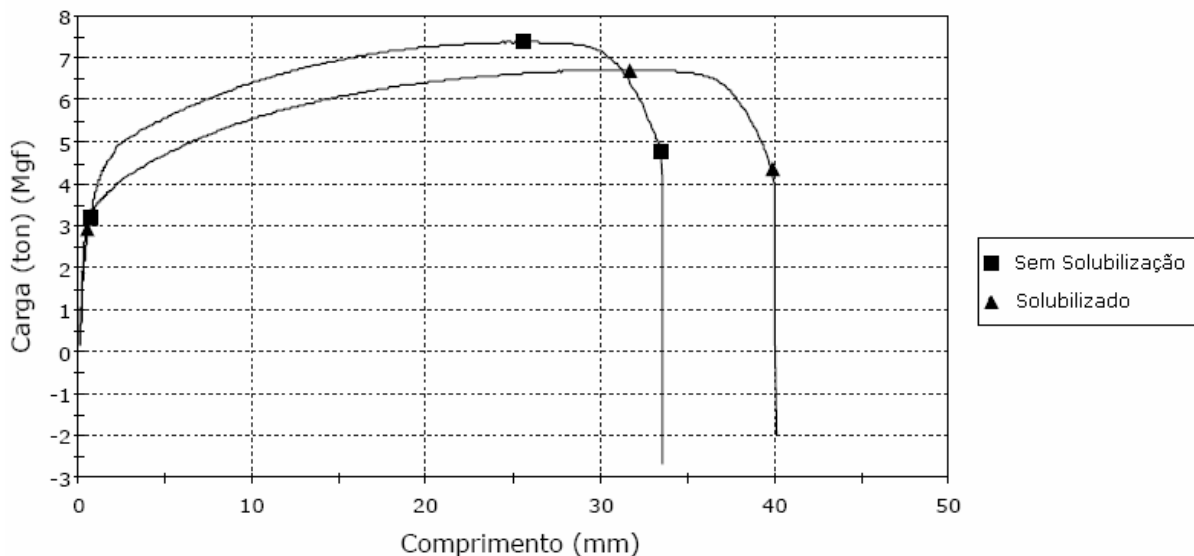
A Tabela 4.2 apresenta o resultado do ensaio de tração. A amostra 1 (quadrado) refere-se ao material AISI 316L sem tratamento de solubilização e a amostra 2 (triângulo) refere-se ao material AISI 316L que sofreu tratamento de solubilização. Pode-se verificar que o material que não sofreu tratamento térmico de solubilização apresenta um limite de

escoamento e uma tensão de ruptura maior quando comparado ao mesmo material sem tratamento. Já a percentagem de estrição e a percentagem de alongamento, para o material que sofreu solubilização, são maiores. A Figura 4.8 mostra a curva Carga vs Deformação dos materiais analisados.

**Tabela 4.2 - Resultado do ensaio de Tensão vs Deformação.**

AMT	RT (kgf/mm <sup>2</sup> )	RT (N/mm <sup>2</sup> ) (MPa)	LE (kgf/mm <sup>2</sup> )	LE (N/mm <sup>2</sup> ) (MPa)	RA (%)	ALsve (%)
1 ■	62	606	27	261	71	55
2 ▲	56	550	25	241	74	58

RT: Tensão de ruptura, LE: Limite de escoamento, RA: % estrição, ALsve: % de alongamento



**Figura 4.8 - Curva carga vs deformação dos aços AISI 316L com tratamento de solubilização (triângulo) e sem tratamento de solubilização (quadrado).**

Padilha (PADILHA 1994) citando Dahl demonstra que as propriedades mecânicas como limite de resistência, limite de escoamento, alongamento e estrição variam com a percentagem de ferrita  $\delta$ . Segundo o autor, o endurecimento causado pela presença de ferrita  $\delta$  não pode ser considerado do tipo dispersão de partículas incoerentes, uma vez que a ferrita também se deforma plasticamente. Percebe-se nas curvas levantadas no trabalho de Dahl o mesmo comportamento encontrado neste trabalho, sendo que o material que contém uma

quantidade maior de ferrita  $\delta$  apresenta maiores limites de resistência e limite de escoamento e menor percentagem de alongamento e estrição.

Além de influenciar no limite de escoamento, limite de ruptura, percentagem de alongamento e percentagem de estrição, a percentagem de ferrita  $\delta$  pode ser significativa na fragilização assistida por hidrogênio. As soldas em aços inoxidáveis austeníticos apresentam quantidades significativas de ferrita  $\delta$ , sendo que esta ajuda a prevenir a formação de trincas a quente (LUPPO et al. 1999 e BOUCHOUICHA et al. 2009), porém proporciona um caminho preferencial para a propagação de trinca assistida por hidrogênio. Segundo Luppo (LUPPO et al. 1999), a interface ferrita/austenita atua como sítios de aprisionamento de hidrogênio e há um aumento da fragilidade pelo hidrogênio com o aumento da percentagem de ferrita  $\delta$ .

Ohnishi et al., citado por Luppo (LUPPO et al. 1999), verificou que uma diminuição da ductilidade com o aumento da quantidade de ferrita em um aço AISI 347 soldado. Ele apontou também, que o efeito da quantidade de ferrita  $\delta$ , acima de 12%, sobre a absorção de hidrogênio não é bem clara para este tipo de aço. Segundo Pérez et al., citado por Luppo (LUPPO et al. 1999), estudando diferentes quantidades de ferrita  $\delta$  no aço AISI 304L soldado, pequenas quantidades de ferrita  $\delta$  (~5%) aumentam a suscetibilidade ao hidrogênio.

Rho (RHO et al. 2000) mostrou em seu trabalho, realizado com o aço AISI 304L, que a direção da ferrita  $\delta$  com o eixo de aplicação da carga tem forte influência na vida em fadiga deste material. O autor, também, sugere que a quantidade de ferrita  $\delta$  para o aço AISI 304L deveria ser diminuída para aumentar a vida em fadiga.

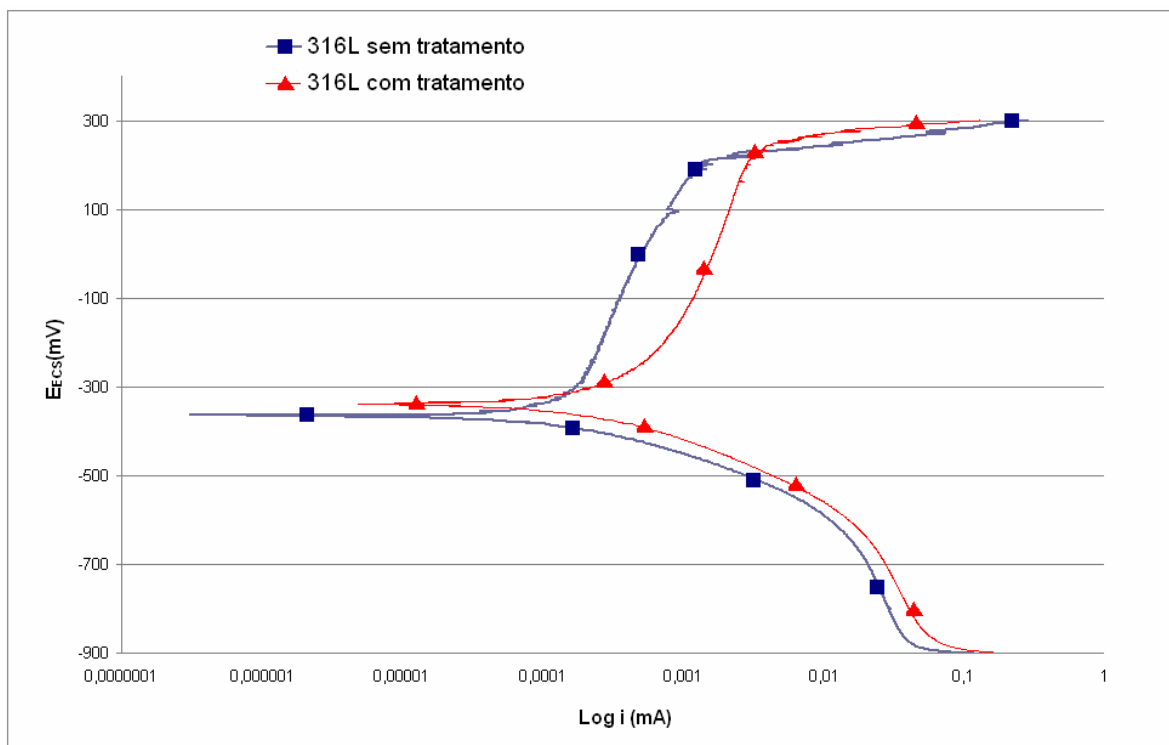
A Tabela 4.3 apresenta o resultado do ensaio de dureza. Podemos verificar que a amostra que não sofreu tratamento prévio de solubilização apresenta dureza maior. Este valor de dureza maior pode ser resultado de uma menor dissolução de carbonetos existentes no interior dos grãos, assim como resultado de seu menor tamanho de grão.

**Tabela 4.3 - Resultado do ensaio de Dureza.**

	<b>Superfície</b>	<b>Meio raio</b>	<b>Núcleo</b>
<b>Amostra sem tratamento de solubilização</b>	<b>166 HB</b>	<b>165 HB</b>	<b>164 HB</b>
<b>Amostra Solubilizada</b>	<b>149 HB</b>	<b>151 HB</b>	<b>151 HB</b>

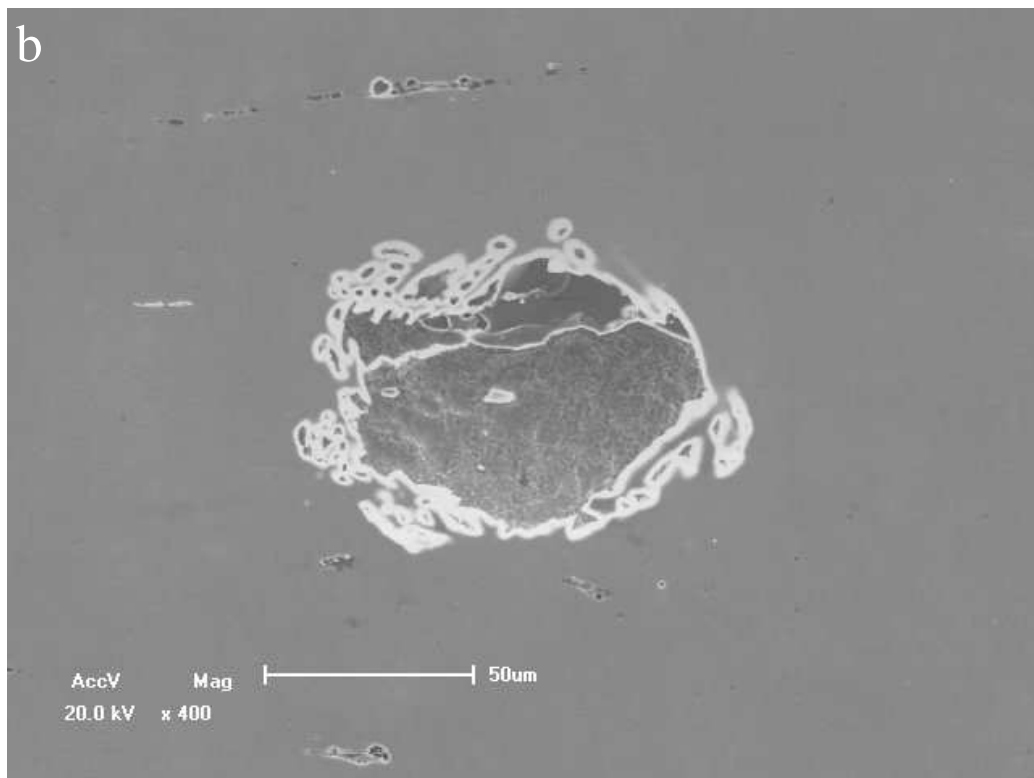
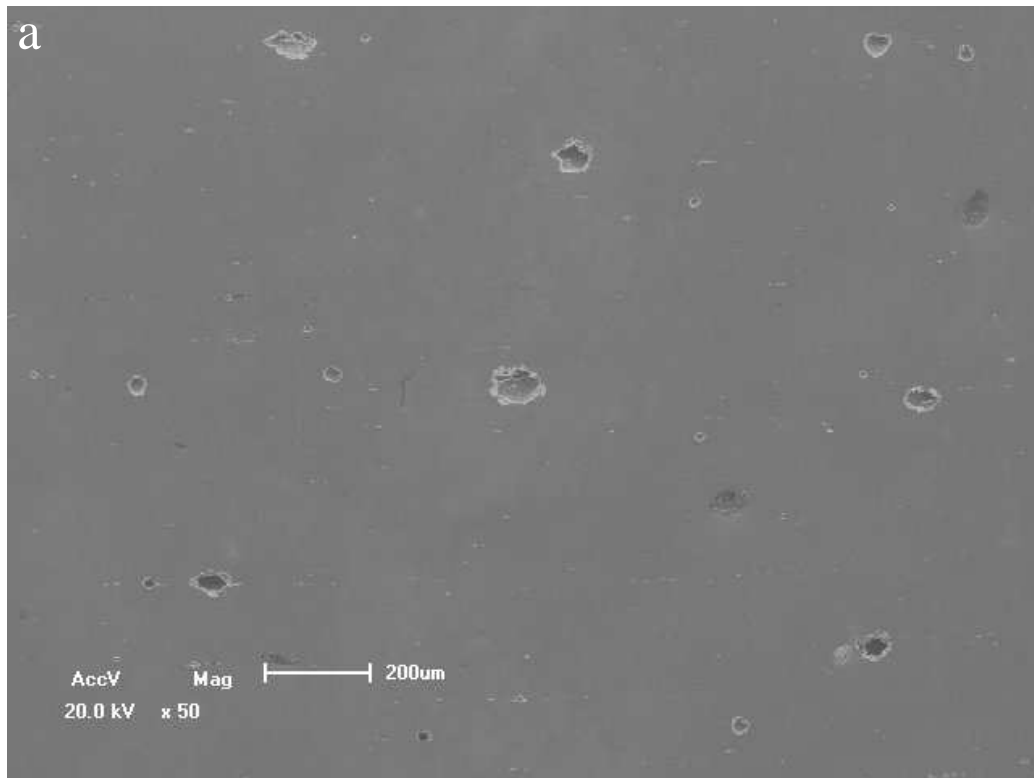
#### 4.5 Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica

A Figura 4.9 mostra o resultado do ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica dos aços AISI 316L com tratamento térmico de solubilização e sem o tratamento térmico de solubilização. Pode-se perceber que as curvas de ambos os aços são semelhantes, porém o potencial de corrosão ( $E_{cor}$ ) é mais nobre para o aço 316L com tratamento térmico de solubilização. O potencial de pite ( $E_{pite}$ ) também é ligeiramente mais nobre para o aço AISI 316L solubilizado. Entretanto, a corrente de corrosão ( $I_{cor}$ ) é menor para o aço sem tratamento térmico de solubilização. Na parte anódica das curvas, pode-se verificar que o aço 316L com tratamento térmico apresenta uma maior corrente para o mesmo potencial aplicado. Aparentemente, o tratamento térmico de solubilização aplicado prejudicou o comportamento frente à corrosão do aço 316L em meio NaCl.

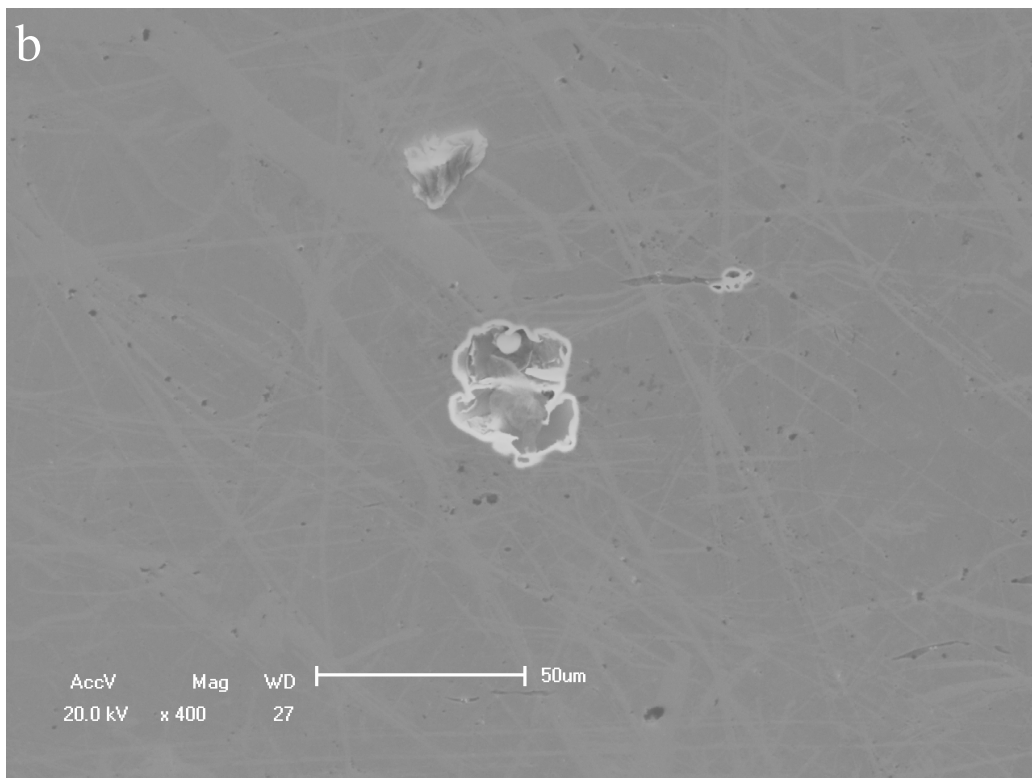
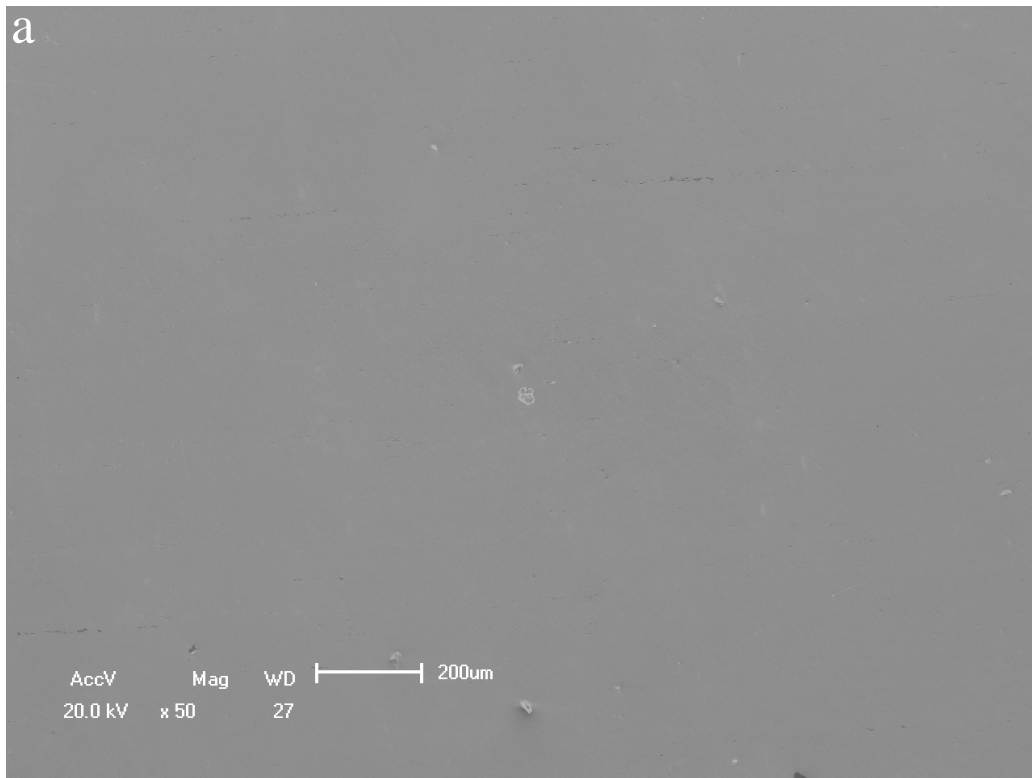


**Figura 4.9** - Curva de polarização potenciodinâmica do aço AISI 316L com tratamento de solubilização (triângulo) e sem tratamento de solubilização (quadrado) em NaCl 0,6M.

Ao final do teste eletroquímico de polarização potenciodinâmica, análises de imagem via MEV foram realizadas nas amostras conforme apresentado nas Figuras 4.10 e 4.11 para o aço AISI 316L com e sem tratamento térmico de solubilização, respectivamente.



**Figura 4.10** - MEV do aço AISI 316L com tratamento de solubilização após ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6M: a) 50X e b) 400X.



**Figura 4.11** - MEV do aço AISI 316L sem tratamento de solubilização após ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6M.

Pode-se verificar que a quantidade de pites após o ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,6M para o aço AISI 316L com tratamento térmico de solubilização foi muito maior que o mesmo aço sem tratamento térmico.

Embora os aços inoxidáveis apresentem elevada resistência à corrosão em diversos meios agressivos, estes podem sofrer corrosão por pite em ambientes contendo cloretos. É sabido que o íon  $\text{Cl}^-$  é agressivo o suficiente para atacar estes aços e iniciar a corrosão por pite. A agressividade do íon  $\text{Cl}^-$  é oriunda de seu pequeno tamanho, elevada difusividade e sua forte natureza ácida aniônica. Seu pequeno tamanho permite a penetração através do filme de óxido passivador sob efeito de um campo elétrico. A migração do íon  $\text{Cl}^-$  para os pites aumenta a manutenção da neutralidade elétrica e hidrólise dos produtos de corrosão dentro do pite causando acidificação e, desta forma, não permitindo a repassivação (IBRAHIM et al. 2009). Este mecanismo é autocatalítico, uma vez que temos a mudança do pH local dentro da região do pite. Esta diminuição do pH aumenta a velocidade de corrosão local.

## 5 CONCLUSÕES

Através das análises de imagem, verificou-se que o aço inoxidável austenítico AISI 316L com tratamento térmico de solubilização apresentou um maior tamanho de grão, oriundo do aquecimento para se realizar a solubilização, e uma quantidade menor de ferrita  $\delta$  em comparação ao mesmo aço somente laminado. Esta diferença da percentagem de ferrita  $\delta$ , porém, não aparenta ser significativa ( $\sim 1\%$ ), sendo que, para materiais que serão submetidos a processos de soldagem, uma percentagem de no mínimo 4% é recomendada.

Testes realizados não apontam diferenças significantes nos ensaios realizados para verificar a resistência à corrosão generalizada e à corrosão intergranular (sensitização) entre o aço AISI 316L com tratamento térmico de solubilização e mesmo aço como recebido de laminação. A ausência de sensitização pode ser explicada pela pequena quantidade de carbono e pela presença de quantidades significativas de cobre (acima de 0,521 %).

As análises das propriedades mecânicas apontam que o material que não sofreu tratamento de solubilização apresenta uma resistência mecânica maior, podendo estar associada a um menor tamanho de grão. Porém o menor alongamento, pode estar associado com uma maior concentração de ferrita delta. Verificou-se, também, que o material sem tratamento de solubilização apresenta uma dureza maior que o mesmo material tratado termicamente. Este fato pode ser resultado de uma menor dissolução dos carbonetos existentes no interior dos grãos, assim como resultado de seu menor tamanho de grão.

Através do ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica e a análise da morfologia da superfície dos aços AISI 316L com e sem tratamento térmico de solubilização pôde-se perceber que o aço AISI 316L sem tratamento apresentou um comportamento mais nobre em termos de resistência à corrosão localizada (formação de pites). Assim, o tratamento térmico de solubilização, para os materiais estudados, aparentemente prejudicou a resistência à corrosão. Porém, uma análise utilizando-se de uma área maior se faz necessária para se ter um comportamento mais representativo.



Os resultados indicaram que a realização do tratamento térmico de solubilização não resulta em significativo aumento na resistência à corrosão do material. Indicando que esta etapa do processo poderia ser retirada para aplicações onde uma grande resistência à corrosão não se faz necessária. Ambos os materiais, com e sem o tratamento térmico de solubilização, não devem ser aplicados na confecção de implantes, devido à sua quantidade de ferrita delta.

## 6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Analisar o comportamento da ferrita delta e seu alinhamento na propagação de trincas e ensaio de vida em fadiga.
- Verificar o diâmetro crítico, a partir da qual há a ocorrência de precipitação de carbonetos, os quais afetam a resistência à corrosão do aço em questão;
- Realizar ensaios de sensibilização variando-se a temperatura e o tempo.
- Avaliar a resistência à corrosão intergranular utilizando-se da técnica de reativação potenciodinâmica de duplo ciclo (DL-EPR).
- Realizar novo ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica utilizando-se áreas maiores.
- Realizar novo ensaio de corrosão acelerado por exposição à névoa salina utilizando maiores tempos.
- Realizar os mesmos testes com os aços austeníticos da família L [304L, 316L(N), etc].

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM. **Heat Treater's Guide – Practices and Procedures for Irons and Steels**, ASM, 2ª Edição, 2000.

ASM. **Stainless Steels**, ASM Specialty Handbook, ASM, 1994.

ASTM A 262 - 93a: **Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels**.

ASTM B 117: **Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus**.

ASTM E 10-07a: **Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials**

ASTM E 8M: **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**.

ASTM E562: **Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count**

AYDOĞDU, G. H.; AYDINOL, M. K.. **Determination of Susceptibility to Intergranular Corrosion and Electrochemical Reactivation Behaviour of AISI 316L Type Stainless Steel**, Corrosion Science 48, p. 3565–3583, 2006.

BOUCHOUICHA, B.; ZEMRI, M.; BENGUEDIAB, M.; IMAD, A.. **Influence of the Ferrite Rate on the Tenacity of a Welded Joint in Austenitic Stainless Steel: Experimental Study and Numerical Modelling**, Computational Materials Science 45, p. 336–341, 2009.

CHIAVERINI, V.. **Aços e Ferros Fundidos**; Associação Brasileira de Metalurgia, 7ª Edição, 1996.

COLOMBIER, L.; HOCHMANN, J.. **Stainless and Heat Resisting Steels**, Editora Edward Arnold Ltd, 1ª Edição em Inglês, 1967.

DIAS, J. C. N.; OLIVEIRA, R. C. B.; CORREIA, A. N.; ABREU, H. F. G.; SOBRAL, A. V. C.. **Estudo da Ocorrência da Corrosão em Aços Inoxidáveis AISI 316L e 444 Utilizados**

na **Indústria Petroquímica**, 6º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 2002.

ECKENROD, J.; KOVACH, C. W.. **Properties of Austenitic Stainless Steels and Their Weld Metals**, ASTM STP 679, ASTM, Philadelphia, Pennsylvania, p. 17, 1979.

ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F.. **Efeito do Molibdênio na Composição Química da Fase Sigma em Três Tipos de Aços Inoxidáveis**, 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu - PR, Brasil, 2006.

FONTANA, M. G.; GREENE, N. D.. **Corrosion Engineering**, New York: McGraw-Hill Book Company, Inc, 1967.

GERDAU. **Manual de Aços Especiais – Aços Alta Liga**, <<http://www.gerdau.com.br>>, acesso em 18 agosto 2009.

HUANG; F. X.; WANG, X. H.; ZHANG, J. M.; JI, C. X.; FANG, Y.; YU, Y.. **In Situ Observation of Solidification Process of AISI 304 Austenitic Stainless Steel**, Journal of Iron and Steel Research, International 15 (6), p. 78-82, 2008.

Ibrahim, M. A. M.; Rehim, S. S. A. E.; Hamza, M. M.. **Corrosion Behavior of Some Austenitic Stainless Steels in Chloride Environments**, Materials Chemistry and Physics 115, p. 80–85, 2009.

JÚNIOR, M. W.. **Nitretação a Plasma do Aço ABNT 316L em Baixas Temperaturas**, Tese de Doutorado – PPGEMM, Porto Alegre – RS, Brasil, 2002.

KWIETNIEWSKI, C. E. F.. **Avaliação de Alteração Microestrutural em um Aço AISI 316 que Operou em Elevada Temperatura**, Tese de Mestrado – PPGEMM, Porto Alegre – RS, Brasil, 1996.

LLEWELLYN, D. T.. **Steels: Metallurgy & Applications**, Editora Butterworth-Heinemann, 2ª Edição, 1994.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L.. **Recent Developments in Stainless Steels**, Materials Science and Engineering R 65, p. 39–104, 2009.

LUNDIN, C. D.; CHOU, C. P. D.. **Hot Cracking Susceptibility of Austenitic Stainless Steel Weld Metals**, WRC Bull. 289, p. 1–80, 1983.

- LUPPO, M. I.; HAZARABEDIAN, A.; OVEJERO-GARCÍA, J.. **Effects of delta Ferrite on Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steel Welds**, Corrosion Science 4, p. 87-103, 1999.
- MATULA, M.; HYSPECKA, L.; SVOBODA, M.; VODAREK, V.; DAGBERT, C.; GALLAND, J.; STONAWSKA, Z.; TUMA, L.. **Intergranular Corrosion of AISI 316L Steel**, Materials Characterization 46, p. 203–210, 2001.
- MILITITSKY, M.. **Development and Characterization of Nickel Free Austenitic Stainless Steel**, Editora Universiteit Gent, 2008.
- NBR 8094: **Materiais metálicos revestidos e não revestidos - Corrosão por exposição à névoa salina - Método de ensaio.**
- NBR ISO 6892: **Materiais Metálicos – Ensaio de Tração à temperatura ambiente.**
- NÚCLEO INOX. **Coletânea de Informações Técnicas – Aço Inoxidável**, <<http://www.nucleoinox.com.br>>, acesso em 18 agosto 2009.
- OSOZAWA, K.; ENGELL, H. J.. **Corrosion Science**. 6, p. 389, 1966.
- PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C.. **Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades**, Editora Hemus, 1994.
- PARVATHAVARTHINI, N.; MULKI, S.; DAYAL, R. K.; SAMAJDAR, I.; MANI, K. V.; BALDEV RAJ. **Sensitization Control in AISI 316L(N) Austenitic Stainless Steel: Defining the Role of the Nature of Grain Boundary**, Corrosion Science 51, p. 2144–2150, 2009.
- RAJASEKHAR, K.; HARENDRANATH, C. S.; RAMAN, R.; KULKARNI, S. D.. **Microstructural Evolution During Solidification of Austenitic Stainless Steel Weld Metals: A Color Metallographic and Electron Microprobe Analysis Study**, Materials Characterization 38, p. 53–65, 1997.
- RHO, B. S.; HONG, H. U.; NAM, S. W.. **The Effect of  $\delta$ -ferrite on Fatigue Cracks in 304L Steels**, International Journal of Fatigue 22, p. 683–690, 2000.
- SAHLAOUI, H.; MAKHLOUF, K.; SIDHOM, H.; PHILIBERT, J.. **Effects of Ageing Conditions on the Precipitates Evolution, Chromium Depletion and Intergranular Corrosion Susceptibility of AISI 316L: Experimental and Modeling Results**, Materials Science and Engineering A 372, p. 98–108, 2004.

SAKASHITA, M.; SATO, N.; FRANKENTHAL, R. P.; KRUGER, J.. **Passivity of Metals**, The Electrochemical Society, Princeton, NJ, p. 479, 1978.

SMITH, W. F.. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**, Editora McGraw-Hill, 3ª Edição, 1998.

VACH, M.; KUNÍKOVÁ, T.; DOMÁNKOVÁ, M.; ŠEVC, P.; ČAPLOVIČ, L.; GOGOLA, P.; JANOVEC, J.. **Evolution of Secondary Phases in Austenitic Stainless Steels During Long-Term Exposures at 600, 650 and 800 °C**, *Materials Characterization* 59, p. 1792–1798, 2008.

VASUDEVAN, M.; BHADURI, A. K.; BALDEV RAJ; PRASAD RAO, K.. **Delta Ferrite Prediction in Stainless Steel Welds Using Neural Network Analysis and Comparison with Other Prediction Methods**, *Journal of Materials Processing Technology* 142, p. 20–28, 2003.