



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
LABORATORIO DE ASPERSÃO TÉRMICA E SOLDAGENS ESPECIAIS

AÇOS INOXIDÁVEIS
METALURGIA E SOLDABILIDADE

Ramón S. Cortés Paredes, Dr. Eng^o.

Coordenador do Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagem Especiais - LABATS
Departamento de Engenharia Mecânica - DEMEC
Universidade Federal do Paraná - UFPR
Centro Politécnico
Caixa Postal 19011 - 81531-990 - Curitiba - PR
Fone: 55 (41) 3361-3693
E-mail: ramon@ufpr.br // ramoncparedes@gmail.com

Curitiba, Maio de 2020



O texto do curso de “**Metalurgia de Soldabilidade de Aços Inoxidáveis**” abrange os aspectos mais importantes da metalurgia e soldagem dos aços inoxidáveis e tem como objetivo proporcionar as informações necessárias para avaliar a soldabilidade e procedimentos de soldagem dos aços inoxidáveis.

O texto foi preparado utilizando diversas fontes da literatura, destacando-se os seguintes textos:

- Modenesi P., Marques P., Dos Santos D. Curso de Metalurgia da Soldagem. UFMG. 1992.
- Bussinger E.R. Soldagem dos Aços Inoxidáveis. Edição Petrobras.
- Solari M.J.^a Metalurgia del Metal de Soldadura. CONEA – Comisión Nacional de Energia Atomica de Argentina. 1981
- Folkhard E. Welding Metallurgy os Stainless Steels. N.Y.
- Timerman Rúl, Palma José. Ciencia y Tecnica de la Soldadura. Tomo I. Ediciones Conarco 1983.
- Telles Emerson. Monografia: Aços Inoxidáveis. Curso de Especialização em Materiais Metálicos – UFPR, Novembro de 2002
- Apostilas do material fornecido em aula das disciplinas Soldagem, Metalurgia e Soldabilidade de aços inoxidáveis, oferecidas na UFPR.
- Daniela Bianchi Ponce Leon de Lima. Avaliação da Soldabilidade do Aço Inoxidável SuperDuplex UNS S32750. 2006. Dissertação de Mestrado - Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Paraná
- Alexandro de Castro Lopez. Avaliação da soldabilidade dos aços inoxidáveis ferriticos extra baixo intersticiais EBI/P444. 2005. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Paraná
- Thiana Berthier da Cunha. Fragilização por Hidrogênio de uniões soldadas de aços inoxidáveis austeníticos, utilizados como barreira contra a corrosão no processo de refino do petróleo. 2003. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Paraná.
- Fabiano Brasil da Silva Costa. Revestimento em tubos de aço inoxidável austenitico com alumínio depositado por aspersão térmica por arco elétrico e avaliação da resistência à corrosão sob tensão. 2003. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Paraná.
- Ângela Maria de Oliveira. Fragilização por hidrogênio em uniões soldadas de aços inoxidáveis austeniticos revestidos com alumínio utilizadas no processo de refino do petróleo. 2006. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Paraná.

Portanto, qualquer complemento para maiores esclarecimentos e aprofundamento dos conteúdos apresentados neste texto poderá ser encontrado na literatura indicada.

INDICE

CONTEÚDOS	PAG.
1. INTRODUÇÃO	5
1.1. HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS	6
1.2. A INFLUÊNCIA DO CROMO	6
1.3. A INFLUÊNCIA DO NÍQUEL	10
2. CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS	11
2.1 Aços inoxidáveis martensíticos	12
2.1.1 Aços Inoxidáveis martensíticos	14
2.1.2 Propriedades e aplicações dos aços inoxidáveis martensíticos	14
2.1.3 Tratamentos térmicos dos aços inoxidáveis martensíticos	15
2.1.4 Aços inoxidáveis martensíticos especiais	18
2.2 Aços inoxidáveis ferríticos	28
2.2.1. Microestrutura e propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos	29
2.2.2. Tratamentos térmicos dos aços inoxidáveis ferríticos	30
2.2.3. Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos	30
2.3 Aços inoxidáveis austeníticos	38
2.3.1 Propriedades e aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos	48
2.3.2 Tratamento térmico dos aços inoxidáveis austeníticos	51
2.3.3 Aços inoxidáveis superausteníticos AISI 904L	52
2.4 Aços inoxidáveis duplex e superduplex	54
2.4.1 Histórico. Definições e desenvolvimento	55
2.4.2 Tipos de Aços Inoxidáveis Duplex	55
2.4.3 Propriedades	59
2.4.4 Aplicações e propriedades físicas	61
3. Emprego de aços inoxidáveis a quente	63
3.1. Emprego de aços inoxidáveis a baixa temperatura	64
3.2. Emprego de aços inoxidáveis a elevada temperatura	64
4. CORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS	64
4.1 Tipos de corrosão em aços inoxidáveis	65
4.2 Tratamentos térmicos responsáveis por corrosão eletroquímica	66
5. Propriedades físicas dos aços inoxidáveis	70
6. SOLDABILIDADE DOS AÇOS INOXIDÁVEIS	74
6.1 Soldabilidade dos aços Inoxidáveis Martensíticos	76
6.1.1 Soldabilidade dos aços Inoxidáveis Martensíticos convencionais	76
6.1.2. Soldabilidade dos aços Inoxidáveis Martensíticos macios CA6NM	79
6.1.3. Soldabilidade dos aços Inoxidáveis SuperMartensíticos	81
6.2. Soldabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos	85
6.2.1. Soldabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos convencionais	85
6.2.2. Desenvolvimento de aços inoxidáveis ferríticos soldáveis	89
6.2.3. Efeitos da solda sobre as propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos EBI	93
6.3 Soldabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos	99
6.3.1. Soldabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos convencionais.	99
6.3.2. Soldabilidade do aço inoxidável AISI 904L	112
6.3.3. Solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos	115
6.4. Soldabilidade dos aços duplex e superduplex	117
6.4.1. Soldabilidade dos aços Inoxidáveis Duplex	117
6.4.2. Soldabilidade dos aços Inoxidáveis Superduplex	118
7. Processo de soldagem TIG	123

8. Guia para seleção de aços inoxidáveis	126
8.1. Seleção de um aço inoxidável para um dado meio corrosivo	126
9. Nomenclatura para os aços inoxidáveis	127
9.1 ABNT	127
9.2. AISI	127
9.3 UNS128	128
9.4 DIN	128
9.5 Classificação segundo a composição química	128
9.6 Classificação segundo a resistência	128
9.7 Classificação por números	128
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135

1 Introdução

Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contém no mínimo 11,5% de cromo. As características inoxidáveis são alcançadas através da formação de um filme superficial de óxido de cromo (Cr_2O_3) aderente e invisível (figura 1). Os fatores mais importantes na seleção dos aços inoxidáveis para uma determinada aplicação são a resistência à corrosão, propriedades mecânicas em determinadas faixas de temperatura, características de soldabilidade, características de usinabilidade e o custo.

A utilização dos aços inoxidáveis está cada vez mais difundida na indústria. A resistência dos aços inoxidáveis a diversos meios corrosivos permite o seu emprego em recipientes, tubulações e componentes de equipamentos de processamento de produtos alimentares e farmacêuticos, de celulose e papel, de produtos de petróleo e de produtos químicos em geral. A resistência à oxidação, em temperaturas mais elevadas, torna possível o seu uso em componentes como fornos, câmaras de combustão, trocadores de calor e motores térmicos. A resistência mecânica relativamente elevada, tanto à temperatura ambiente como as baixas temperaturas, faz com que sejam, usados em componentes de máquinas e equipamentos nos quais se exige alta confiabilidade de desempenho como, por exemplo, partes de aeronaves, vasos de pressão, e componentes estruturais menores como elementos de fixação. A aparência brilhante e atraente dos aços inoxidáveis torna esses materiais adequados aos usos na construção civil, na fabricação de móveis e objetos de uso doméstico.

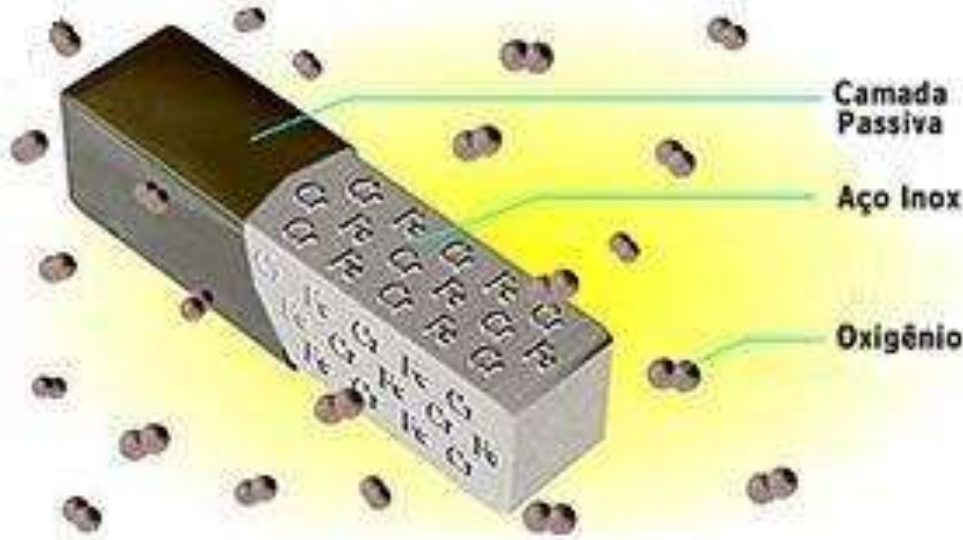


Figura 1. Esquema de formação da camada passiva.

A necessidade de adequação das indústrias às normas de proteção ao meio ambiente também incentiva o uso dos aços inoxidáveis. Estes materiais eliminam a utilização de agentes contaminadores que estão presentes nos processos de tratamento superficiais, por exemplo, peças de aço carbono pintadas, galvanizadas, niqueladas, bicromatizadas, etc.

Em vista do exposto, o presente trabalho tem como objetivo elaborar um material de consulta que proporcione uma visão geral dos aços inoxidáveis disponíveis e auxilie

profissionais na seleção de materiais. Serão abordados aspectos referentes aos seguintes tópicos:

Classificação – Microestruturas - Propriedades mecânicas – Aplicações – Corrosão – Nomenclaturas - Soldabilidade.

1.1. Histórico do desenvolvimento dos aços inoxidáveis

- 1821 O francês Berthier foi o primeiro a mencionar que as ligas de ferro-cromo possuíam resistência ao ataque por ácidos, crescente com o teor de cromo.
- 1904 Guillet publicou trabalhos, apresentando as propriedades mecânicas e metalográficas da maioria dos aços inoxidáveis atualmente empregados, inclusive propondo a classificação utilizada até hoje.
- 1909 Os trabalhos de Guillet foram complementados por Portevin e Giesen.
- 1911 - Monnartz determinou o limite mínimo de cromo necessário para o aparecimento da camada passivadora que confere resistência à corrosão e a influência benéfica da adição de molibdênio.
- 1912 O inglês Harry Brearly ao experimentar uma liga ferro - cromo com aproximadamente 13% de cromo, fez algumas observações metalográficas e constatou que a liga fabricada resistia a maior parte dos reagentes frequentemente usados em metalografia; a essa liga ele denominou “Stainless Steel”, ou seja, “aço sem manchas”. Bready, na verdade, quis dizer que esse aço não era atacado ou “manchado” quando submetido aos ataques metalográficos da época.
- 1913 Na Alemanha, Eduard Maurer, que estudava uma liga Fe-Cr que continha além dos elementos da liga de Brearly cerca de 8% de Ni. Como resultado observou que a liga resistiu vários meses a vapores agressivos do laboratório no qual trabalhava. Hoje sabemos que os aços descobertos por Brearly e Maurer eram os conhecidos AISI 420 (martensítico) e AISI 302 (austenítico) respectivamente. Era um pouco difícil de compreender na época, que aquecendo-se duas ligas a altas temperaturas (1.000 °C) e resfriando-as rapidamente, obtínhamos duas ligas completamente diferentes, uma com alta dureza (AISI 420) e outra com ótima ductilidade (AISI 302).
- 1914 Na Alemanha, uma liga à base de ferro e contendo 20% de cromo, 7% de níquel e 0,25% de carbono foi utilizada numa fábrica de anilina e soda; imediatamente os aços inoxidáveis irromperam nas fábricas de amônia sintética do país.
- 1920/1930 As ligas ferro - cromo (17% cromo) e ferro - cromo - níquel (18% cromo e 8% níquel) foram amplamente usadas nos Estados Unidos, Inglaterra e Alemanha, em fábricas de amônia e ácido nítrico.

De lá para cá, os aços inoxidáveis muito evoluíram, principalmente em função da indústria petrolífera, da aeronáutica, da criogenia e até mesmo devido a 2^a guerra.

1.2. A influência do cromo

Os aços inoxidáveis são, basicamente, ligas ferro-cromo. Outros metais atuam como elementos de liga, mas, o cromo é o mais importante e sua presença é indispensável para conferir a resistência à corrosão.

A resistência dos aços inoxidáveis à corrosão deve-se à formação de fina película de óxido de cromo (espessura de 30 a 50 Å) na superfície do material, a qual protege o metal do ataque pelo meio corrosivo. Embora a adição de 5% de cromo já seja suficiente para melhorar esta resistência, só se pode considerar com propriedade o termo “aço inoxidável” quando se

tratar de aços com mais de 11,5% de cromo. A partir deste limite mínimo, a película formada passa a ter as seguintes propriedades, que a caracterizam como película protetora:

- Volatilidade praticamente nula; - Alta resistividade elétrica; - Difícil transporte catiônico; - Boa aderência; - Boa plasticidade; - Insolubilidade muito alta; - Baixa porosidade.

Na Figura 2 está exemplificada a ação de proteção da película passivadora, que no caso de corrosão atmosférica só se torna efetiva quando o material possui adição de cromo suficiente para conferir as características necessárias.

Quando comparamos os aços inoxidáveis com alguns metais ou ligas, observamos diferenças importantes. O comportamento típico de um metal em presença de um determinado meio agressivo é mostrado na Figura 3. Imaginemos um aço carbono imerso numa solução ácida que tenha um certo poder oxidante, indicado pelo ponto A na Figura . Nestas condições, o metal estará em condições adversas e sofrerá corrosão. Se o poder oxidante da solução é aumentado, adicionando-se, por exemplo, cátion férrico, a taxa de corrosão também aumenta rapidamente.

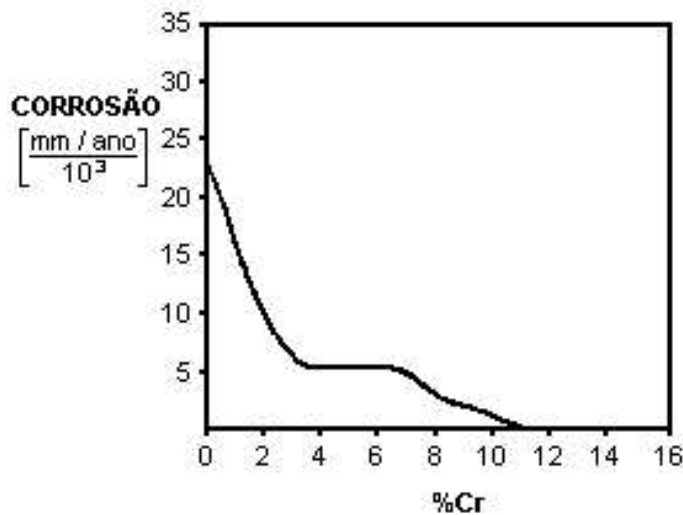


Figura 2 - Proteção da película passivadora em corrosão atmosférica. [1]

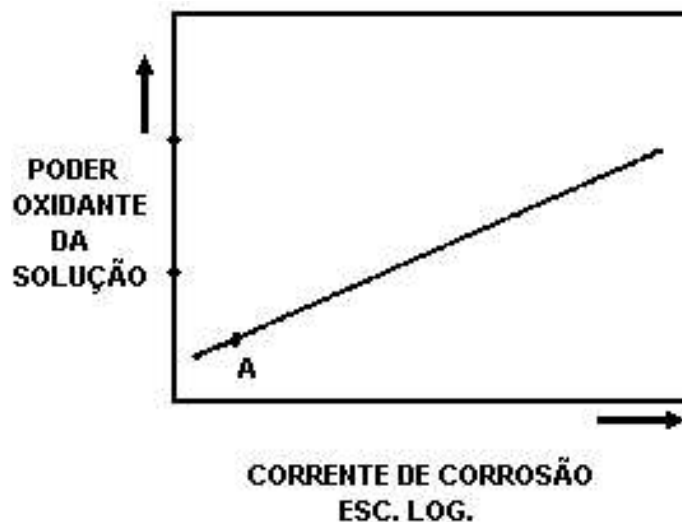


Figura 3 – Comportamento de um aço carbono em presença de meio agressivo. [1]

Como pode ser observado na Figura , o comportamento dos aços inoxidáveis é diferente. A princípio, apresentam um comportamento semelhante a outros metais (região 1 a 2 na Figura) mas, quando se atinge um determinado poder oxidante na solução, produz-se uma grande diminuição na taxa de corrosão, como é observado nos pontos 3 e 4 (tanto que no ponto 3 a taxa de corrosão é da ordem de 1.000 a 10.000 vezes menor que em 2).

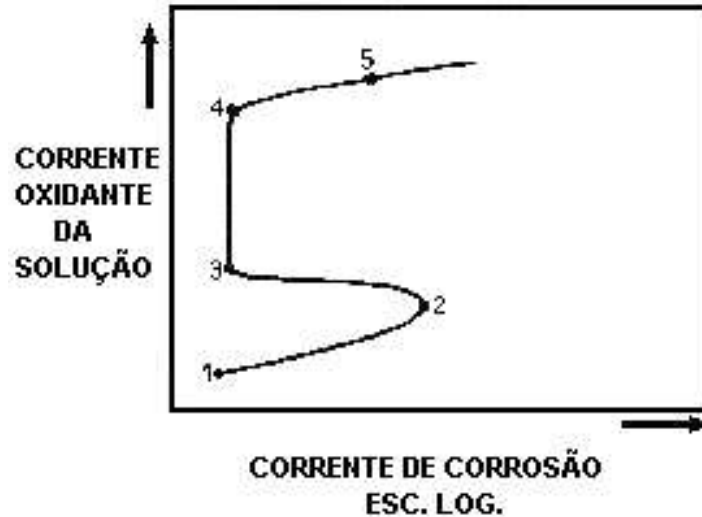


Figura 4 - Comportamento de um aço inoxidável em presença de meio agressivo. [1]

A partir do ponto 3, por mais que se aumente o poder oxidante da solução, não existirão aumentos da taxa de corrosão. No entanto, a partir do ponto 4, novos aumentos no poder oxidante provocarão novamente um aumento na taxa de corrosão. A região 1 - 2 é conhecida como região de atividade, a 3 - 4 como região de passividade e, a partir de 4 passando pela 5, temos a região de transpassividade. Na figura 5 observa-se o diagrama de equilíbrio FeCr.

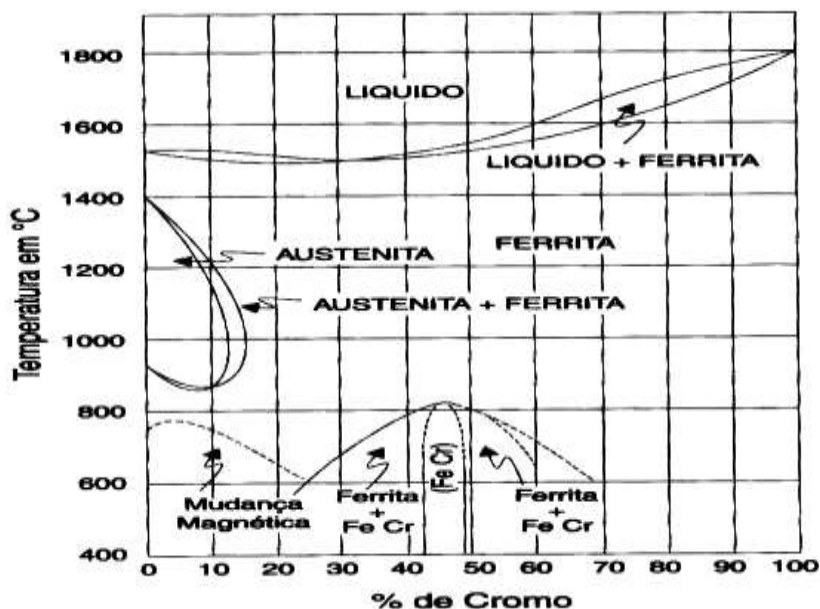


Figura 5 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr. [2]

Considerando o diagrama de equilíbrio da liga Fe-Cr isento de qualquer carbono (Figura 5), os principais pontos a notar no referido diagrama são os seguintes:

- presença da chamada “lupa austenítica”, a qual indica que todas as ligas de composição à direita da lupa, mais ou menos além de 12% ou 13% de cromo, solidificam na forma de ferrita e como tal permanecem até a temperatura ambiente;

- a presença de uma fase quebradiça Fe-Cr, denominada “fase sigma”, entre 42% e 48% de cromo. À esquerda do campo em que está presente somente a fase sigma, nota-se um campo em que estão presentes duas fases: ferrita ou ferro alfa e sigma. Assim sendo, os aços inox ferríticos com teor de cromo acima de 23% (como o AISI 446) já podem apresentar essa fase quebradiça. A desvantagem da sua presença reside no fato de que a mesma afeta as propriedades mecânicas do aço e sua resistência à corrosão. De fato, sendo a fase sigma dura e quebradiça, sua presença tende a **reduzir a ductilidade e principalmente a tenacidade do aço**.

A influência sobre a resistência à corrosão da fase sigma, no sentido de prejudicá-la, foi verificada experimentalmente. Alguns autores consideram que a fase sigma é parcialmente responsável pelo fenômeno denominado “**fragilidade a 475°C**”, que pode ocorrer nos aços inoxidáveis ferríticos.

Verificando-se que a presença da fase sigma é realmente prejudicial, pode-se atenuar esse inconveniente pelo aquecimento do aço acima da máxima temperatura de estabilidade da fase sigma, de modo a dissolvê-la na austenita ou convertê-la em ferrita delta. Assim, são restauradas as propriedades normais. As temperaturas recomendadas são superiores a 900°C.

O sistema Fe-Cr torna-se bem complexo, quando o carbono estiver presente, mas seu estudo é simplificado pela observação do que ocorre no diagrama Fe-C quando se introduz cromo em teores crescentes. O efeito mais importante é verificado na zona austenítica, como mostra a Figura 6.

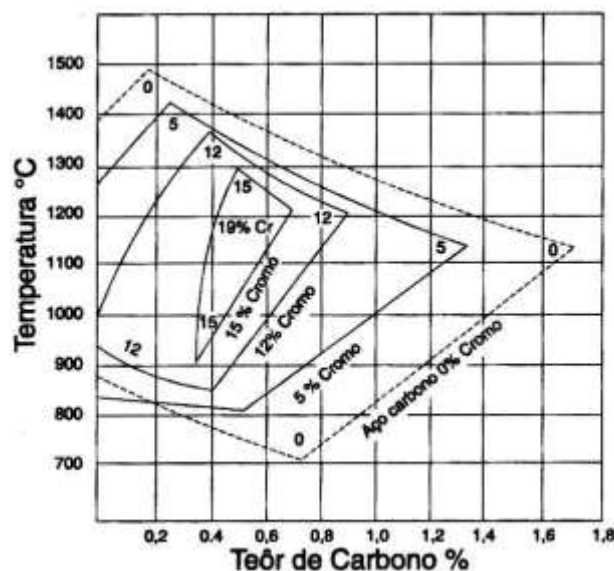


Figura 6 – Efeito do teor de Cr na zona austenítica. [2]

Note-se que, à medida que o teor de cromo aumenta, a faixa austenítica diminui, até praticamente desaparecer para cerca de 20% de cromo. Esse fato leva à conclusão de que, à medida que o cromo cresce, a composição das ligas Fe-C-Cr que permitirá a obtenção de endurecimento total por têmpera fica reduzida a limites cada vez mais estreitos.

Para diagramas Fe-Cr-C com respectivamente 6%, 12% e 18% de cromo apresentam uma paulatina redução da faixa austenítica, e nota-se também a precipitação, pelo esfriamento muito lento, de excesso de carbonetos acima do eutetóide (ponto P), os quais serão encontrados em equilíbrio no campo “gama mais carbonetos”, à direita na linha SE. Essas considerações são importantes, pois certos aços inoxidáveis com teores de cromo elevados - entre 16% e 20% - podem tornar-se quebradiços pelo esfriamento muito lento, admitindo-se que esse fenômeno seja associado a uma precipitação de carbonetos. Essa fragilidade pode, entretanto, ser eliminada pelo reaquecimento a temperaturas entre 790°C e 850°C seguido de resfriamento razoavelmente rápido.

1.3. A influência do níquel

É interessante inicialmente verificar o efeito do níquel e do cromo na transformação alotrópica do ferro, o que está demonstrado na Figura 7.

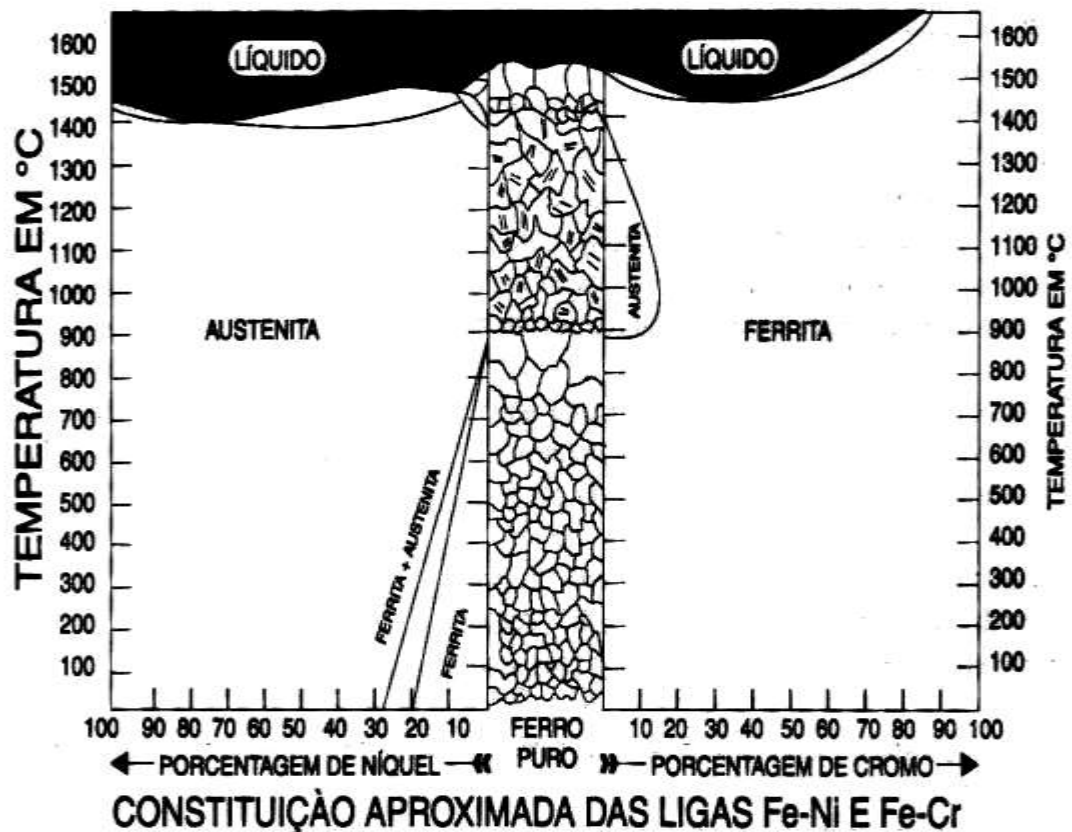


Figura 7 - Efeito do níquel e do cromo na transformação alotrópica do ferro. [2]

Nessa figura estão colocados lado a lado os diagramas de constituição aproximados dos sistemas Fe-Ni e Fe-Cr. Qualquer dos elementos adicionados em quantidades apreciáveis elimina a alotropia do ferro, mas o níquel estabiliza a austenita, ao passo que o cromo estabiliza a ferrita. Assim, quando ambos os elementos estão presentes, resulta uma situação de compromisso e ambas as formas alotrópicas podem se desenvolver nas suas temperaturas apropriadas. Aparentemente o níquel exerce uma influência mais decisiva do que o cromo, nos que diz respeito às formas alotrópicas do ferro.

A Figura 8 mostra seções uniformes a 0%, 3%, 6%, 9%, 12%, 15%, 18%, 21% e 24% de cromo, dos diagramas Fe-Ni-Cr, revelando a mudança gradual que sofrem as fases, à medida que se adiciona cromo.

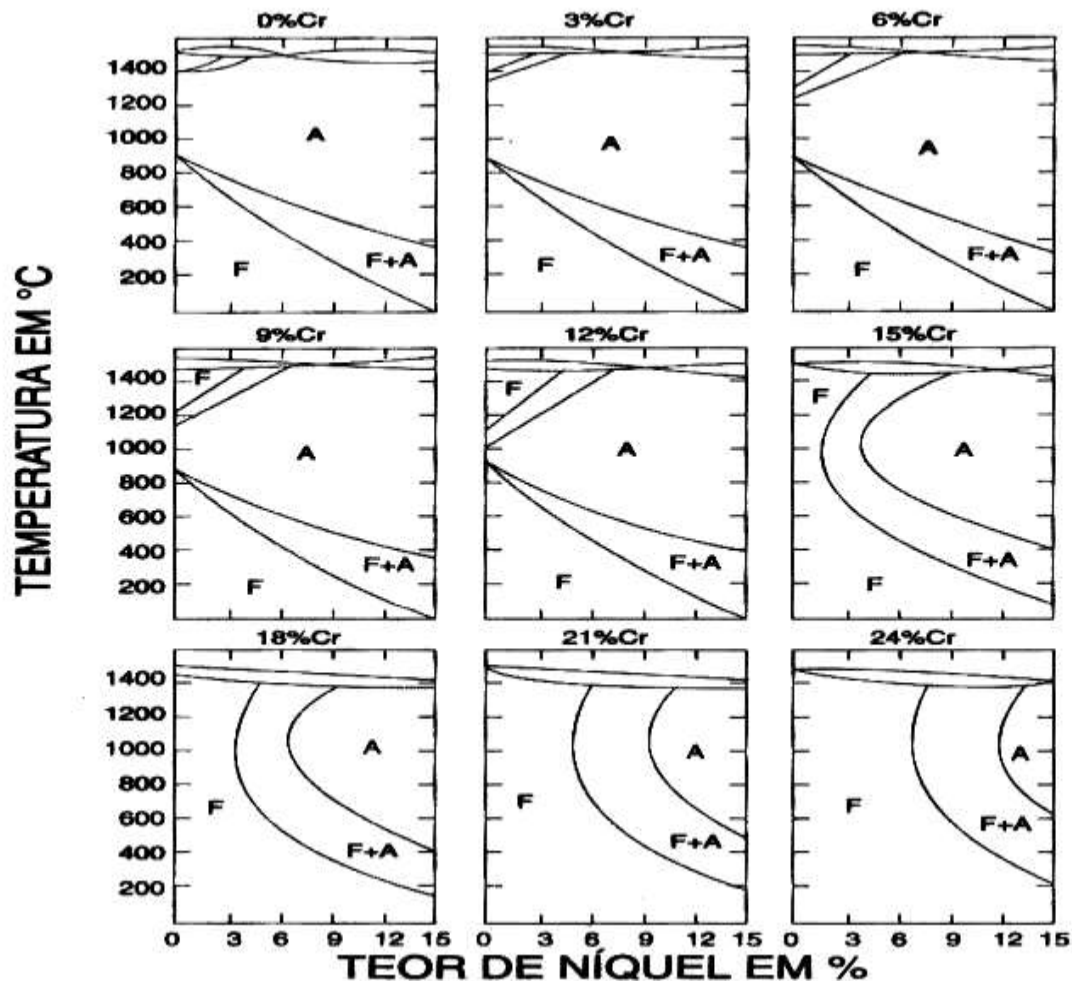


Figura 8 - Diagramas Fe-Ni-Cr para vários teores de cromo. [2]

2. Classificação dos aços inoxidáveis

A classificação mais simples e mais usada dos aços inoxidáveis é baseada na microestrutura que eles apresentam à temperatura ambiente. Nestas condições, são considerados três grupos de uso mais generalizado:

- I. Aços inoxidáveis martensíticos (temperáveis);
- II. Aços inoxidáveis ferríticos (não temperáveis);
- III. Aços inoxidáveis austeníticos (não temperáveis).

Os aços do grupo I e II são essencialmente ligas de ferro e cromo, sendo que os do grupo III compreendem ligas de ferro-cromo-níquel. O carbono desempenha papel importante para localizar um aço de alto cromo na classe martensítica ou ferrítica, por exemplo, um aço com 16% de cromo pode pertencer tanto ao grupo martensítico como ao ferrítico, dependendo do teor de carbono.

Contudo, outros aços resistentes à corrosão, com características importantes, vêm sendo empregados em condições especiais:

Aços inoxidáveis duplex e super-duplex;
Aços inoxidáveis superausteníticos;
Aços inoxidáveis superferrítico EBI;
Aços inoxidáveis endurecidos por precipitação;
Aços supermartensíticos.

2.1. Aços inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são aços muito usados nas indústrias químicas e petroquímicas, na geração de energia, nas indústrias aeronáutica e aeroespacial, além da cutelaria e ferramentaria. Sua elevada temperabilidade permite que estes sejam temperados ao ar, porém é necessário um tratamento de revenimento posterior para produzir uma boa combinação entre as propriedades de resistência, tenacidade e ductilidade. Estes aços caracterizam-se por serem aços-cromo, contendo Cr entre 11,5% e 18,0%. Dentro desse grupo podem ser ainda consideradas três classes:

- **Baixo carbono, também chamado tipo “turbina”;**
- **Médio carbono, também chamado tipo “cutelaria”;**
- **Alto carbono, também chamado tipo “resistente ao desgaste”.**

Os aços estão todos incluídos na classificação AISI indicados na Tabela 1, e as características mais importantes desses aços são as seguintes:

- São ferromagnéticos;
- Podem ser facilmente trabalhados, tanto a quente como a frio, sobretudo, quando o teor de carbono for baixo;
- Apresentam boa resistência à corrosão quando expostos ao tempo, à ação da água e de certas substâncias químicas. À medida que aumenta o teor de carbono, fica prejudicada a resistência à corrosão, o que, entretanto, é compensado pelo maior teor de cromo;
- O níquel melhora a sua resistência à corrosão. O melhor aço inoxidável martensítico, sob o ponto de vista de resistência à corrosão, é o 431, devido ao baixo carbono, alto cromo e presença de níquel;
- A têmpera também melhora a resistência à corrosão, pois contribui para evitar a possibilidade de precipitação de carbonetos de cromo.

Tabela 1 – Composição química dos principais aços inoxidáveis martensíticos.

AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)								
AISI	C Máx.	Mn Máx.	Si Máx.	P Máx.	S Máx.	Cr	Ni	Outros Elementos
403	0,15	1	0,5	0,04	0,03	11,5 - 13,0	0,60 máx.	—
410	0,15	1	1	0,04	0,03	11,5 - 13,5	0,75 máx.	—
414	0,15	1	1	0,04	0,03	11,5 - 13,5	1,25- 2,50	—
416	0,15	1,25	1	0,06	0,15 mín.	12,0 - 14,0	—	Mo 0,60 máx.
416Se	0,15	1,25	1	0,06	0,06	12,0 - 14,0	—	Se 0,15 mín.
420	0,15 mín.	1	1	0,04	0,03	12,0 - 14,0	—	—
420F	0,15 mín.	1,25	1,25	0,06	0,15 mín.	12,0 - 14,0	—	Mo 0,60 máx.
420FeSe	0,3 - 0,4	1,25	1	0,06	0,06	12,0 - 14,0	—	Se 0,15 mín.
431	0,2	1	1	0,04	0, 03	15,0 - 17,0	1,25- 2,50	—
440 ^a	0,6 - 0,75	1	1	0,04	0,03	16,0 - 18,0	—	Mo 0,75 máx.
440B	0,75- 0,95	1	1	0,04	0,03	16,0 - 18,0	—	Mo 0,75 máx.
440C	0,95- 1,20	1	1	0,04	0,03	16,0 - 18,0	—	Mo 0,75 máx.
440F	0,95- 1,20	1,25	1	0,04	0,10 - 0,35	16,0 - 18,0	0,08	Mo 0,75 máx.
440FSe	0,95- 1,20	1,25	1	0,04	0,03	16,0 - 18,0	—	Se 0,15 mín.
501	0,10 min.	1	1	0,04	0,03	4,0 - 6,0	—	Mo 0,40 - 0,65
502	0,1	1	1	0,04	0,03	4,0 - 6,0	—	Mo 0,40 - 0,65

2.1.1. Aspecto da microestrutura do aço inoxidável martensítico (figura 9).

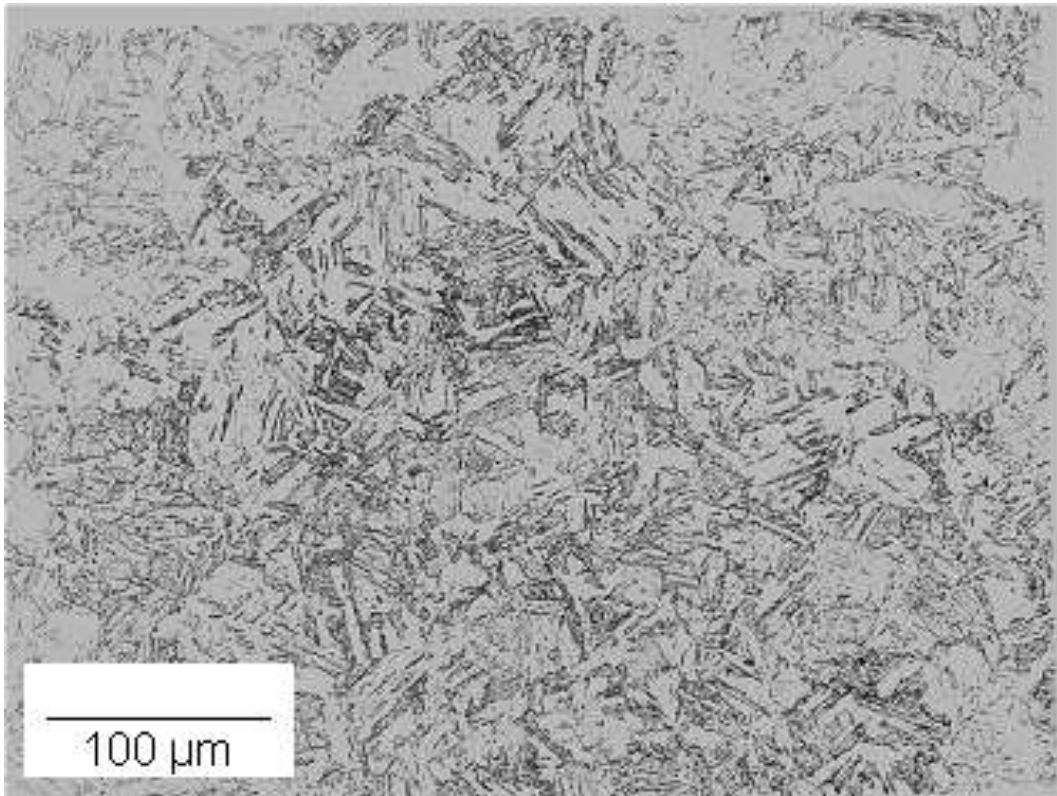


Figura 9 – Fotografia de uma microestrutura martensítica. [3]

2.1.2. Propriedades e aplicações dos aços inoxidáveis martensíticos

Em função da sua composição química, as características desses aços, conforme tabela 2, e as aplicações mais comuns são as seguintes:

-Tipos 403 e 410: pelo seu baixo carbono são fáceis de conformar a frio no estado recozido; são empregados em lâminas forjadas e usinadas, turbinas e compressores, tesouras, canos de fuzil, componentes de micrômetros e instrumentos de medida e componentes para a indústria petroquímica;

-Tipo 420: pela alta dureza e razoável tenacidade que adquirem após adequado tratamento térmico, são empregados em cutelaria, instrumentos cirúrgicos, eixos de bomba, válvulas, peças de motores a jato, mancais de esfera, parafusos, buchas, etc.;

- Tipos 414 e 431: pela elevada dureza e resistência mecânica, são empregados em molas, parafusos, porcas, peças para bombas, peças para aviões, eixos de hélices marítimas, peças para fornos, componentes para a indústria petroquímica, etc. O tipo 431 é o de melhor resistência à corrosão entre os aços inoxidáveis martensíticos;

-Tipos 416, 416SE e 420F: por serem de fácil usinagem, são empregados em parafusos, porcas, hastes de válvulas, lâminas de turbina, cutelaria etc.;

-Tipos 440A, 440B e 440C: devido ao alto teor de carbono, possuem alta resistência ao desgaste; por isso são empregados em instrumentos cirúrgicos e odontológicos, mancais de esfera, válvulas, bocais e outras aplicações em que sejam exigidas altas dureza e resistência ao desgaste.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos.

AISI	Limite de resistência [MPa]	Limite de escoamento [MPa]	Alongamento em 2" [%]	Dureza Rockwell
403	483	310	25	B80
410	483	310	25	B80
414	827	724	15	B98
416	517	276	30	B82
416Sc	517	276	30	B82
420	655	345	25	B82
420F	655	379	22	220 (Brinell)
422	1000	862	18	320 (Brinell)
431	862	655	20	C24
440A	724	414	20	B95
440B	738	427	18	B96
440C	758	448	14	B97

2.1.3. Tratamentos térmicos dos aços inoxidáveis martensíticos

A Tabela 3 apresenta as temperaturas de recozimento pleno e de recozimento isotérmico que são aplicados nesses aços, para obtenção da estrutura que permita a conformação mecânica a frio e eliminar total ou parcialmente as suas tensões internas.

Tabela 3 – Temperaturas de recozimento.

Tipo AISI	Recozimento pleno				Recozimento Isotérmico	
	Temperatura [°C]	Tempo [h]	Resfriamento	Dureza Brinell	Procedimento	Dureza Rockwell
403, 410 baixo C	840/870	1 a 3	Lento *	135/160	Aquecimento a 830/885°C. Manutenção a 705°C/ 6 h.	B85
416	840/870	1 a 3	Lento *	-	Idem	B85
416, 416 Se baixo C	-	-	-	-	Aquecimento a 830/885°C. Manutenção a 720°C/ 2 h.	B85
420 (médio C)	840/970	1 a 2	Lento *	170/200	Aquecimento a 630/875°C. Manutenção a 705°C/ 2 h.	B95
414, 431 (médio C e Ni)	Tratamentos geralmente não empregados					
440 A	890/910		Lento *	205/230	Aquecimento a 840/900°C. Manutenção a 690°C durante 4 horas.	B98
440 B	Idem.	Idem.	Idem.	215/240	Idem.	C20
440 C	Idem.	Idem.	Idem.	230/255	Idem.	C25
* A velocidade entre 15 a 25°C/h até 590°C						

A tabela 4 indica as temperaturas recomendadas para têmpera e revenido desses aços, e a tabela 5 as propriedades mecânicas médias resultantes.

Tabela 4 – Temperaturas de têmpera e revenido.

Tipo AISI	Têmpera			Revenido		
	Temperatura [°C]	Tempo [min]	Meio de resfriamento	Temperatura [°C]	Tempo [h]	Dureza Brinell
403	925/1000	15 a 30	Óleo	225/375	1 a 3	360/380
410	925/1000	15 a 30	Óleo	225/375	1 a 3	360/380
414	975/1050	15 a 30	Óleo ou ar	225/400	1 a 3	370/400
416	925/1000	15 a 30	Óleo	225/375	1 a 3	360/380
431	975/1075	15 a 30	Ar, óleo ou água	225/400	1 a 3	370/400
420	975/1050	15 a 30	Ar, óleo quente	150/375	1 a 2	470/530
440 ^a	1000/1075	15 a 30	Idem	150/375	1 a 2	500/560
440B	1000/1075	15 a 30	Idem	150/375	1 a 2	520/590
440C	1000/1075	15 a 30	Idem	100/375	1 a 2	540/620

A esse respeito podem ser feitos os seguintes comentários:

- Todos os aços inoxidáveis martensíticos são temperados e devido à alta temperabilidade conferida pelo alto teor de cromo podem, geralmente, ser esfriados ao ar; alguns são esfriados em óleo ou em água (carbono mais baixo);
- Após a têmpera, aplica-se um revenido a baixa temperatura - geralmente entre 150°C e 400°C, que constitui mais um alívio de tensões, pois não afetam de modo significativo as propriedades mecânicas, além de pouco favorecer a possível precipitação de carbonetos;
- O revenido propriamente dito aplica-se aos aços de carbono mais baixo e é realizado entre 550°C e 750°C, de 1 a 4 horas, dependendo das alterações desejadas nas propriedades mecânicas; deve-se procurar evitar a faixa entre 480°C e 600°C, pois do contrário, tanto a tenacidade quanto a resistência à corrosão são afetadas;
- Para completa recuperação das propriedades no estado recozido, faz-se recozimento na de temperatura de 725°C a 915°C.

Tabela 5 - Propriedades mecânicas médias após tratamento térmico.

Tipo AISI	Propriedades mecânicas médias após tratamento térmico						
	Limite resistência à tração		Limite de escoamento		Alongamento	Resistência ao choque	
	[kgf/mm ²]	[MPa]	[kgf/mm ²]	[MPa]		[%]	[kgfm]
403	130	1280	98	960	15	2,8/6,2	27,5/60,8
410	130	1280	98	960	15	2,8/6,2	27,5/60,8
414	137	1340	102	1000	15	4,1/8,3	40,2/81,4
416	130	1280	98	960	12	2,8/6,2	27,5/60,8
431	137	1340	102	1000	17	4,1/8,3	40,2/81,4
420	175	1720	158	1550	8	1,1/2,1	10,8/20,6
440A	189	1850	182	1790	5	0,4/0,8	3,9/8,85
440B	196	1920	189	1850	3	0,3/0,7	2,9/6,9
440C	200	1960	193	1890	2	0,3/0,7	2,9/6,9

A Figura 10 mostra o efeito do revenido sobre a resistência ao ataque em solução normal de ácido nítrico de aço inoxidável martensítico tipo “cutelaria”. O gráfico mostra como a perda em peso pelo ataque por parte de ácido nítrico diluído aumenta em vários aços temperados em temperaturas diferentes quando são revenidos a diferentes temperaturas durante uma hora. A melhora gradual da resistência à corrosão em função da temperatura de têmpera é evidente. O estudo foi realizado em aço com 17,4% de cromo e 0,77% de carbono. A explicação aparente do fenômeno é a seguinte: a martensita, sendo uma solução grandemente supersaturada de carbono, sofre uma precipitação de carbonetos, quando o aço é reaquecido após a têmpera; esses carbonetos são muito rico em cromo. O aço, que exige que todo o cromo fique em solução, perderá, em conseqüência, resistência à corrosão. O revenido deverá, pois, ser aplicado com rigoroso controle.

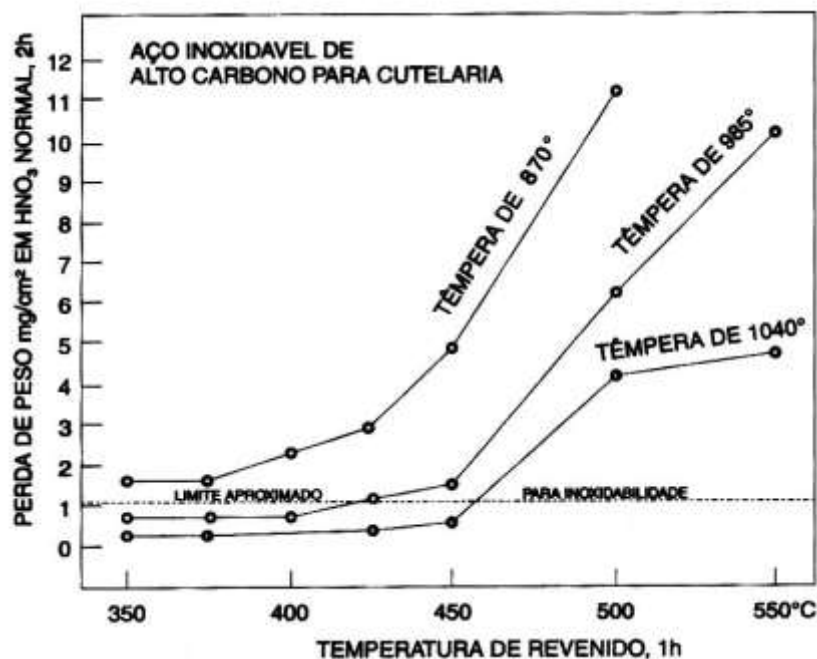


Figura 10 - Efeito do revenido sobre a resistência ao ataque de ácido nítrico. [2]

O gráfico da Figura 10 mostra, em resumo, dois fatos importantes:

- Maiores temperaturas de têmpera melhoram a resistência à corrosão do aço;
- À medida que aumenta a temperatura de revenido, a resistência à corrosão diminui, devido à mencionada precipitação de carbonetos ricos em cromo na martensita.

O fenômeno denominado “fragilidade pelo hidrogênio”, pode ocorrer nesses aços quando a sua dureza e o seu teor carbono são elevados. Essa fragilidade pode ser adquirida durante o processo de fusão do aço ou soldagem, ou durante o seu tratamento térmico devido à atmosfera usada, ou durante tratamentos químicos ou eletroquímicos como decapagem e eletrodeposição, eventualmente empregados nesses aços. A prevenção é a melhor maneira de eliminar esse inconveniente. Este fenômeno pode também ser atenuado por um aquecimento do aço, sob essa condição de fragilidade, a uma temperatura de entre 100 e 400°C.

Além do níquel, outras adições que podem ser feitas nesses aços ao cromo são as seguintes:

- titânio: diminui a tendência ao crescimento dos grãos e aumenta a soldabilidade; no mesmo sentido, atua o nióbio;
- molibdênio: entre 1 a 2%, aumentam sensivelmente a resistência à ação de ácidos diluídos, ácidos orgânicos etc.
- alumínio: aparentemente diminui o crescimento de grão a altas temperaturas.

2.1.4. Aços inoxidáveis martensíticos especiais

2.1.4.1. Aço Inoxidável Martensítico Macio CA6NM.

A baixa soldabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos, sua sensibilidade a trincas a frio e baixa tenacidade das uniões soldadas levaram ao desenvolvimento de aços inoxidáveis martensíticos macios com baixo teor de carbono na década de 60.

Os aços inoxidáveis martensíticos macios contém entre 12-13% de cromo, 2-5% de níquel, 0,5-2,0% de molibdênio e menos que 0,06% de carbono, classificados segundo a ASTM (American Society for Testing and Materials) como A743 grau CA6NM, têm sido utilizados na construção de turbinas hidráulicas e a gás, indústrias petroquímicas, corpos de válvulas, cones e discos de compressores e uma variedade de elementos estruturais de aviões e motores. Sabe-se que estes aços apresentam boas performances em aplicações onde resistência à corrosão e erosão por cavitação é requerida.

A dificuldade associada à fundição de turbinas hidráulicas em uma peça única levou ao desenvolvimento de peças soldadas, como é o caso das pás que são soldadas no rotor.

Os metais de adição utilizados na soldagem apresentam composição química similar ao do material base, sendo que o procedimento de soldagem prevê um pré-aquecimento a 150°C da estrutura e temperatura interpasse de 180°C para minimizar os problemas gerados pela solubilização de hidrogênio.

Um tratamento térmico pós-soldagem, TTPS, de revenimento é realizado com temperaturas na faixa de 600°C. Este tratamento térmico apresenta sérias complicações quando aplicado na reparação da peça em campo quer seja após o reparo por soldagem de áreas erodidas por cavitação, ou devido à formação de trincas.

A peça não pode ser retirada para ser realizado tratamento térmico por horas a 600°C, porém o pré-aquecimento a 150°C pode ser realizado com algumas dificuldades. Destaca-se ainda a dificuldade de remoção de grandes componentes exigindo procedimentos de soldagem adequados a fim de minimizar a introdução de tensões residuais sobre estes.

2.1.4.2 Aços Inoxidáveis Supermartensíticos.

Durante os últimos dez anos a indústria petrolífera e de produção de gás tem encorajado os produtores de aço a desenvolver um liga resistente à corrosão e economicamente viável para aplicações em oleodutos *onshore* e *offshore*. Este material deve apresentar [1, 2]:

1. resistência à corrosão a diferentes substâncias encontradas na água durante a exploração do petróleo como CO₂, Cl⁻ e H₂S.
2. tensão de escoamentos elevada (cerca de 550 MPa) de maneira a permitir o uso de tubulações de pouca espessura minimizando peso e custos.
3. boa resistência ao impacto no caso de uma eventual emergência como no fechamento de uma válvula.

4. capacidade de ser facilmente soldado sem a necessidade de execução de tratamento térmico posterior ou, se necessário, de pouca duração.

Uma comparação dos custos de materiais tipicamente utilizados pelos fabricantes de tubulações é apresentada na Tabela 6. Embora com menor preço, o uso de aços carbono para o transporte de meios corrosivos não pode ser considerado financeiramente como uma boa escolha, haja vista os custos envolvidos na proteção contra a corrosão, inspeção e substituição periódica das partes corroídas. Os aços inoxidáveis, por outro lado, apresentam maior valor devido às maiores concentrações de cromo e níquel os quais garantem a maior resistência à corrosão evitando assim a necessidade de intervenções tornando estes como materiais de uso crescente em tubulações de gás e petróleo.

Tabela 6. Comparação de preços em libras por tonelada de ligas utilizadas em tubulações.

Composição em %.	C	Cr	Ni	Mo	Preço
Aço carbono	0,26	0	0	0	1000
Aço inoxidável Duplex 2205	≤ 0,03	22	5	3	4300
Aço inoxidável Supermartensítico	~ 0,01	12	6	2,5	3200

Dentre os diferentes tipos de aços inoxidáveis, os com estrutura mista de ferrita e austenita (duplex) atendem grande parte das necessidades estruturais, no entanto, seus elevados teores de cromo e níquel comprometem seu uso sob ponto de vista econômico.

Por outro lado, os aços inoxidáveis martensíticos como AISI 410 e 420, mais baratos em relação ao duplex, possuem elevada tensão de escoamento porém apresentam deficiências com relação à resistência à corrosão, tenacidade e soldabilidade. Tais propriedades podem ser melhoradas por meio da adição de teores adequados de níquel e molibdênio e pela redução do percentual de carbono sendo esta última modificação a base na conceituação dos aços inoxidáveis supermartensíticos.

Comparado com seus antecessores, os aços inoxidáveis supermartensíticos tem superior resistência à corrosão generalizada e localizada bem como à corrosão sob tensão induzida pelo enxofre à temperatura ambiente. Além do mais, possui maiores tensões de escoamento e de ruptura comparada aos aços duplex e são aproximadamente 25% mais baratos. Esta combinação de fatores, extremamente atrativa, confere a estes aços a expectativa de crescimento no mercado nos mais variados segmentos dentre os quais no uso de turbinas hidráulicas.

A Tabela 7 apresenta algumas composições desenvolvidas para garantir os critérios de preço e resistência à corrosão sendo este último requisito melhor alcançado quanto maior a quantidade de elementos de liga presentes (*i.e.* 12 Cr 6.5 Ni 2.5 Mo p%).

Tabela 7 - Composições de aços inoxidáveis supermartensíticos, CLI-FAFER [3]

Liga	C	N	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti
11Cr 2.5Ni	0.011	0.006	0.10	1.77	10.6	2.4	0.06	0.48	0.006
12Cr 4.5Ni 1.5Mo	0.017	0.011	0.20	1.77	11.7	4.9	1.39	0.51	0.007
12Cr 6.5Ni 2.5Mo	0.018	0.011	0.09	1.72	12.6	6.5	2.32	0.49	0.008

Constituição dos aço inoxidáveis supermartensíticos.

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são ligas essencialmente baseadas nas ligas ferrosas contendo cromo, níquel e molibdênio. Seu nome é baseado na sua microestrutura martensítica obtida após resfriamento até a temperatura ambiente. Para entender a metalurgia desta família de aços, inicialmente faz-se necessário o conhecimento dos efeitos dos elementos de liga na estabilidade das fases bem como suas propriedades.

Cromo: O cromo é um elemento estabilizador da ferrita e apresenta a propriedade de se auto proteger devido à formação de filme de óxido passivante e devido a esta característica contribui na resistência à corrosão de outros metais quando ligado a estes. Os aços inoxidáveis apresentam sua resistência à corrosão em função da formação de um filme fino e aderente de óxido gerado na superfície da liga resultante de um percentual mínimo de 10,5% deste elemento. A composição exata de tal óxido é de difícil determinação, porém, é certo que contém proporções variadas de cromo nos estados de oxidação III, IV e VI [4]. Paradoxalmente, tal filme óxido é resultado da corrosão acelerada desenvolvida na superfície do aço. Uma vez formado o mesmo atua como uma barreira entre o metal e o meio corrosivo reduzindo drasticamente a taxa de corrosão. O aço é considerado então no estado passivado [5, 6]

A Figura 11 ilustra parte do diagrama Fe-Cr de acordo com Bungardt [7] . Por analogia com o ferro e os aços comuns, a estrutura cúbica de corpo centrado formada a partir do estado líquido é conhecida como ferrita α enquanto que a ferrita formada resultante da transformação da austenita durante o resfriamento é chamada de ferrita δ . Tais tipos de ferrita apresentam diferentes microestruturas. A ferrita δ além de reter aspectos da estrutura de solidificação, na maioria das vezes possui morfologia grosseira quando comparada com a ferrita α .

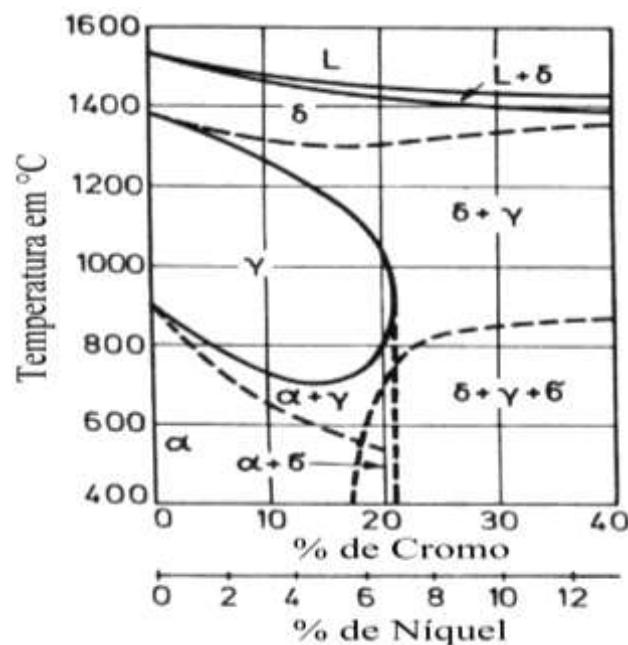


Figura 11- Diagrama Fe- Cr com 0.01 p% C revelando as fase existentes. Líquida, austenita e ferritas (γ e δ).

Os aços inoxidáveis Fe-Cr de baixo carbono podem apresentar microestruturas ferrítica, martensítica ou ainda semi-ferrítica dependendo da composição:

- Quando o teor de cromo for inferior a 12 %p, é possível obter-se a estrutura martensítica desde que o aço apresente estrutura totalmente austenítica à temperatura elevada. Tais aços se solidificam como ferrita α e são completamente transformados em austenita (γ às temperaturas elevadas seguido de resfriamento relativamente rápido a fim de formarem a estrutura martensítica como produto de transformação fora do equilíbrio.
- Um teor de cromo maior que aproximadamente 14 %p, gera uma estrutura completamente ferrítica independentemente da faixa de temperatura no estado sólido o que impede que o aço seja endurecido por têmpera.
- Entre os campos austenítico e ferrítico há uma estreita faixa de composição a qual define as ligas semi-ferríticas, formadas pelas fases de ferrita α a qual permanece até a temperatura ambiente e austenita que após o resfriamento dará origem à martensita.

Considerando-se um mínimo de 10.5 %p de cromo para obter passividade e que o cromo acima de 12 %p, produz estrutura semi-ferríticas, aços inoxidáveis martensíticos devem possuir teores de cromo na faixa de 10.5 a 12 %p. Nesta concentração, tem-se alta temperabilidade a ponto de tornar o aço endurecível ao ar.

Molibdênio: Adições de molibdênio reduzem a taxa de corrosão generalizada, aumentam a resistência à corrosão localizada até mesmo a temperaturas elevadas e diminuem a susceptibilidade à corrosão sob tensão [7,11]. Entretanto o molibdênio é um forte estabilizador da ferrita e, portanto, suas adições devem ser balanceadas com elementos austenizantes como carbono, nitrogênio ou níquel.

Dependendo da corrosividade do meio, os teores deste elemento podem variar de 0-3 %p.

Carbono e nitrogênio: Nas ligas Fe-Cr quando da presença do molibdênio faz-se necessário expandir o campo austenítico de forma a obter a estrutura completamente martensítica. Com relação a esta necessidade, o carbono e o nitrogênio são fortes estabilizadores da austenita. Entretanto nos aços inoxidáveis supermartensíticos, ambos, carbono e nitrogênio devem ser mantidos com teores o mais baixo possível, ou seja, próximo a 0.01 %p. Isto devido à dureza da martensita aumentar fortemente com o teor de carbono e, portanto, eleva a probabilidade de corrosão sob tensão e trincas a frio induzidas por hidrogênio.

Por outro lado, carbono e nitrogênio na presença de 11-13 %p de cromo por vir a formar diferentes tipos de precipitados como $M_{23}C_6$ e M_2X os quais diminuem a efetividade das concentrações de cromo e molibdênio em solução sólida e, portanto, a resistência à corrosão [9,10,11].

Níquel: Devido à necessidade de se manter os teores de carbono e nitrogênio o mais baixo possível, a estabilização da austenita pode ser obtida por meio do uso de solutos substitucionais. Neste aspecto, o níquel (Figura 12) é o elemento que possui o maior efeito aliado ainda à capacidade de melhorar a tenacidade do aço.

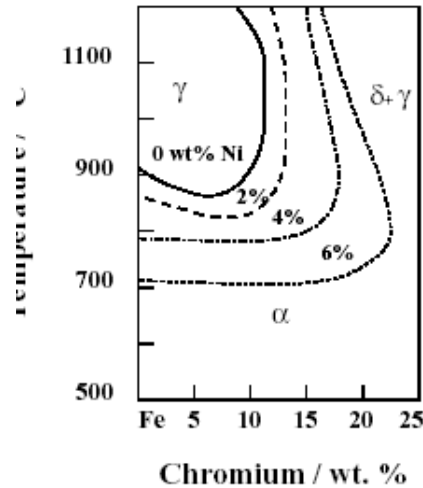


Figura 12 – Influência do níquel no campo austenítico do sistema Fe-Cr [1].

Proporção de fases no sistema com 0,01 C%p Fe-Cr-Ni-Mo: Com base em observações microestruturais, Kondo *et al.*, desenvolveram o diagrama representando na Figura 13 o qual indica as regiões de contorno das fases martensítica, de ferrita e de austenita para uma liga com 0,01 %p C-Fe-Cr-Ni-Mo. O mesmo revela que à medida que a concentração de Mo é aumentada de 0 a 2 %p, a área correspondente à estrutura totalmente martensítica sofre significativa redução. De acordo com este diagrama, um aço 13Cr, 2Mo %p, deve possuir uma concentração na faixa de 4 a 8 %p de níquel de forma a apresentar estrutura constituída de martensita. Acima de 8%p de níquel constata a presença de austenita retida na estrutura haja vista a redução da temperatura de início de formação da martensita (M_s equação 1.1) abaixo da temperatura ambiente ou seja a austenita passa sofrer transformação martensítica apenas em condições criogênicas.

$$M_s(^{\circ}C) = 540 - 497C - 6.3Mn - 36.3Ni - 10.8Cr - 46.6Mo \%p \quad (1.1)$$

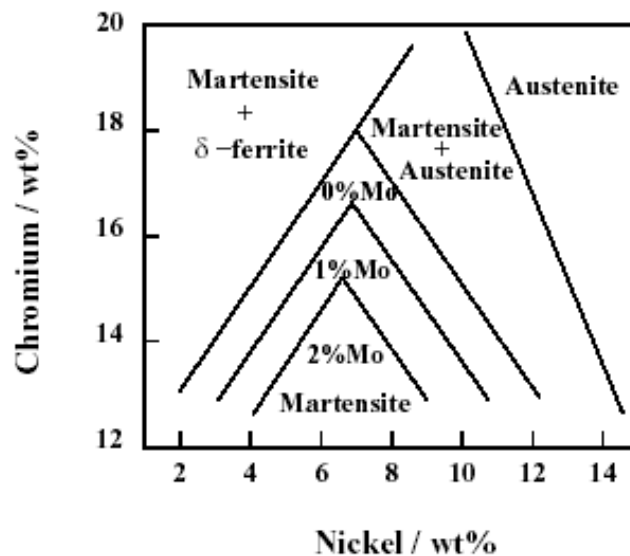


Figura 13 - Diagrama ilustrando a distribuição das fases de martensita, austenita e ferrita para uma liga 0,01C % em função dos teores de Cr, Ni e Mo após resfriamento ao ar partir de 1050°C.

Outros elementos: Outros elementos são adicionados aos aços inoxidáveis supermartensíticos de forma a facilitar o processamento bem como modificar certas propriedades de acordo com as necessidades. Tais efeitos são apresentados a seguir:

Elementos estabilizadores de austenita.

Manganês: é adicionado em concentrações até 2 %p a fim de reduzir a necessidade de adição de níquel (mais caro). Também usado com desoxidante

Cobre: presume-se que este elemento aumente a resistência à corrosão em meios contendo CO₂ e CO₂/H₂S. No entanto há divergências por parte de alguns autores [8, 11]. O cobre aumenta a tensão de escoamento, porém reduz a tenacidade em concentrações superiores a 1-2%p [11, 13, 14].

Elementos estabilizadores de ferrita.

Silício: é um forte estabilizador da ferrita e essencial como desoxidante durante a produção do aço. Entretanto, a fim de manter a estrutura completamente austenítica às temperaturas elevadas, sua concentração é mantida abaixo de 0,7%p [12].

Titânio: Por ser um forte formador de carbonitretos, Ti(C,N), o titânio apresenta um efeito comparável à redução dos teores de carbono e nitrogênio. O mesmo atua na formação de carbonitretos de cromo, molibdênio ou vanádio como o M₂X e o MX os quais resultam na redução da resistência à corrosão e ocasionam ainda no endurecimento secundário durante o revenimento[9]. O teor mínimo de titânio necessário para prevenir estes efeitos, baseado na estequiometria do composto Ti(C,N), é de quatro vezes o somatório dos teores de carbono e nitrogênio. No entanto adições excessivas conduzem na precipitação do composto intermetálico. TiNi ao invés do Ti(C,N) [9, 12]. O titânio é também efetivo como refinador do grão na zona termicamente afetada da solda devido ao efeito *pinning* dos precipitados estáveis de TiN. Impurezas como enxofre e fósforo, são em geral mantidos os mais baixos, quanto possível, tipicamente abaixo de 50 e 200 ppm respectivamente, de forma a manter a capacidade de trabalho a quente e reduzir a susceptibilidade de corrosão sob tensão [12].

Fases presentes e propriedades mecânicas.

a) Martensita

Martensita é a fase predominantemente desejável nos aços inoxidáveis martensíticos. Sua presença é consequência da transformação da austenita durante o resfriamento até a temperatura ambiente. O carbono, o qual se encontrava em solução sólida nos interstícios octaédricos da fase austenítica, permanece preso na estrutura da martensita a qual apresenta um número três vezes superior de interstícios, distribuídos em três sub-grupos. Caso o carbono se posicione em um destes sub-grupos, a martensita adquire a estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado. A transformação martensítica dos aços inoxidáveis martensíticos é *atérmica*, ou seja, a quantidade de martensita formada depende somente do super resfriamento abaixo da temperatura *M_s* e não do tempo e da temperatura. Este comportamento pode ser expresso na equação de Koistinen and Marburger [15]:

$$V_m = \exp(-0.011 \times (M_s - T_q)) \quad .2)$$

Aonde, *V_m* é a fração de martensita e *T_q* é a temperatura de resfriamento abaixo de *M_s*.

O deslocamento associado com a formação da martensita é uma deformação nos planos invariantes na qual o cisalhamento é acompanhado de variação de volume perpendicular aos planos invariantes (*abc plane*)

The displacement associated with martensite formation is an invariant-plane strain, in which the shear is accompanied by a volume change normal to the invariant plane (habit plane).

A deformação de cisalhamento é da ordem de 0,22 e a deformação dilatacional é 0.03 [16]. Tais deformações são consideradas elevadas e induzem a martensita a adotar uma morfologia na forma de placas finas de forma a melhor acomodar as deformações. Em ligas contendo menos que 0.6%p C, a martensita apresenta-se na forma de ripas as quais são alinhadas paralelamente umas em relação às outras. tais ripas são alinhadas em grupos estruturais denominados (Figura 14) [17]. A microestrutura de tais ripas é em geral muito fina e de difícil resolução via microscopia óptica sendo apenas revelada com o uso do microscópio eletrônico.

Dureza e tenacidade da martensita: A estrutura tetragonal, como mostra a figura 14, decorrente do aprisionamento do carbono, dificulta a movimentação das discordâncias o que vem a justificar a maior dureza da martensita em relação à austenita. A dureza da martensita é aumentada drasticamente com o conteúdo de carbono (Tabela 8.), porém com 0.01 %p C os aços inoxidáveis supermartensíticos são considerados macios.

Com relação ao nitrogênio, a influência deste na dureza da martensita é cerca de 2.5 vezes inferior se comparada ao efeito produzido pelo carbono [18].

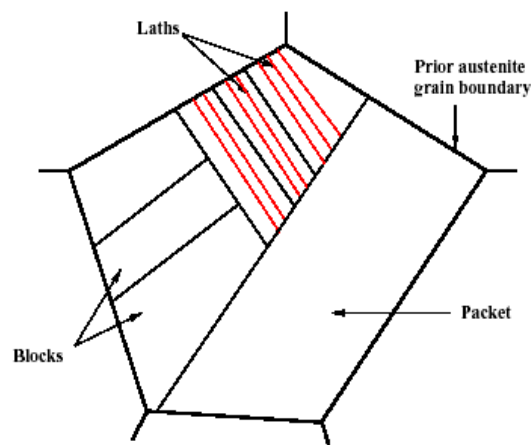


Figura 14 – Ilustração da morfologia da martensita em ripas.

Tabela 8 - Efeito do % de carbono na dureza de um aço 12 Cr 0.25 N 0.02 N (%p).

Conteúdo Carbono % peso	0.068	0.133	0.206	0.450	0.600
Dureza H_v 10Kg.	364	462	480	80	620

Aços inoxidáveis supermartensíticos de alta liga possuem baixas temperaturas M_s (aproximadamente 200 °C) e conseqüentemente pouco ou nenhum auto-revenimento da martensita ocorre durante o resfriamento até a temperatura ambiente. Na prática, o revenido de tais aços é realizado às temperaturas pouco acima de A_{c1} de maneira a aliviar as tensões da martensita e ainda desenvolver a precipitação de certos carbonitretos [19]. Devido a pouca quantidade de carbono e nitrogênio, a precipitação é limitada e com isto a perda da resistência à corrosão provocada pelo revenido é considerada mínima.

Todos os metais com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, nos quais se incluem os aços inoxidáveis supermartensíticos, apresentam notadamente uma dependência da temperatura

em relação à sua tenacidade como mostrado na figura 15. Às temperaturas elevadas a fratura ocorre normalmente de maneira dúctil enquanto que a fratura por clivagem é o modo dominante às baixas temperaturas. O baixo teor de carbono dos aços supermartensíticos aliado à realização de tratamento de revenido adequado, asseguram a redução da temperatura de transição dúctil-frágil de maneira que a atingir valores satisfatórios de tenacidade mesmo às baixas temperaturas.

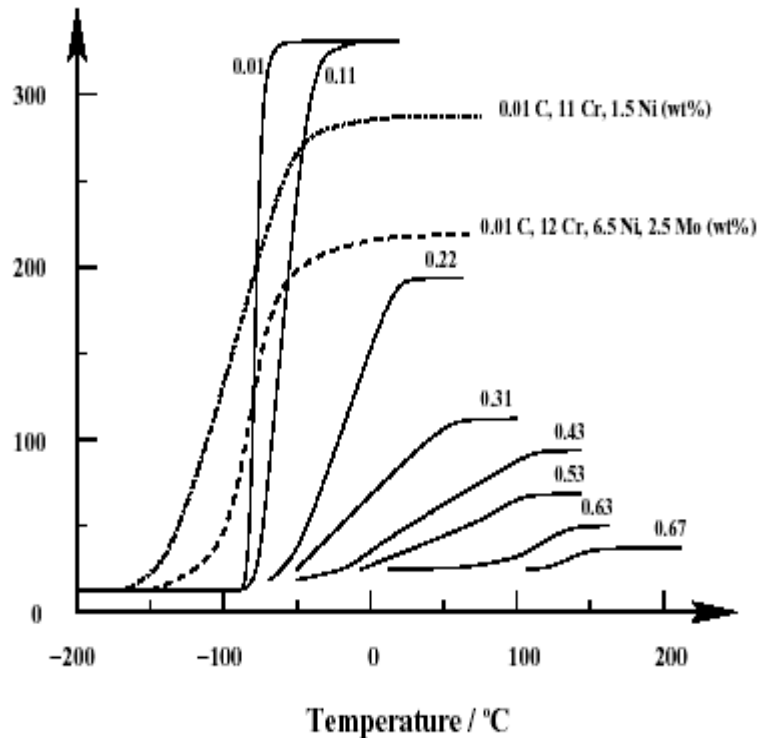


Figura 15 – Influência do teor de carbono na resistência ao impacto Charpy em função da temperatura para diferentes aços e comparação com os supermartensíticos [20, 21].

b) Austenita retida

A austenita (estrutura CFC - cúbica de face centrada) está presente nos aços inoxidáveis supermartensíticos como resultado de dois diferentes processos. Como mencionado anteriormente, a adição de elementos de liga diminui a temperatura M_s e conseqüentemente a transformação martensítica, proveniente do resfriamento a partir do campo austenítico, pode não ser totalmente completada. Por outro lado, a austenita pode permanecer retida na microestrutura, proveniente do tratamento intercrítico realizado pouco acima da temperatura de formação da austenita, A_c1 . Neste caso, a estabilidade da austenita transformada é dependente da duração e do tempo durante a realização do tratamento térmico. Caso a temperatura A_c1 seja, por exemplo, ultrapassada por 40 °C, somente uma pequena quantidade de austenita é formada. Visto que a transformação envolve mecanismos de difusão, a austenita é enriquecida de elementos como níquel, carbono e nitrogênio. Este enriquecimento reduz a temperatura M_s e conseqüentemente a austenita permanece estável após o resfriamento. À temperaturas onde a quantidade de austenita é maior, o enriquecimento é menor e o resfriamento até a temperatura ambiente conduz em uma completa transformação martensítica [22].

O conteúdo austenita retida à temperatura ambiente, pode ser estimado por meio do uso do parâmetro Larson-Miller (Figura 16).

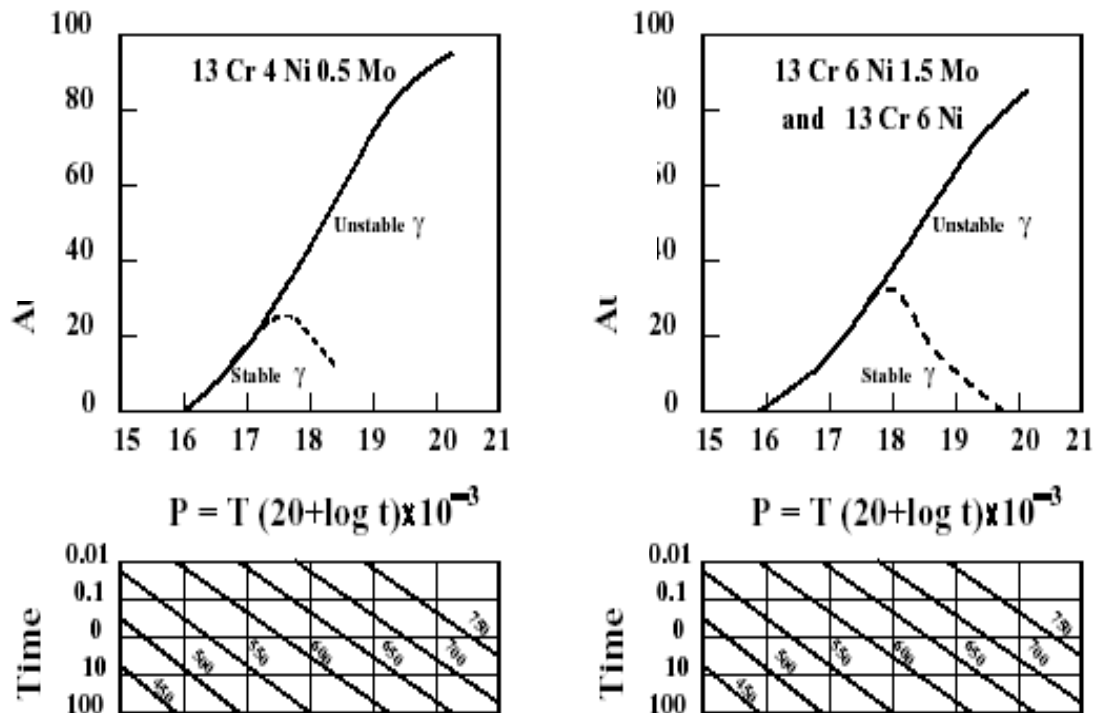


Figura 16 - Efeito das condições de revenimento na formação e estabilização da austenita para aços martensíticos de baixo carbono. Temperatura T e tempo t expressos em Kelvin e horas respectivamente.

Ensaio de reaquecimento para os aços inoxidáveis martensíticos com baixo carbono contendo níquel, revelaram que a formação da austenita começa quando o parâmetro Larson-Miller, P , excede ~ 16 ou seja, por exemplo revenido por 16 min a 550 °C ou 75 s a 660 °C. A austenita formada entre P igual 16 e 17.5 permanece estável após o resfriamento. Acima de $P \sim 18$ a formação da austenita passa a ter um comportamento cada vez mais instável transformando-se em martensita não revenida após o resfriamento. A porcentagem máxima de austenita que permanece estável após a realização de tratamento isotérmico e resfriamento à temperatura ambiente não ultrapassa em geral 30-35% [1,23,25].

Dureza e tenacidade na presença da austenita retida: A Figura 17 apresenta a dureza da microestrutura, obtida após vários tratamentos de revenimento em relação ao parâmetro P . Abaixo de aproximadamente 18, a presença da austenita reduz a dureza, porém a medida que este parâmetro é aumentado, a dureza cresce vertiginosamente em função da formação da martensita após o resfriamento.

A tenacidade é melhorada na presença da austenita estável, finamente dispersa na forma filmes na estrutura dos aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono [27, 28, 29].

Deduz-se que quando da presença da austenita retida nas proximidades de uma trinca, as deformações na ponta desta induzem a transformação martensítica absorvendo energia e conseqüentemente aumentando a tenacidade.

A expansão volumétrica associada a esta transformação tenderia ainda a promover o fechamento bem como aliviar as tensões na ponta da trinca inibindo o crescimento da mesma [30].

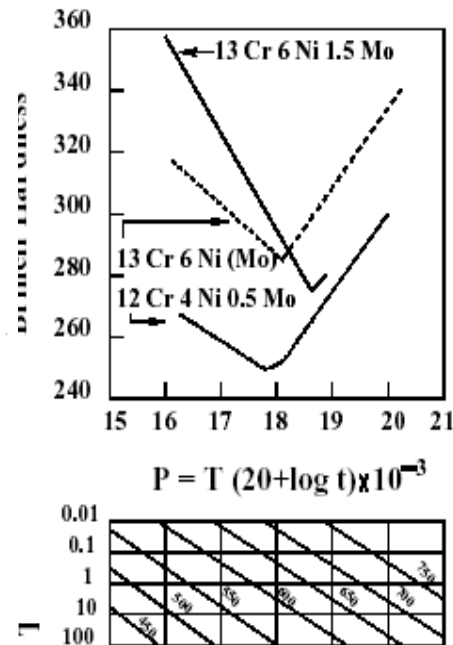


Figura 17. Efeito do revenido na dureza de aços inoxidáveis martensíticos baixo carbono [26].

Resistência à corrosão na presença de austenita retida: Nos aços inoxidáveis supermartensíticos contendo 0,02C %p, isentos de Ti, a presença de austenita retida é considerada benéfica com relação à resistência à corrosão [24]. Tal afirmação está fundamentada na dissolução de carbonitretos de cromo e molibdênio durante a formação da austenita não havendo ainda a redução destes elementos na matriz. Similarmente, aumentos na resistência à corrosão sob tensão induzida pelo enxofre foram encontrados em aços inoxidáveis supermartensíticos estabilizados com titânio contendo austenita. Acredita-se que a austenita absorva o hidrogênio diminuindo a concentração deste elemento na martensita e ainda reduz a dureza do aço [23, 24]. Conseqüentemente a austenita retida nos aços supermartensíticos não apresenta efeito prejudicial com relação à resistência à corrosão.

c) Ferrita

De maneira generalizada, a presença de ferrita δ na microestrutura dos aços inoxidáveis martensíticos é indesejável. Os efeitos da presença desta fase nas propriedades são apresentadas a seguir.

Dureza - A dureza da ferrita nos aços inoxidáveis baixo carbono semi-ferríticos e martensíticos situa-se na faixa de 150 a 200 HV. Tais valores são aproximadamente 100 –150 Vickers inferiores se comparados aos de um aço completamente martensítico e, portanto, os aços semi-ferríticos apresentam inferior tensão de escoamento [26, 32].

Resistência ao impacto - A ferrita a baixas temperaturas apresenta sensibilidade ao entalhe e apresenta fratura frágil. Nos aços inoxidáveis martensíticos quantidades de ferrita superiores a 10 % resultam em aproximadamente 50% de redução da resistência ao impacto de tais aços [11, 33].

Resistência à corrosão - Nos antigos aços 410 e 420, a ferrita é encontrada na microestrutura como resultado das variações de composições entre elementos alfa-gêneos e gama-gêneos dentro destas especificações. Ensaio de corrosão sob tensão induzida por sulfetos revelaram que a fragilização ocorre na fase martensítica ao invés da ferrítica. A redução do volume de ferrita por meio da adição de níquel nos aços 410, não acarretou no aumento da resistência frente a este tipo de corrosão. Ao invés de atuar como nucleante de trincas, a ferrita, em função da sua baixa dureza, tende a obstruir o crescimento destas promovendo a fratura de forma dúctil [34].

2.2. Aços Inoxidáveis Ferríticos

À temperatura ambiente, os aços inoxidáveis ferríticos são formados basicamente por uma matriz de ferrita (α), isto é, uma solução sólida de cromo e outros elementos de liga em ferro, com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). O carbono e o nitrogênio são elementos que estão presentes nesta fase na forma de precipitados (Carbonetos e nitretos de cromo). Pela figura 18 podemos verificar o diagrama de equilíbrio Fe-Cr (Kubaschewski, 1982).

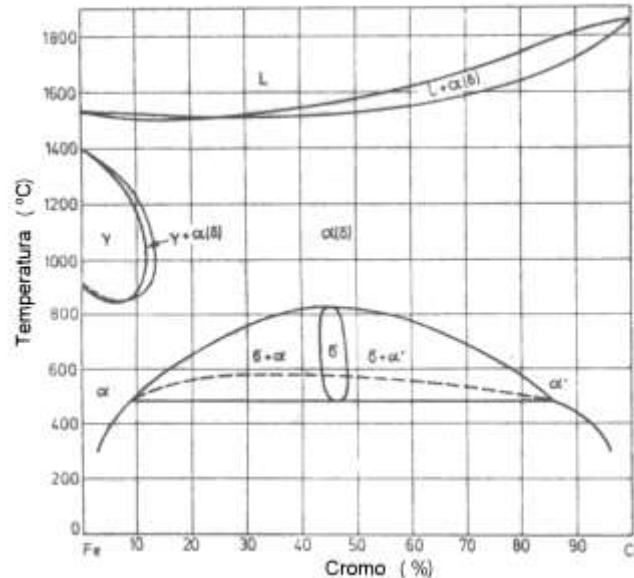


Figura 18 – Diagrama de Fase Fe-Cr segundo Kubaschewski. (1982)

Composição química

Os aços inoxidáveis ferríticos se diferem basicamente através de sua composição química. A adição ou remoção de certos elementos, afeta diretamente as propriedades mecânicas do aço. Alguns aços inoxidáveis ferríticos podem ser destacados pelo elevado teor de carbono, podendo-se citar a liga AISI430. Aços como o AISI444 apresentam estabilização do carbono pela adição de Nb e Ti, podendo-se destacar menores teores de elementos intersticiais como C e N, graças ao advento de técnicas de refino mais acentuadas (FARIA, 2000). A relação destes aços inoxidáveis ferríticos com as respectivas composições químicas (% em peso) encontra-se na tabela 9, e na figura 19 a microestrutura típica dos aços inoxidáveis ferríticos.

Tabela 9 – Composição química de alguns aços inoxidáveis ferríticos .

AISI	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb/Ti
405	0,08	1,0	1,0	0,04	0,03	11,5-14,5	-	-	-	-
409	0,08	1,0	1,0	0,05	0,04	10,5-11,7	0,5	-	-	-
430	0,12	1,0	1,0	0,04	0,03	16-18	-	-	-	-
430F	0,12	1,3	1,0	0,06	0,15	16-18	-	0,6	-	-
430FSe	0,12	1,3	1,0	0,06	0,06	16-18	-	-	-	-
439	0,12	1,0	1,0	0,04	0,03	16-18	-	0,75-1,2	-	-
442	0,20	1,0	1,0	0,04	0,03	18-23	-	-	-	-
443	0,20	1,0	1,0	0,04	0,03	18-23	0,5	-	-	-
444	0,025	1,0	1,0	0,04	0,03	17,5-19,5	1,0	1,75-2,5	0,035	*
446	0,20	1,5	1,0	0,04	0,03	23-27	-	-	0,25	-

(*) $0,2 + 4(C+N) \leq Ti + Nb \leq 0,8$

Figura 19 - Fotografia de uma microestrutura ferrítica. [3]

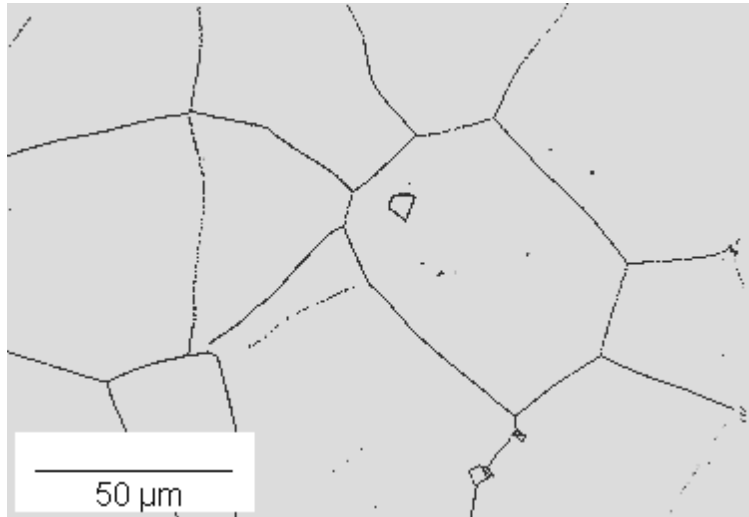


Figura 29 - Fotografia de uma microestrutura ferrítica. [3]

2.2.1. Aspecto da microestrutura e propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos.

Seguem abaixo as propriedades mecânicas, na tabela 10 e aplicações dos principais aços inoxidáveis ferríticos.

Tabela 10- Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis ferríticos.

AISI	Limite de resistência [MPa]	Limite de escoamento [MPa]	Alongamento em 2" [%]	Dureza Rockwell
405	448	276	25	B75
409	448	241	25	B75
429	483	276	30	B80
430	517	345	25	B85
430F	655	586	10	B92
430F Se	655	586	10	B92
434	531	365	23	B83
436	531	365	23	B83
442	552	310	20	B90
446	552	345	20	B83

- Tipo 430: é o mais usado, devido a sua grande resistência à ação de ácidos, sobretudo o nítrico e ácidos orgânicos e à ação da água do mar. É resistente à corrosão tanto à temperatura ambiente como a temperaturas mais elevadas. Resiste à ação de gases sulfurosos secos e quentes. É facilmente conformado a frio e apresenta um encruamento inferior ao dos aços austeníticos. Esse é o único tipo de aço do grupo ferrítico que não é inteiramente ferrítico, podendo por resfriamento rápido sofrer um ligeiro endurecimento. Entretanto, nesse aço como nos outros tipos do mesmo grupo, o tratamento térmico usual é o recozimento para alívio de tensões e obtenção da máxima ductilidade. Seus usos abrangem um campo muito grande, como indústria automobilística, indústria de aparelhos eletrodomésticos e indústria química. Outros empregos incluem: decorações arquitetônicas interiores, equipamento de restaurantes e de cozinhas, peças de fomas etc.

- Tipos 430 F e 430: são variações do tipo 430. A adição de enxofre, fósforo ou selênio melhora a usinabilidade. Devido as suas características de fácil usinabilidade são empregados para produzir peças em máquinas operatrizes automáticas, tais como parafusos, porcas, ferragens etc.
- Tipo 405: tem estrutura ferrítica garantida pela adição de alumínio que, é poderoso estabilizador da ferrita. Nesse tipo, a quantidade de alumínio adicionada é suficiente para evitar a formação de quantidade apreciável de austenita, quando o aço é aquecido a altas temperaturas. Esse fato tem grande importância e significado nas operações de soldagem, as quais podem ser feitas normalmente, sem que haja formação de martensita próximo à zona soldada, o que exigiria um recozimento posterior. Apresenta boas características de tenacidade em estruturas soldadas, onde é empregado em temperaturas elevadas. Aplicações típicas incluem tubos de radiadores, caldeiras, recipientes para indústria petroquímica, etc.
- Tipo 409: é facilmente trabalhável a frio e produz soldas muito tenazes. Seu emprego faz-se principalmente em exaustores de automóveis.
- Tipo 434: é semelhante ao 430, com adição de molibdênio que melhora suas características de resistência à corrosão atmosférica. Tem sido empregado na manufatura de componentes da indústria automobilística, como por exemplo, pára-choques de automóveis.
- Tipo 436: é também semelhante ao 430, com adição simultânea de molibdênio e nióbio, de modo a melhorar suas resistências à corrosão e ao calor.
- Tipo 442: apresenta melhor resistência à corrosão que os anteriores, por isso é empregado para serviços a alta temperatura quando não se exige facilidade de conformação. Seus principais empregos são: peças de fornos e de câmaras de combustão.
- Tipo 446: por ser dentre todos os aços inoxidáveis ferríticos, o que contém maior teor de cromo, possui excelente resistência à oxidação até temperaturas da ordem de 1200°C. Esse aço pode apresentar carbonetos dispersos na ferrita ou nos contornos dos grãos, o que constitui um inconveniente, sobretudo porque favorece o crescimento de grão durante o aquecimento, resultando em resistência ao choque mais baixa que a normal. São empregados em peças de fornos, queimadores, radiadores, recuperadores, etc. Contudo, sua resistência mecânica a temperaturas elevadas é baixa, de modo que para essas aplicações preferem-se os aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 310.

2.2.2 Tratamentos térmicos dos aços inoxidáveis ferríticos

Como esses aços não são endurecíveis, o tratamento usual é um recozimento para alívio de tensões originadas na conformação a frio e para obtenção da máxima ductilidade. A Tabela 11 indica, para alguns tipos de aços dessa categoria mais empregados, as temperaturas, tempos às temperaturas e condições de resfriamento.

Tabela 11– Tempos e temperaturas para recozimento.

Tipo AISI	Tempo [h]	Temperatura [°C]	Resfriamento
405	1 a 2	650/820	Ar ou água
430	1 a 2	710/790	Ar ou água
430 F	1 a 2	710/790	Ar ou água
442	1 a 2	760/830	Ar ou água
446	1 a 2	760/830	Ar ou água

Os aços inoxidáveis ferríticos estão sujeitos a adquirirem fragilidade quando aquecidos em torno de 475°C ou resfriados lentamente através dessa temperatura. O fenômeno traduz-se

por aumento de dureza e queda da ductilidade e alguns autores o atribuem à fase sigma (Fe-Cr).

A fase sigma aparece principalmente nos aços com 25% a 30% de cromo. O seu aparecimento é acelerado por adições de níquel, manganês e silício. Por outro lado, aparece tanto mais rapidamente quanto mais ele se aproxima da temperatura do limite superior de estabilidade (cerca de 600°C). O aquecimento a uma temperatura mais elevada transforma a fase sigma em ferrita e provoca o desaparecimento da fragilidade que ela confere aos aços. Esse aquecimento deverá ser de várias horas a 800°C ou de aproximadamente meia hora a 850°C.

Sua aparência microscópica é na forma de um precipitado de rendilhado contínuo ao longo dos contornos dos grãos.

Essa fragilidade - denominada “fragilidade a 475°C” - que se revela nos aços inox ferríticos de alto cromo e, segundo alguns autores, devido a uma modificação do reticulado cristalino e rearranjo atômico, que precede e prepara a precipitação da fase sigma. O assunto é ainda muito controvertido. Parece, por outro lado, que o carbono, o nitrogênio, o hidrogênio e oxigênio favorecem o fenômeno de “fragilidade a 475°C”, principalmente o oxigênio, pela provável formação de óxido de cromo CrO, ao ser mantido o aço em certas faixas de temperatura. De qualquer modo, a última palavra sobre o assunto parece que ainda não foi dada.

É certo, finalmente, que a fragilidade a 475°C pode ser eliminada pelo reaquecimento do aço a temperaturas superiores a 600°C, seguido de resfriamento rápido através da temperatura perigosa.

Comparação de Propriedades Mecânicas – Ferríticos e Austeníticos

Os aços inoxidáveis ferríticos quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos apresentam: menor limite de escoamento, menor alongamento, menor encruamento, menor tenacidade e ductilidade e menor resistência à corrosão generalizada. No entanto, são amplamente utilizados em meios que a corrosão sob tensão (CST) é um problema, onde os aços inoxidáveis austeníticos não tem bom desempenho.

A tenacidade dos aços inoxidáveis ferríticos tende a deteriorar com o aumento do tamanho de grão e do teor de C. Possuem menor resistência mecânica a alta temperatura que os aços austeníticos. Classes resistentes ao calor podem ser utilizadas até cerca de 870°C.

A tabela 12 apresenta as propriedades mecânicas típicas de alguns aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos.

Tabela 12 – Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos.

Tipo AISI	Limite de Resistência à Tração	Limite de Escoamento – 0,2%(MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HRB)
409	380	205	22	88
430	450	205	22	88
444	497	337	32	83
446	480	280	20	-
301	515	205	40	100
304	700	300	54	85
316	620	300	54	85
316L	515	170	40	95

A liga AISI444 (18%Cr-2%Mo) é uma das ligas baixo intersticial mais baratas e amplamente utilizadas. Suas propriedades são próximas às dos aços inoxidáveis convencionais, embora sua temperatura de transição seja menor (HAMMOND & GUNSTONE, 1981).

Efeito dos elementos intersticiais na formação microestrutural e na formação de precipitados

Pelo diagrama da figura 20 podemos verificar que o cromo é um elemento alfa-gênico, isto é, reduz o campo da austenita. A presença de elementos gama-gênicos, como o carbono e o nitrogênio, expande o campo da austenita para maiores teores de cromo (MODENESI, 2001; PAREDES, 1999).

Quanto maior o teor de cromo, menor teor de intersticiais (C e N) ou maior a presença de elementos com maior afinidade com C e N, menor será a probabilidade de se obter austenita durante o aquecimento (MODENESI, 2001; DIETER, 1981).

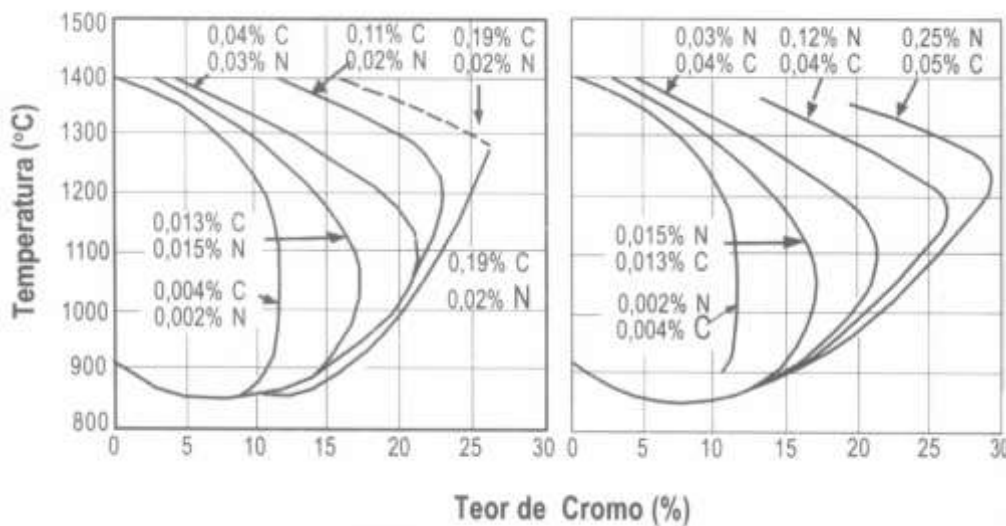


Figura 20 – Deslocamento da linha de separação dos campos γ e (α e γ) no sistema Fe-Cr através de adições de carbono e nitrogênio (PECKNER, 1977).

A baixas temperaturas, os elementos intersticiais (C e N) ficam em grande parte na forma de precipitados de carbonetos e nitretos, que podem ser intergranulares ou intragranulares. Os carbonetos e nitretos se dissolvem, quando o material é aquecido acima de cerca de 1000°C, o que coincide, quando o teor de intersticiais for suficientemente elevado, com a formação de austenita. Quando o aço é resfriado, mesmo que rapidamente, os carbonetos e nitretos voltam a se formar se o teor de intersticiais for superior a 0,01%. O tamanho, quantidade, distribuição e condições de formação destes precipitados têm um importante efeito nas propriedades mecânicas e químicas destas ligas (MODENESI, 2001; SEMCHYSHEN & BOND & DUNDAS, 1971).

A figura 21 mostra uma microestrutura típica de um aço inoxidável ferrítico AISI430.

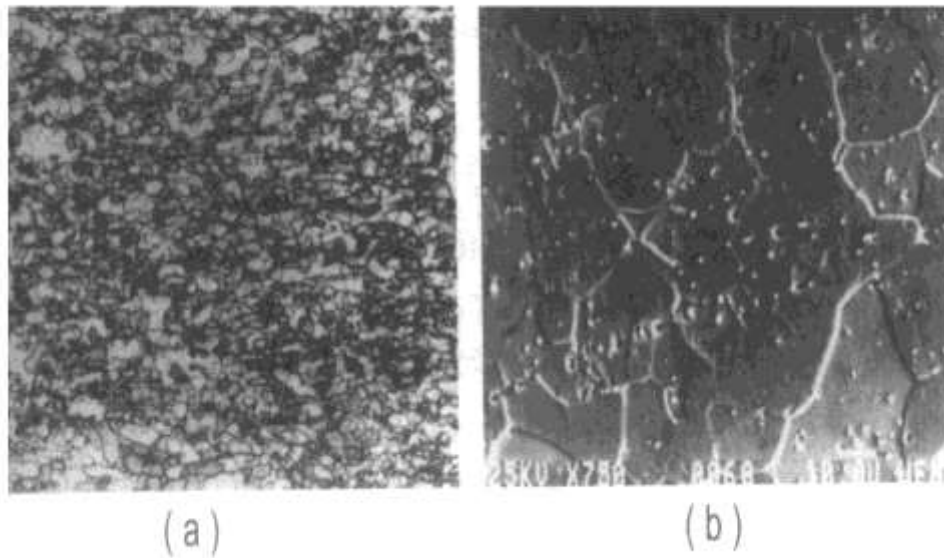


Figura 21 – Microestrutura de um aço AISI430. (a) Observada ao microscópio ótico – 100X. (b) Microscópio eletrônico de varredura – 750X (MODENESI, 2001).

Em aços que contém adições de Nb ou Ti (aços estabilizados), os carbonetos e nitretos de cromo são parciais ou completamente substituídos por carbonetos e nitretos de nióbio ou de titânio. Estes precipitados são mais estáveis que os de Cr, apresentando menor solubilidade e só se dissolvendo na matriz ferrítica, a temperaturas bem elevadas (superiores a 1200°C). Conseqüentemente, os aços estabilizados, tendem a manter uma estrutura completamente ferrítica a qualquer temperatura até a sua fusão. Além disso, com a estabilização do aço, inibi-se a formação de carbonetos e nitretos de cromo, garantindo uma melhor resistência à corrosão intergranular no material após a exposição a uma temperatura elevada (MODENESI, 2001, FOLKHARD, 1988).

A figura 22 mostra o diagrama binário Cromo-Carbono, de acordo com Hansen e Anderko (HANSEN & ANDERKO, 1958). O cromo é um forte formador de carbonetos, como Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 e Cr_3C_2 . Em muitos casos tem-se a formação do carboneto misto como $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$, normalmente designado M_{23}C_6 (FOLKHARD, 1988).

A figura 23 mostra o diagrama ternário Ferro-Cromo-Carbono com as concentrações de carbono menor que 0,01% e igual a 0,05%, de acordo com Bungardt, Kunze e Horn (BUNGARDT & KUNZE & HORN, 1958). A letra C no diagrama corresponde à formação de carbonetos.

A figura 24 mostra o diagrama ternário Ferro-Cromo-Nitrogênio com as concentrações de nitrogênio igual a 0,1% e 0,3% de acordo com Brewer, Chang e Chih-Ger (BREWER & CHANG, 1973). Pode-se verificar o forte efeito austenitizante do nitrogênio e os limites de precipitação de nitretos.

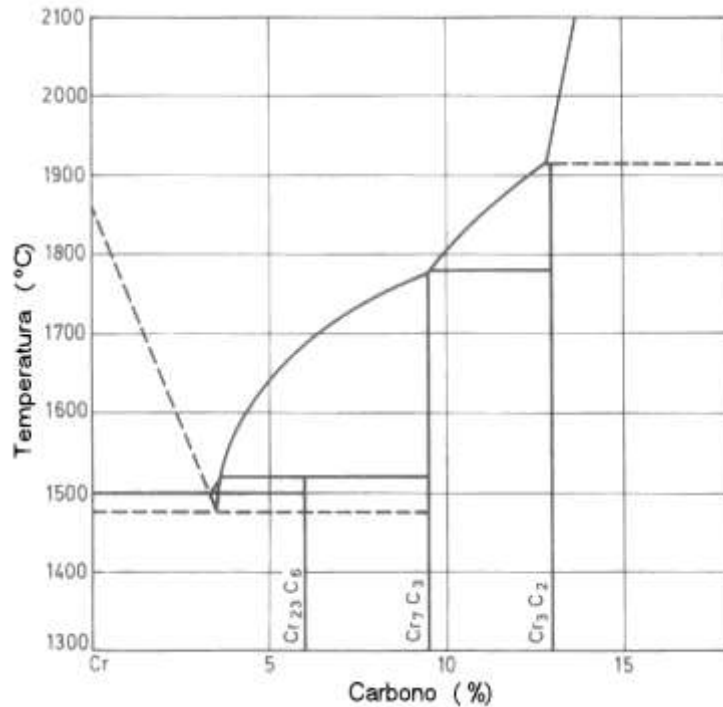


Figura 22 – Diagrama binário Cromo-Carbono (HANSEN & ANDERKO)

Uma vez que os carbonetos estão associados à mudança no reticulado cristalino, estes são considerados concentradores de tensão. Quando solicitados, há uma grande tendência de haver o aparecimento de trinca nestes carbonetos e sua eventual propagação pelo material. Um mecanismo para explicar a perda de tenacidade e da perda de resistência à corrosão, está na precipitação de carbonetos ou nitretos nos contornos de grão ou em discordâncias (SEMCHYSHEN, 1971; POLLARD, 1974; ABO & NAKAZAWA & TAKEMURA & NONYAMA & OGAMA & OKADA, 1977).

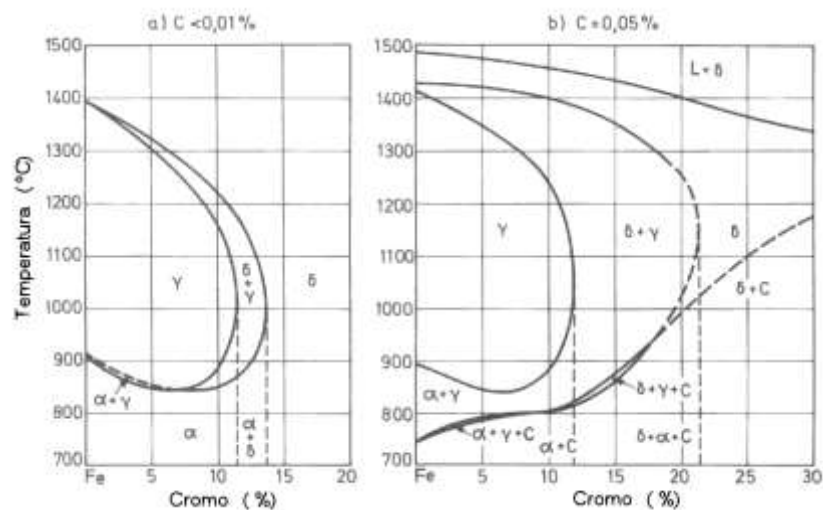


Figura 23 – Diagrama Fe-Cr-C – Fases α e γ . (BUNGARDT & KUNZE & HORN, 1958).

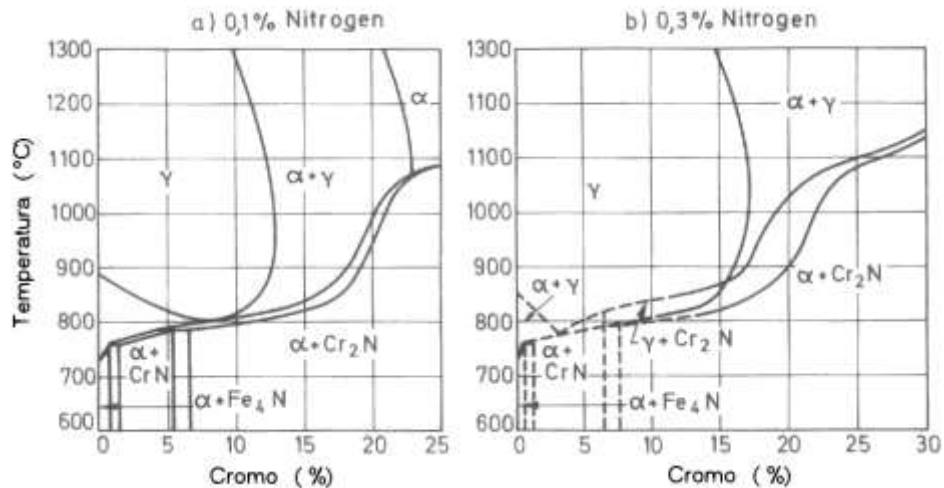


Figura 24 – Diagrama Fe-Cr-N – Fases α e γ . (BREWER & CHANG, 1973).

A diminuição de Carbono e o Nitrogênio em solução sólida aumentam a resistência ao impacto e a temperatura de transição dos aços inoxidáveis ferríticos (PAREDES, 1999).

A fase MC possui estrutura cúbica, sendo que o elemento “M” pode ser titânio, nióbio ou zircônio. O carboneto de titânio possui certa solubilidade para o nitrogênio, zircônio e molibdênio. A morfologia desta fase apresenta-se como glóbulos ou partículas irregulares (FUKUDA & SUENAGA & TANINO, 1991).

A fase $M_{23}C_6$ possui estrutura CFC, sendo o elemento “M” principalmente cromo, podendo ser casualmente substituído por molibdênio, tungstênio ou níquel-cobalto. Pode precipitar-se na forma de filme, glóbulos, plaquetas, lamelas e células. Usualmente, sua precipitação ocorre nos contornos de grãos (FUKUDA & SUENAGA & TANINO, 1991).

A figura 25 mostra a morfologia de carboneto de cromo e carboneto de titânio ou nióbio.

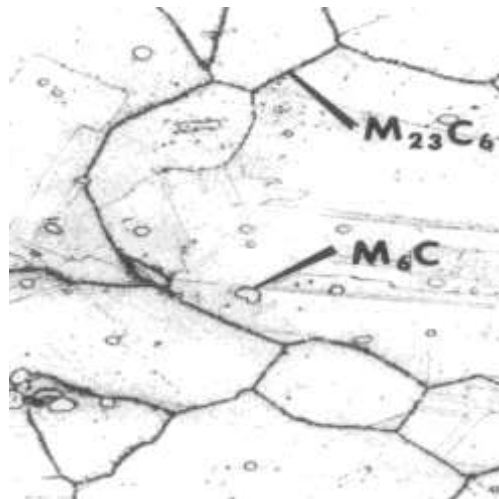


Figura 25 – Carbonetos M_6C e $M_{23}C_6$ em matriz CFC. (ASM, 2000).

Efeito do tamanho de grão nas propriedades mecânicas

A temperaturas muito elevadas, acima de 1200°C, o material tende a apresentar uma estrutura monofásica, completamente ferrítica. Nestas condições, a elevada mobilidade atômica da estrutura ferrítica a altas temperaturas e a ausência de partículas capazes de ancorar os contornos de grão possibilitam um crescimento de grão extremamente rápido, sendo menor em

aços estabilizados devido à maior estabilidade de seus precipitados que retardam mais efetivamente o crescimento de grão (MODENESI, 2001; FOLKHARD, 1988).

Quanto menor o tamanho de grão de um aço, isto é, maior o tamanho de grão ASTM, menor a temperatura de transição, como pode ser observado pela figura 26. Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam uma temperatura de transição bem definida, sendo esta mais elevada que a temperatura do aço carbono devido ao efeito do cromo dissolvido na matriz. A temperatura de transição depende da composição química dos aços ferríticos e do tamanho de grão (PICKERING, 1976; DIETER, 1981; PROTIVA, 1989).

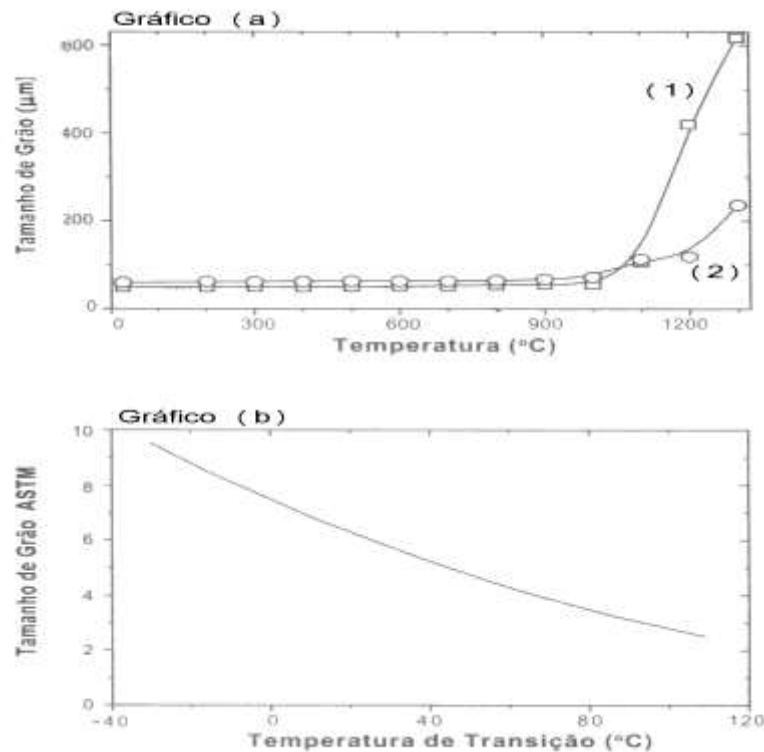


Figura 26 – a) Efeito da temperatura no tamanho de grão → 1) sem nióbio; 2) com 0,6% de Nb e 0,08% (C+N). b) Efeito do tamanho do grão na temperatura de transição do aço AISI430.

A ausência de outras fases nos aços inoxidáveis ferríticos e seu tipo de reticulado cristalino favorecem uma elevada mobilidade atômica. Esta característica favorece o crescimento mais rápido do grão e uma menor temperatura de coalescimento dos mesmos (MODENESI, 2001; PAREDES, 1999; FOLKHARD, 1988).

Devido à estrutura CCC, um aumento do tamanho de grão, aumenta a temperatura de transição ao impacto, isto é, diminui a tenacidade do aço. O tamanho do grão da zona termicamente afetada próximo à linha de fusão durante a soldagem de aços inoxidáveis ferríticos, aumenta fortemente com a energia de soldagem, conforme mostra a figura 27 (MODENESI, 2001).

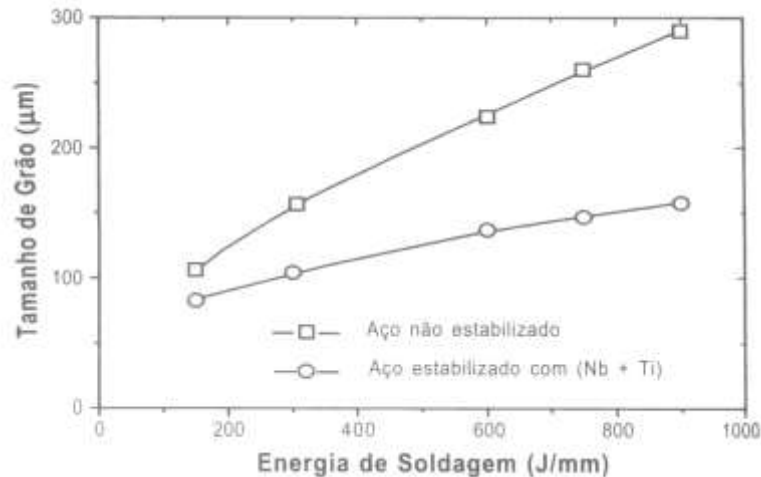


Figura 27 – Efeito da energia de soldagem no tamanho de grão da zona termicamente afetada de aços inoxidáveis ferríticos com 17% de Cr. (MODENESI, 2001)

O crescimento de grãos dos aços inoxidáveis ferríticos inicia-se em temperaturas na ordem de 600°C, enquanto nos aços austeníticos na ordem de 900°C. Portanto, uma solda de aços inoxidáveis ferríticos apresenta uma estrutura de grãos grosseiros (FOLKHARD, 1988; MORGENFELD, 1983). Acima de 1200°C, existe a solubilização de precipitados (carbonetos e nitretos), levando a uma mudança na distribuição e na fração volumétrica de precipitados, favorecendo o crescimento de grãos (THOMAS & ROBINSON, 1978).

Efeito dos elementos de liga nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis

Os principais elementos de liga para aços inoxidáveis: O alumínio é altamente ferritizante, podendo ser encontrados nos aços inoxidáveis para estabilizar a ferrita. O carbono é um elemento austenitizante. Aumenta fortemente a resistência mecânica e dureza. Afeta negativamente a resistência à corrosão e tenacidade a baixa temperatura. O cobre aumenta a resistência à corrosão em meios líquidos redutores. O cromo é um formador de ferrita e de carboneto. É o elemento principal para a resistência à corrosão. O manganês é um formador de austenita. Aumenta a resistência à fissuração da solda com estrutura completamente austenítica. O molibdênio é um formador de ferrita e carboneto. Aumenta a resistência mecânica e à fluência a temperatura elevada. Melhora a resistência à corrosão em geral em meios oxidantes e a resistência à corrosão puntiforme em todos os meios. O nióbio é um forte formador de carboneto e de ferrita. Pode causar endurecimento por precipitação. O níquel é elemento austenitizante. Aumenta a resistência à corrosão geral em meios não oxidantes e em pequenas quantidades, melhora a tenacidade e a solubilidade de ligas ferríticas e martensíticas. O nitrogênio é um forte formador de austenita. Aumenta a resistência mecânica e degrada fortemente a soldabilidade de ligas ferríticas. O silício é um formador de ferrita. Melhora a resistência à formação de carepa e à carburização a alta temperatura. O titânio é um forte formador de carboneto, nitreto e de ferrita. Melhora a resistência mecânica a alta temperatura. O tungstênio aumenta a resistência mecânica à alta temperatura e à fluência a temperatura elevada, sendo um forte formador de ferrita (MODENESI, 2001; FARIA, 2000; PADILHA, 1994; FOLKHARD, 1988; MORGENFELD, 1983).

Efeito do tipo de estabilização nas propriedades mecânicas de aços inoxidáveis

Os elementos estabilizantes Ti e Nb agem como refinadores de grão e formam compostos com o C e o N. Com o aumento dos teores de Ti e Nb, tem-se o aumento da temperatura de transição (COURTNALL & PICKERING, 1976; HUNTER & EAGAR, 1980).

Morgenfeld (MONGENFELD, 1983) realizou uma análise da microestrutura de aços inoxidáveis estabilizados com titânio e nióbio e verificaram que os precipitados à base de titânio são maiores e menos dispersos. A quantidade de inclusões em aços estabilizados com Ti é relativamente maior. Isto ocasiona uma perda maior da tenacidade. Já a estabilização com Nb em excesso, apresenta precipitados finos de Cr₂N, que limita a ductilidade. Com a estabilização mista (Ti + Nb), a ductilidade torna-se superior se comparada com a estabilização apenas do Nb.

A procura para se obter um consenso entre a tenacidade e a ductilidade levou a utilização de aços de estabilização mista (Ti + Nb). Um cuidado deve ser tomado para a adição correta de elementos estabilizantes. Uma quantidade muito baixa permite a formação de precipitados de cromo e o aparecimento de problemas de corrosão. Um excesso destes elementos tende a piorar a deterioração das propriedades mecânicas e pode levar à precipitação de compostos intermetálicos. DeArdo (DEARDO et al., 1996) indica a relação, para uma resistência adequada à corrosão intergranular de zona termicamente afetada de aços inoxidáveis ferríticos:

$$\%(\text{Nb} + \text{Ti}) = 0,08 + 8\% (\text{C} + \text{N}) \quad \text{Equação 1}$$

Uma primeira estimativa para o teor mínimo de Ti ou Nb para a estabilização simples de um aço é dada pela multiplicação do seu teor de elementos intersticiais (C + N) pela relação entre a massa molecular do carbonitreto correspondente e a média das massas atômicas do C e N, isto é:

$$\% \text{Nb} \geq 8,1 \% (\text{C} + \text{N}) \quad \text{Equação 2}$$

$$\% \text{Ti} \geq 4,7 \% (\text{C} + \text{N}) \quad \text{Equação 3}$$

Para a estabilização com Ti, a norma ASTM A240/A240M (ASTM, 1999) recomenda um teor mínimo deste elemento igual a 6 vezes o teor de (C + N) e um teor máximo de 0,50% de Ti.

2.2.3. Resistência à corrosão dos aços ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos podem sofrer problemas de corrosão intergranular da mesma forma que os aços austeníticos. A precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos da matriz, que ocorre quando o material é exposto a uma dada faixa de temperaturas por um longo tempo, causa o empobrecimento de cromo nas regiões dos contornos de grão. Como resultado, estes se tornam mais sensíveis à corrosão que o restante do material (MORGENFELD, 1983; PADILHA, 1994; FOLKHARD, 1988; MODENESI, 2001).

Nos aços ferríticos, a precipitação de nitretos também causa a sensitização à corrosão intergranular. Nestes aços, a sensitização é produzida pela precipitação durante o resfriamento após aquecimento acima de cerca de 925°C (STEIGERWALD, 1977), pois são necessárias maiores temperaturas para solubilizar os elementos intersticiais. Assim, este problema ocorre nas regiões da ZTA mais próximas da zona fundida.

Existem mecanismos que tentam explicar a sensitização dos aços inoxidáveis ferríticos, como: a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão formando uma região empobrecida neste elemento a qual é facilmente susceptível à corrosão; precipitados nos contornos de grão que deformam o reticulado da matriz e a formação de austenita empobrecida em cromo nos contornos de grão (LULA & LENA & KIEFER, 1954).

A diferença nos tratamentos térmicos que levam à sensitização, é devida a diferença de solubilidade dos carbonetos na ferrita e na austenita. Na ferrita, a solubilidade do carbono até 815°C é baixa. A 925°C a solubilidade já é grande o suficiente para colocar bastante carbono em solução. No resfriamento a partir dessa temperatura, o decréscimo de solubilidade resulta em

precipitação de carbonetos com alto teor de cromo. Se o resfriamento é relativamente rápido, a região vizinha estará empobrecida em cromo (sensibilizada) e, portanto, sujeita à corrosão intergranular (PAREDES, 1999).

O problema da corrosão intergranular pode ser minimizado com a utilização de menores teores de intersticiais. A utilização de estabilizantes como Ti e o Nb também permite minimizar o problema para aços com maiores teores de intersticiais (MODENESI, 2001). Em relação aos teores máximos permitidos dos elementos intersticiais, Lula (LULA & LENA & KIEFER, 1954) sugere um valor de 0,01% de (C + N), e alega que o valor de 0,03% utilizado para os aços inoxidáveis austeníticos, não é suficiente para evitar a corrosão intergranular, conforme citado por outros autores (SEDRIKS, 1996; BOND, 1969).

Uma desvantagem para a utilização dos aços inoxidáveis ferríticos tem sido a sua perda de resistência à corrosão e ductilidade após exposição a temperaturas elevadas, como em soldagem e tratamentos térmicos. Apesar disso, estes aços apresentam algumas vantagens se comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, em particular o seu menor custo (figura 28), menor coeficiente de expansão térmica e alta resistência à corrosão sob tensão em meios que contenham cloretos ou sulfetos (FARIA, 2000; MODENESI, 2001; PADILHA, 1994; FOLKHARD, 1988; MORGENFELD, 1983).

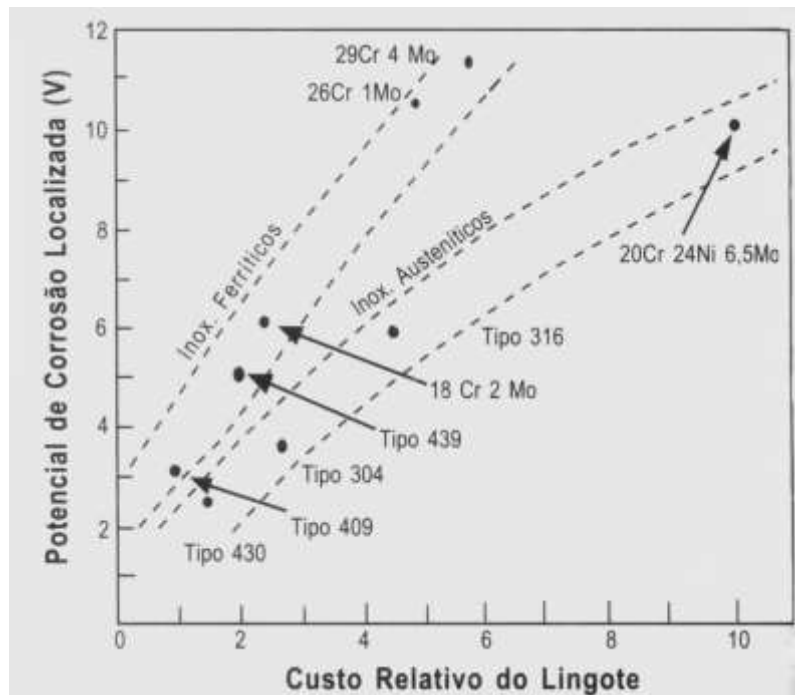


Figura 28 – Comparação de custo e resistência à corrosão localizada entre aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos (MORGENFELD, 1983).

A severa fragilização e perda de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos, quando submetidos a temperaturas elevadas e sua baixa tenacidade na condição soldada dependem, em grande parte, do seu teor de elementos intersticiais. Com isso, foi desenvolvida uma série de ligas ferríticas com melhores características de ductilidade, soldabilidade e resistência à corrosão. Estas ligas estão baseadas na redução dos teores de intersticiais a valores muito baixos (inferiores a 0,04%), na estabilização conjunta com Nb e Ti e na adição de uma certa quantidade de Mo para melhorar sua resistência à corrosão. A tabela 13 apresenta a composição de algumas destas ligas em comparação com ligas convencionais (MODENESI, 2001).

Tabela 13 – Composição química das ligas convencionais e das novas ligas de aços inoxidáveis ferríticos (MORGENFELD & PEREZ & SOLARI, 1983). (*) $0,2 + 4(C+N) \leq Ti+Nb \leq 0,8$

AISI	Cr	Mo	C	N	Ni	Ti	Nb	Mn	Outros
405	11,5-14,5	-	0,08	-	-	-	-	1,0	-
409	14,0-16,0	-	0,08	-	-	> 6xC	-	1,0	0,1-0,3 Al
429	14,0-16,0	-	0,12	-	-	-	-	1,0	-
430	16,0-18,0	-	0,12	-	-	-	-	1,0	-
434	16,0-18,0	0,75-1,25	0,12	-	-	-	-	1,0	-
436	16,0-18,0	0,75-1,25	0,12	-	-	-	> 5xC	1,0	-
442	18,0-23,0	-	0,20	-	-	-	-	1,0	-
446	23,0-27,0	-	0,20	0,25	-	-	-	1,5	-
Novas Ligas									
444	17,5-19,5	1,75-2,5	0,025	0,035	1,0	*	*	1,0	Si = 1,0 S = 0,030 P = 0,040
26-1	25,0-27,0	0,75-1,5	0,002	0,010	0,5	0,2-1,0	0,1	0,75	Cu>0,2
26-15	25,0-27,0	0,75-1,5	0,020	0,020	~ 0,1	~ 0,5	-	~ 0,30	-
29-4	28,0-30,0	3,5-4,2	0,010	0,015	~ 0,15	-	-	0,30	Cu<0,15
29-4C	28,0-30,0	3,5-4,2	0,010	0,015	~ 0,15	0,4	-	0,30	Cu<0,15
29-4-2	28,0-30,0	3,5-4,2	0,010	0,015	2-2,5	0,4	-	0,30	Cu<0,15
25-4-4-Ti	~ 25	~ 4	0,025	0,025	~ 4	0,4	-	-	-
26-3-2-Ti	~ 26	~ 3	0,025	0,035	~ 2,5	~ 0,4	-	-	-
28-2-4-Nb	27,0-29,0	1,8-2,5	0,020	0,030	3-3,5	-	> 12(C+N)	-	-

Estabilidade eletroquímica

As condições termodinâmicas para determinar anodicamente a CST são que a dissolução ou oxidação do metal e a dissolução no eletrólito seja termodinamicamente possível e que exista uma camada protetora semelhante a um óxido ou sal, termodinâmica estável. A primeira condição torna-se um requerimento porque, sem oxidação (passivação), a falha avança por dissolução sem resultados. O processo é controlado por dissolução da camada, mas não é uma prioridade para indicar a extensão total da fratura, mas sim o cálculo do número total de Coulombs trocados. Este processo de dissolução converte-se no mecanismo de propagação da fratura. No entanto, é importante notar que o avanço do processo da fratura frágil é iniciado e

controlado por dissolução anódica, podendo a taxa de crescimento ser zero para densidade de corrente anódica zero e aumentar com a elevação da densidade de corrente, demonstrando períodos alternados de dissolução química e propagação da trinca (SPROWLS, 1987).

O requerimento termodinâmico da formação das camadas simultâneas e oxidação pelo crescimento da fratura por CST é melhor exemplificado pelo diagrama da figura 29, sendo a proporção de corrente corrosiva na ponta da trinca um parâmetro crítico.

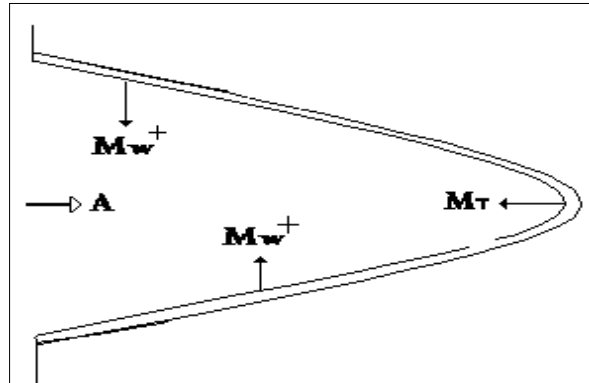


Figura 29 – Esquema de CST com migração de cargas (SPROWLS, 1987).

A figura 29 demonstra um importante transporte e reações de corrosão simultaneamente. A letra A representa as cargas negativas de ânions migrando para a ponta da fratura, representa os íons metálicos interagindo da ponta da fratura para a solução e M_T^+ são íons metálicos interagindo da ponta da fratura para a solução. Esta proporção entre cargas da parede e ponta da trinca fluindo para a solução precisa ser menor que 1, para que a propagação da trinca não ocorra bruscamente, ou a ponta da trinca se torne saturada.

A fratura inicial também deve ser controlada, pois uma propagação acelerada da ponta da trinca, que tem altas taxas de corrosão, pode alargar as paredes da falha e se tornar uma corrosão generalizada acionando uma proteção relativa da fratura, conseqüência da dinâmica de tração ao longo da proteção. Um requerimento simultâneo da termodinâmica de formação de filme e oxidação do metal é a identificação do potencial crítico na presença ou ausência de CST. Um exemplo deste potencial para formação filme passivo no aço inoxidável é mostrado na figura 30.

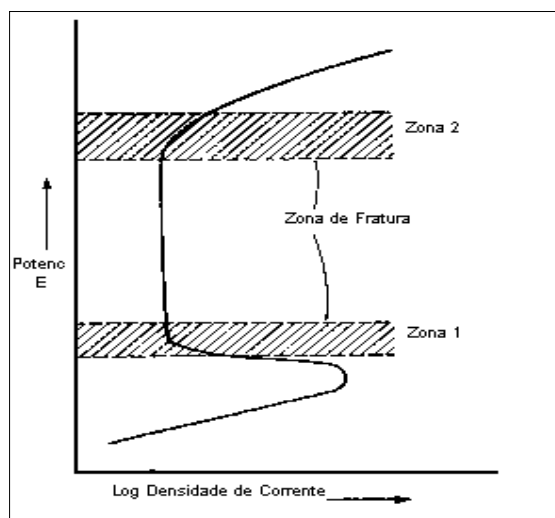


Figura 30 – Curva de polarização potenciocinética e valores do potencial do eletrodo com CST (SPROWLS, 1987).

Nas zonas 1 e 2 é provável que ocorra corrosão sob tensão transgranular. Já a corrosão sob tensão intergranular, pode ocorrer acima de uma extensa variedade de potenciais na zona 2.

A CST transgranular ocorre na zona 1 porque o material está numa transição de corrosão ativa e formação de um filme passivo, assim como formação de filme protetor na fratura e corrosão na ponta da trinca. Uma condição similar existe na zona 2, com um fator adicional ao potencial, a da formação da fratura por pite somando, ao potencial mencionado, o potencial do pite (SPROWLS, 1987).

A CST intergranular ocorre numa larga variedade de potenciais mostrados na zona 1 e 2, porque não há homogeneidade química nos contornos de grão produzindo diferenças eletroquímicas relativas, responsável à maior parte do material. Por isso, fratura passiva nas paredes e ativa na ponta da trinca pode resultar em variações do potencial das zonas 1 e 2.

Os exemplos de potencial crítico para a CST são mostrados na figura 31 para vários materiais. A identificação do potencial crítico da CST tem conduzido ao uso de métodos eletroquímicos para assegurar a susceptibilidade de várias ligas. As zonas 1 e 2 são identificadas por determinação do potencial eletroquímico vs. curvas de corrente, mostrados nas figuras 32 e 33. As formas das curvas determinadas com alta e baixa varredura de potencial, indicam condições simultâneas de formação de camada e ocorrência de oxidação do metal (JONES, 1987).

A seguir mostra-se na figura 32, um diagrama esquemático, referente ao comportamento potenciodinâmico anódico de um aço inox austenítico em ácido sulfúrico. Este comportamento é atribuído à presença de um filme protetor (Cr_2O_3), variando de 1 a 2 nm (0,001 a 0,002 μm) de espessura sobre a superfície do aço (PARR & STRAUB, 1928). A figura 33 mostra o potencial de corrosão (E_{corr}), o potencial primário de passivação (E_{pp}), o potencial de pite (E_{p}), o potencial da região de transpassivação (E_{t}) e a corrente de passivação (i_{pass}).

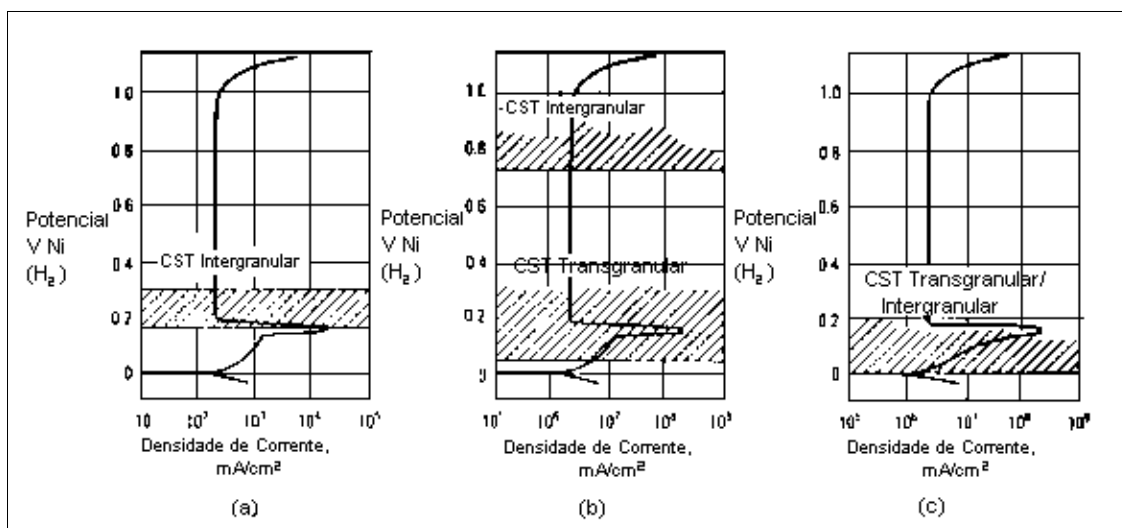


Figura 31 – Curvas de polarização potenciocinética e valores do potencial do eletrodo com CST intergranular e transgranular em solução de 10% NaCl à 288°C. a) Liga Al 600, b) Liga Al 800 e c) Aço Inoxidável AISI304 (JONES, 1987).

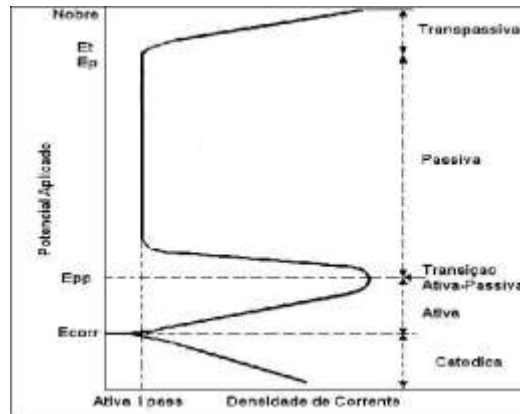


Figura 32 – Curva de polarização esquemática para o aço austenítico em solução de ácido sulfúrico (SEDRIKS, 1979).

Normalmente consideramos o aço inoxidável austenítico como padrão pelo fato de ocorrer à formação do óxido de cromo (Cr_2O_3) considerado sem defeitos, logo uma passivação mais efetiva. O comportamento potenciodinâmico anódico de outros metais ou ligas apresentam o trecho de passivação, com uma certa inclinação devido a uma passivação menos efetiva que o aço inoxidável austenítico.

O estado de passivação caracteriza-se por apresentar baixas densidades de corrente e constantes ao longo de uma ampla faixa de potencial. Uma corrente de passivação em torno de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, corresponde a taxas de corrosão da ordem de alguns milésimos de mm/ano (tabela 14), desprezível portanto, em termos de vida útil de estruturas e equipamentos. Quanto menor o valor de i_{pass} , menor a taxa de corrosão do filme passivo e conseqüentemente maior seu poder protetor.

Tabela 14 – Valores de taxa de corrosão para $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (CHEN & SHANHE, 1985).

Metais	Densidade (g/cm^3)	Desgaste	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Zn	7,14	10,7	15
Al	2,70	2,9	11
Sn	7,31	19	26
Fe	7,87	9,2	12

Normalmente verifica-se o deslocamento da curva para a direita como conseqüência de uma quebra da passividade, que pode ser devido ao aumento da concentração de cloreto. Isto representa uma passivação menos efetiva, e com valores de densidade de corrente crescentes, o qual passamos a verificar a incidência deste tipo de ataque localizado, relacionado à perda da passivação em determinados pontos no filme passivo. Trata-se na realidade de um processo de despassivação localizada, tendo em vista a presença do íon cloreto (SEDRIKS, 1996).

Outros estudos realizados por Chen e Wu (CHEN & SHANHE, 1985), mostram as curvas de polarização do aço inoxidável AISI 321 em meios contendo cloretos, pH 2 e temperatura de 90°C , usando amostras tensionadas trativamente em forma de U.

As curvas de polarização são mostradas na figura 33.

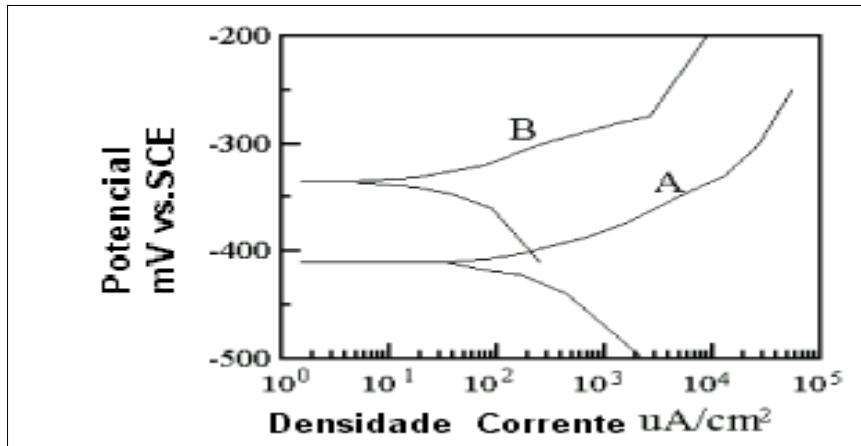


Figura 33 – Curvas de polarização do aço inoxidável AISI 321 (CHEN & SHANHE, 1985).

- Solução (A): 0,5 mol/l HCL + 0,5 mol/l NaCl
- Solução (B): Solução (A) + 0,005 mol/l KI.

Posteriormente, estes estudos foram confirmados por Cao et al. (1991) e Huang et al. (1993), que propuseram um método quantitativo para descrever os efeitos inibidores de agentes químicos nas reações anódica e catódica, através da polarização linear em diferentes meios (HUANG, 2002).

Nestes experimentos utilizou-se como inibidor dos efeitos sinérgicos da CST e pite, o iodeto de potássio. Concluíram que através da introdução de inibidores no meio agressivo, houve alívio de tensões na ponta da trinca, minimizando a interação do deslocamento no substrato e as vacâncias existentes na estrutura da matriz, reduzindo a dissolução anódica do óxido formador de película (CAO, 1985).

A figura 34 mostra a curva potenciodinâmica do aço 304L sem tratamento em NaCl 3,5%, conforme tese “estudo de corrosão sob tensão em tubos de aço inoxidável AISI304L, aspergidos termicamente com alumínio por arco elétrico” (BRASIL, 2003).

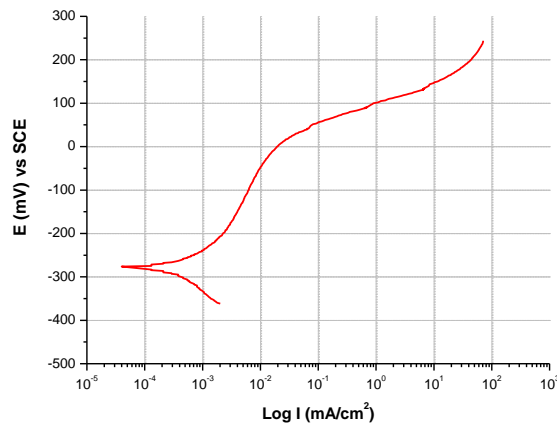


Figura 34 – Curva potenciodinâmica do aço 304L sem tratamento. NaCl 3,5% (Brasil, 2003).

Resistência à Corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos extra baixo intersticiais

Resistência à Corrosão generalizada

Uma forma de avaliar a resistência à corrosão generalizada é comparar a velocidade de corrosão em diferentes ácidos. A Tabela 15 demonstra a velocidade de corrosão generalizada para alguns tipos de aços.

Tabela 15 – Corrosão generalizada em alguns aços (Aço carbono, Aços inoxidáveis Ferríticos e Austeníticos e aços inoxidáveis Ferríticos Extra Baixo Intersticiais) (MORGENFELD, 1983).

Velocidade de corrosão (mm/ano)								
Aço Tipo	Nítrico 65%	Sulfúrico com Sulfato férrico 50%	Fórmico 45%	Oxálico (10%)	Acético 20%	Bisulfato de sódio 10%	Sulfúrico 10%	Clorídrico 1%
Aço 1020	4500	--	630	62	170	1000	1300	430
430	0,5	7,9	2200	160	80	2300	6400	1500
304	0,2	0,6	44	15	0,1	70	400	81
316	0,3	0,6	13	2,4	0,1	4,3	22	71
Fe18CrMoTi EBIestabilizado com Ti.	5,8	4,1	10	250	0,0	930	2400	850

Resistência à Corrosão intergranular

Os mecanismos de corrosão intergranular em aços inox são:

- A sensitização por precipitação de carbonetos e nitretos de cromo;
- Dissolução de precipitados

Precipitação de carbonetos e nitretos de cromo: A menor solubilidade de C e N na ferrita em comparação com a austenita é a principal responsável pela sensitização em aços inoxidáveis ferríticos. Ao se precipitar carbonetos e nitretos de cromo, se tem uma zona empobrecida de cromo susceptível a corrosão.

A Figura 35 demonstra metalografias referentes à diferença da sensibilidade a corrosão intergranular nos contornos de grão, entre aços inoxidáveis ferríticos comuns (a) e EBI (b), ambos soldados por GTAW e submetidos a ataque (MORGENFELD, 1983).

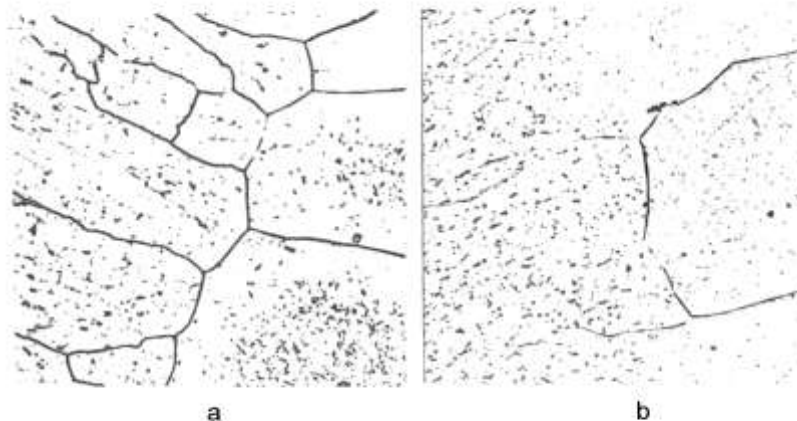


Figura 35 – Zona fundida e ZTA – Soldas pelo processo GTAW – Ataque oxálico 10% (500 x) – a) AISI 446 – b) Aço EBI Monit (MORGENFELD, 1983).

Dissolução de precipitados: Aços comercializados EBI com baixos teores de intersticiais, como por exemplo, o aço 18%Cr-2%Mo (400 ppm), que contém um elo de estabilizantes, são sensíveis à corrosão intergranular por dissolução preferencial de carbonetos de Ti e Nb. (Meio: Ácido Nítrico).

O problema da corrosão intergranular é relacionado com a precipitação de $\text{Cr}_{23}(\text{CN})_6$ nos contornos de grão e empobrecimento de Cr nas regiões adjacentes. Para minimizar este problema, o aço EBI/P444 é estabilizado com Ti e Nb, diminuindo elementos formadores de carbonetos como o C e N, visando eliminar a formação de $\text{Cr}_{23}(\text{CN})_6$.

Resistência à Corrosão por Pites e Corrosão por fretas

A figura 36 mostra o efeito do Cr e Mo sobre a resistência a corrosão por pites, corrosão por fretas e corrosão sob tensão. Recentemente se demonstrou que para assegurar uma boa resistência a corrosão por fretas, se requer ao menos 3% de Mo em aços EBI.

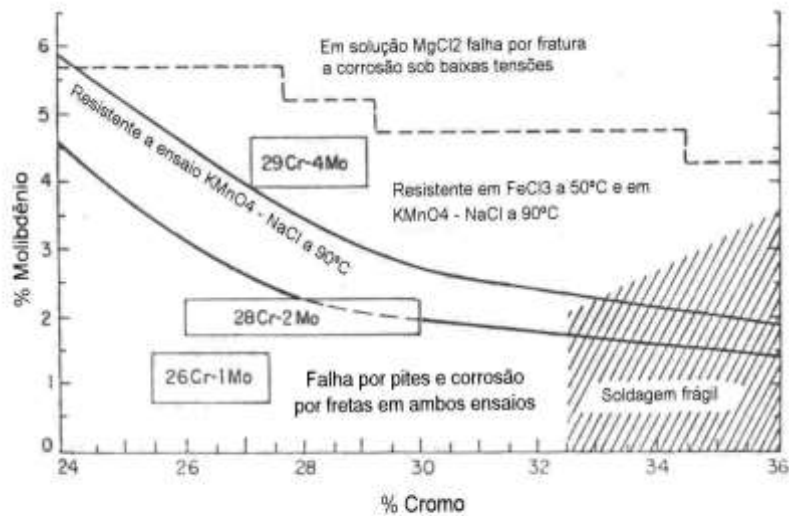


Figura 36 – Efeito do Cr e Mo sobre a resistência por pites, por fretas e a baixas tensões (MORGENFELD, 1983).

Levando em consideração o início da corrosão por fretas, o aço inoxidável ferrítico EBI/P444 possui melhor performance, apresentando menor valor de pH_D (pH de depassivação), se comparado com o aço inoxidável austenítico AISI304. Quanto menor o valor do pH de depassivação, maior a dificuldade do início desta forma de corrosão. (Figura 37).

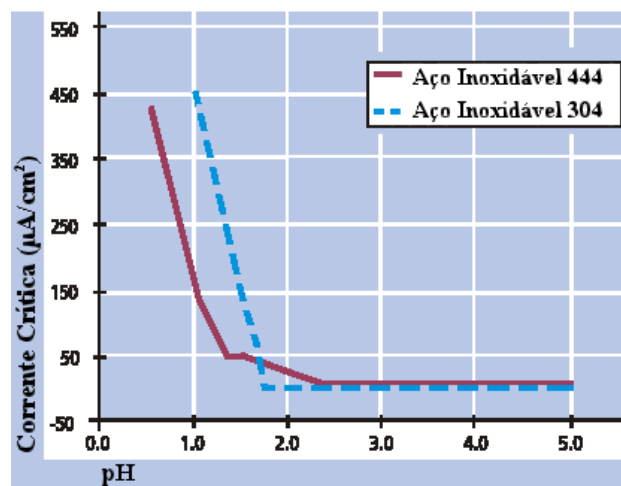


Figura 37 – Valor de pH de Depassivação em solução 2M NaCl (ACESITA, 2001).

Resistência à Corrosão sob tensão

Os aços inoxidáveis ferríticos são imunes a este tipo de problema, sendo que a sensitização pode torná-los susceptíveis em $MgCl_2$ a $155^\circ C$ e em $NaCl$ a temperaturas menores.

A corrosão sob tensão é caracterizada por rupturas espontâneas em metais submetidos à ação simultânea de um meio corrosivo e uma sollicitação mecânica (HANSEN & ANDERKO, 1958). A sollicitação mecânica pode ser proveniente em consequência de um tratamento térmico, soldagem ou tubulações em serviço em elevadas temperaturas.

A corrosão sob tensão pode ser classificada em 6 diferentes grupos (STAEHLE, 1969):

- 1) Ruptura do filme óxido de cromo, com propagação da fratura por dissolução do filme passivo;
- 2) Dissolução do metal base acelerada por tensão de tração;
- 3) Empolamento por Hidrogênio;
- 4) Adsorção e interação das espécies com vínculo de tração;
- 5) Formação de filme frágil e ruptura, repetida ciclicamente;
- 6) Formação de filas de corrosão puntiforme que se estende em forma de túneis de corrosão paralela, com paredes não corroídas entre os túneis, rompendo mecanicamente.

Os aços ferríticos têm melhor resistência à corrosão sob tensão do que materiais completamente austeníticos, não sofrendo este tipo de corrosão em presença de cloretos. Um aço inoxidável austenítico (18% Cr- 8% Ni), pode romper-se em menos de 100 horas, podendo este tempo ser menor conforme o aumento da tensão. (HOCHMENA & STAEHLE & EDSON, 1969).

Os casos mais comuns de corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos ocorrem em meios contendo cloretos e em temperaturas superiores a $60^\circ C$. Frequentemente, este tipo de corrosão ocorre associada à corrosão intergranular ou à corrosão localizada.

Uma das substâncias que pode danificar a película protetora de óxido de cromo (Cr_2O_3), está o íon cloreto (Cl^-). A adsorção do íon cloreto (Cl^-) na película protetora e conseqüente nucleação de um trinca por pite, funciona como um ânodo, para grande área catódica, gerando alta densidade de corrente na ponta da trinca. O processo corrosivo, através da hidrólise de íons metálicos, causa decréscimo de pH , impedindo a passivação da película e acelerando o ataque corrosivo (GENTIL, 1987).

Os fatores que podem causar a corrosão sob tensão (CST) são: Meio ambiente (soluções aquosas contendo cloretos ou outro eletrólito), tensões sustentadas trativas, susceptibilidade da estrutura do metal ou liga metálica, presença de oxigênio ou outro oxidante, temperatura elevada, potencial eletroquímico favorável e acidez local (BROWN, 1981). A figura 38 mostra a trinca de corrosão sob tensão em aço inoxidável austenítico.

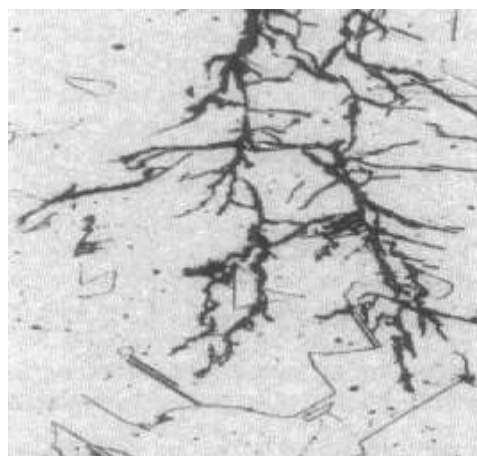


Figura 38 – Trinca de corrosão sob tensão em aço inoxidável austenítico, 500X (FONTANA, 1982).

A corrosão sob tensão não é um problema específico de peças soldadas, mas a soldagem atua indiretamente, causando tensões residuais que aumentam o perigo de ataque e produzindo regiões com microestrutura alteradas que podem ter comportamento diferente do metal base em relação a este tipo de corrosão.

Resistência à Corrosão Atmosférica

Após 2 anos de exposição atmosférica em diferentes tipos de ambientes (marinho, industrial e rural), o aço inoxidável ferrítico EBI/P444 apresentou melhor resistência à corrosão atmosférica que o aço inoxidável austenítico 304 e similar à do aço inoxidável austenítico AISI316, conforme pode ser verificado pela figura 39.



Figura 39 – Resultado após 2 anos de exposição (Ambiente Marinho) (ACESITA, 2001).

2.3. Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais utilizados, compreendendo de 65 a 70% do total de aço inox produzido nos Estados Unidos. Estas ligas têm esta posição de destaque principalmente por causa da sua alta resistência à corrosão e conformabilidade. Possuem, portanto, propriedades desejáveis em muitas aplicações na engenharia.

Esses aços podem ser divididos em dois grupos:

- 1) Aços ao cromo-níquel;
- 2) Aços ao cromo-mangânês-níquel.

A Tabela 16 abaixo apresenta os tipos mais comumente empregados.

A maior parte dos aços austeníticos comumente empregados pertence ao primeiro grupo. Os mais conhecidos e populares são os 18-8 em que o teor médio de cromo é 18% e o de níquel 8%. A introdução do níquel melhora consideravelmente a resistência à corrosão e a resistência à oxidação a altas temperaturas, visto que, na maioria dos reagentes, o níquel é mais nobre que o ferro e, além disso, forma uma camada de óxido que protege o aço espontaneamente. Para comprovar esse fato, demonstra-se que a restauração da película inerte protetora que tenha sido retirada de um aço inoxidável ao Cr-Ni é muito mais rápida do que a de um aço inoxidável somente ao cromo.

O segundo grupo, menos importante, apareceu na década de 30 e o seu desenvolvimento

ocorreu durante a Segunda Guerra Mundial, em razão da menor disponibilidade de níquel. Neles, parte do níquel (cerca de 4%) é substituído por outros elementos de tendência austenitizante, como o manganês (em torno de 7%) e o nitrogênio (em teores não superiores a 0,25%).

As características principais dos aços inoxidáveis austeníticos são:

- não magnéticos;
- não endurecíveis, por serem austeníticos;
- quando encruados, apresentam um fenômeno interessante: o aumento de dureza que se verifica é bem superior ao que se encontraria, mediante a mesma deformação, em outros aços. Esse aumento além do normal da dureza pode ser atribuído à instabilidade da austenita que, sob o efeito das tensões do encruamento, transforma-se parcialmente e paulatinamente em ferrita. Essa ferrita, supersaturada de carbono, nas mesmas condições que uma martensita, contribui para o endurecimento excepcional do aço. O estiramento a frio, por exemplo, do aço 18-8 pode produzir resistência à tração da ordem de 250 kgf/mm^2 (2450 MPa) com uma porcentagem de deformação que num aço comum não produziria mais do que cerca de 140 kgf/mm^2 (1370 MPa).

Um reaquecimento a temperaturas moderadas do aço encruado (que se encontrará no estado ferrítico) restaura a austenita.

Nota-se ainda nos aços inoxidáveis austeníticos que, à medida que o teor de níquel aumenta, o efeito do encruamento é menos pronunciado, tendo em vista a ação estabilizadora desse elemento. A importância desse fenômeno é tão grande que se costuma classificar os aços austeníticos pelos níveis de resistência que se consegue pelo encruamento, desde o tipo recozido mole até o tipo inteiramente duro. Na prática são obtidos valores muito maiores. Por exemplo, conforme a porcentagem do encruamento, o aço do tipo AISI 301 pode apresentar valores correspondentes às principais propriedades mecânicas indicadas.

Um dos fenômenos indesejáveis que pode ocorrer nos aços inoxidáveis austeníticos é a corrosão intergranular, devido à precipitação de carboneto de cromo. Um dos meios de evitá-la é pela adição de Ti e de Nb, porque esses elementos fixam o carbono na forma de carbonetos de Ti e de Nb.

Tabela 16 - Composição química dos principais aços inoxidáveis austeníticos.

AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS NÃO TEMPERÁVEIS - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)								
AISI	C Máx.	Mn Máx	Si Máx.	P Máx.	S Máx.	Cr	Ni	Outros Elementos
201	0,15	5,5-7,5	1	0,06	0,03	16,0-18,0	3,50 - 5,50	N 0,25 máx.
202	0,15	7,5-10	1	0,06	0,03	17,0-19,0	4,00 - 6,00	N 0,25 máx.
301	0,15	2	1	0,045	0,03	16,0-18,0	6,00 - 8,00	N 0,10 máx.
302	0,15	2	0,75	0,045	0,03	17,0-19,0	8,0-10,0	N 0,10 máx.
303	0,15	2	1	0,2	0,15 mín.	17,0-19,0	8,0- 10,0	Mo 0,60 máx.
304	0,08	2	0,75	0,045	0,03	18,0-20,0	8,0-10,5	N 0,10 máx.
304L	0,03	2	0,75	0,045	0,03	18,0-20,0	8,0- 12,0	N 0,10 máx.
305	0,12	2	0,75	0,045	0,03	17,0-19,0	10,5-13,0	—
308	0,08	2	1	0,045	0,03	18,0-21,0	10,0-12,0	—
309	0,2	2	1	0,045	0,03	22,0-24,0	12,0-15,0	—
309S	0,08	2	0,75	0,045	0,03	22,0-24,0	12,0-15,0	—
310	0,25	2	1,5	0,045	0,03	24,0-26,0	19,0-22,0	—
310S	0,08	2	1,5	0,045	0,03	24,0-26,0	19,0-22,0	—
314	0,25	2	1,5-3,0	0,045	0,03	23,0-26,0	19,0-22,0	—
316	0,08	2	0,75	0,045	0,03	16,0-18,0	10,0-14,0	Mo 2,00 - 3,00
316L	0,03	2	0,75	0,045	0,03	16,0-18,0	10,0-14,0	Mo 2,00 - 3,00
317	0,08	2	0,75	0,045	0,03	18,0-20,0	11,0-15,0	Mo 3,00 - 4,00
347	0,08	2	0,75	0,045	0,03	17,0-19,0	9,0- 13,0	Nb 10xC-1,00
348	0,08	2	0,75	0,045	0,03	17,0-19,0	9,0- 13,0	Nb+Ta 10xC -1,00; Ta 0,10 máx. Co 0,20

Na figura 40 observa-se a microestrutura típica dos aços inoxidáveis austeníticos.

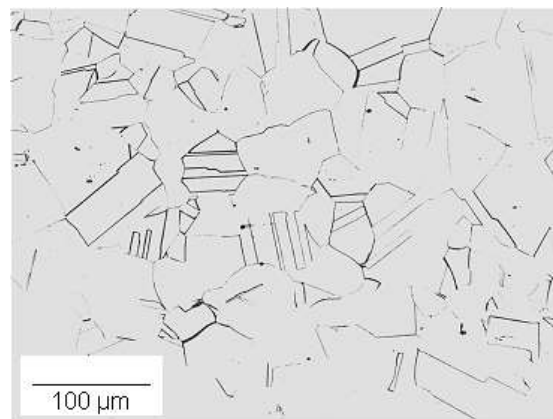


Figura 40 - Fotografia de uma microestrutura austenítica. [3].

2.3.1. Propriedades e aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos

As propriedades mecânicas desses aços dependem essencialmente da condição do material, ou seja, se ele se encontra no estado recozido ou encruado (um quarto duro, meio duro, três quartos duro ou totalmente duro). Essas propriedades dependem igualmente da forma do produto acabado ou semi-acabado (barras, fios, tiras, chapas etc) e, obviamente, da composição química. Como esses aços não são endurecíveis por têmpera, o aumento da dureza e resistência mecânica só pode ser obtido por encruamento.

A tabela 17 apresenta o efeito do encruamento nas propriedades do aço AISI 301.

Tabela 17 – Efeito do encruamento no aço AISI 301.

Grau de encruamento	Redução da seção aprox.	Limite de resistência à tração		Limite de escoamento		Alongamento mínimo, em 25mm
	[%]	[kgf/mm ²]	[MPa]	[kgf/mm ²]	[MPa]	[%]
¼ duro	10 a 15	88,0	860	53,0	520	25
½ duro	20	105,0	1030	77,0	760	15
¾ duro	30	123,0	1210	95,0	930	10
Totalmente encruado (duro)	40	130,0	1280	98,0	960	8

Na tabela 18 as principais propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos.

Tabela 18 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos.

AISI	Limite de resistência [MPa]	Limite de escoamento [MPa]	Alongamento em 2" [%]	Dureza Rockwell
201	655	310	40	B90
202	612	310	40	B90
205	831	476	58	B98
301	758	276	60	B85
302	612	276	50	B85
302B	655	276	55	B85
303	621	241	50	
303SE	621	241	50	
304	579	290	55	B80
304L	558	269	55	B79
304N	621	331	50	B95
305	586	262	50	B80
308	793	552	40	
309	621	310	45	B85
309S	621	310	45	B85
310	655	310	45	B85
310S	655	310	45	B85
314	689	345	40	B85
316	579	290	50	B79
316F	586	262	60	B85
316L	621	290	50	B79

- Tipo 301: este aço é, juntamente com os tipos 302, 304 e 302B, o mais popular; possui boa trabalhabilidade e é empregado em ornamentação, utensílios domésticos, fins estruturais e equipamentos para a indústria química, naval, fabricação de alimentos, transporte etc.
- Tipo 302: características idênticas aos do tipo 301 e aplicações semelhantes.
- Tipo 302B: devido à presença de silício, possui melhor resistência à formação de casca de óxido a temperaturas mais elevadas. Emprega-se em peças de fornos.
- Tipo 303: características de fácil usinabilidade, usando em eixos, parafusos, porcas, peças de carburador, buchas, válvulas etc.
- Tipo 304: menos suscetível à corrosão intercrystalina, pelo teor mais baixo de carbono; equipamento para processamento de alimentos, recipientes criogênicos.
- Tipo 308: maior resistência à corrosão que o AISI 304 para eletrodos de solda, fornos industriais, etc.
- Tipo 309: boa resistência mecânica e à oxidação a altas temperaturas; para equipamento da indústria química, peças de fornos, estufas, peças de bombas, etc.
- Tipo 309S: devido ao baixo teor de carbono permite soldagem com menor risco de corrosão intercrystalina.
- Tipo 310: boa estabilidade à temperatura de soldagem; eletrodos de solda, equipamentos para indústria química, peças de fornos, estufas. Resiste à oxidação até temperaturas de 1050°C ou 1100°C.
- Tipo 316: melhor resistência à corrosão química para equipamentos da indústria química, indústria de papel, etc.
- Tipo 317: melhor resistência à corrosão que o 316; aplicações idênticas.
- Tipo 321: tipo 18-8 estabilizado contra corrosão intercrystalina a temperaturas elevadas para aplicações que exigem soldagem: vasos de pressão, juntas de expansão, etc.
- Tipo 347: condições de aplicações idênticas ao tipo 321.
- Tipos 201 e 202: resistência à corrosão inferior à dos tipos ao Cr-Ni; contudo apresenta em geral melhor resistência mecânica a temperaturas elevadas.
- Tipos 304N e 316N: devido à presença de nitrogênio, possuem melhores limites de escoamento, sem prejuízo à corrosão, com aplicações em estruturas muito solicitadas, como aparelhos de pressão na indústria química.
- Tipo 329: este é um aço de microestrutura mista duplex austenita-ferrita. Apresenta melhor soldabilidade que os aços inoxidáveis ferríticos, melhor resistência à corrosão sob tensão que os aços austeníticos e são praticamente isentos dos riscos de corrosão intercrystalina. Por isso, tem sido utilizado em aplicações sujeitas à corrosão em ambientes marítimos e para o tratamento de substâncias alimentícias salgadas.

2.3.2. Tratamento térmico dos aços inoxidáveis austeníticos

Esses aços não são temperáveis por não possuírem temperaturas de transformação típicas A1 e A3. Contudo, podem ser submetidos a determinados tratamentos térmicos, a seguir descritos:

Solubilização - Este tratamento é uma espécie de têmpera e visa garantir a manutenção da estrutura austenítica à temperatura ambiente. Consiste em aquecer-se o aço a uma temperatura elevada para remover as modificações estruturais resultantes dos processos de fabricação, dissolver os carbonetos presentes (sobretudo os de cromo) e, após o tempo necessário à temperatura, resfriar rapidamente. O resfriamento deve ser rápido para evitar a precipitação de carbonetos, a qual acontece na faixa 450°C/850°C. A Tabela 19 indica alguns valores de temperatura para o tratamento de solubilização. O tempo à temperatura depende das dimensões das peças e deve ser o mínimo necessário. Para espessuras da ordem de 1,5 a 3,0 mm o tempo é de 3 a 5 minutos. O resfriamento é em água ou o ar em peças de pequena espessura (microns).

Alívio de tensões - O objetivo é eliminar, total ou parcialmente, as tensões internas que se originaram nas peças acabadas durante sua deformação plástica ou durante a soldagem e melhorar as propriedades elásticas do material fortemente encruado. O aquecimento é feito a uma temperatura inferior a que pode provocar a precipitação de carboneto de cromo nos contornos dos grãos, ou seja, entre 350°C e 430°C, entre 30 minutos e 2 horas, de acordo com as dimensões das peças; com resfriamento ao ar.

Tabela 19 - Temperaturas de solubilização.

Tipo	Temperatura [°C]
201, 202	1010/1120
301, 302, 302B	1010/1120
303, 303 SE	1010/1120
304, 305, 308	1010/1120
304 L	1010/1120
309, 309 S	1040/1120
310, 310 S	1040/1065
314	1040/1120
316	1040/1120
317	1065/1120
316L, 317L	1040/1105
321	955/1065
347, 348	980/1065

Estabilização - Este é um tratamento aplicado nos aços estabilizados do tipo AISI 321 com o objetivo de garantir a máxima resistência à corrosão. Consiste no aquecimento, entre 840°C e 900°C durante cerca de cinco horas, dependendo das dimensões das peças.

Tratamentos termos-químicos - O mais indicado é a nitretação, mediante o emprego das técnicas usuais. A nitretação permite obter dureza superficial da ordem de 62 a 64 Rockwell C.

Existe ainda uma operação, chamada sensibilização, a qual, na realidade não pode ser considerada um tratamento térmico. Um aço inoxidável sensibilizado é um aço que está em condições de sofrer corrosão intergranular, fenômeno que se origina pela precipitação de carboneto de cromo nos contornos dos grãos. A corrosão intergranular, ou seja, a existência de aço sensibilizado é evitada pela adição dos elementos estabilizadores do cromo, como nióbio e titânio e os aços com essas adições são chamados estabilizados. O fenômeno de corrosão intergranular é mais evidente nos aços inoxidáveis austeníticos de carbono mais elevado, e interessa de modo particular em estruturas soldadas, porque ocorre geralmente na faixa de temperaturas entre 450°C e 850°C para os aços inoxidáveis austeníticos e entre 1250°C e 1300°C para esses aços no estado estabilizado.

Desse modo, a operação de sensibilização não é recomendada como um tratamento térmico dos aços inoxidáveis. A operação é levada a efeito apenas para testar a suscetibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos.

Em resumo, para os aços inoxidáveis austeníticos de carbono mais elevado e não estabilizados, se a sua suscetibilidade à corrosão intergranular pelo seu aquecimento entre 450°C e 850°C se o aço não estiver estabilizado e entre 1250°C e 1300°C se ele estiver estabilizado.

2.3.3. Aços inoxidáveis superausteníticos AISI 904L

O aço inoxidável superaustenítico AISI 904L com 25 % Ni e 20 % Cr com adições de molibdênio (4 a 4,8%) e cobre (entre 1 e 2 %), trata-se de um aço inoxidável com elevado teor de molibdênio, distingue-se pela sua excelente resistência à corrosão localizada, à corrosão por pites, à corrosão galvânica e em forma especial à corrosão em ambientes fortemente agressivos. É especialmente empregado em meios sulfurosos, fosfóricos, hidrocloreiros, na indústria de fertilizantes, instalações “offshore”, indústria química e petroquímica, assim como também na produção de papel e celulose. A adição de cobre melhora a resistência à corrosão nos meios ácidos (Rabensteiner, 1985; Liljas, 1985). Quando comparados a outros tipos de aços inoxidáveis, como observados na figura 41, pode-se constatar seu superior desempenho.

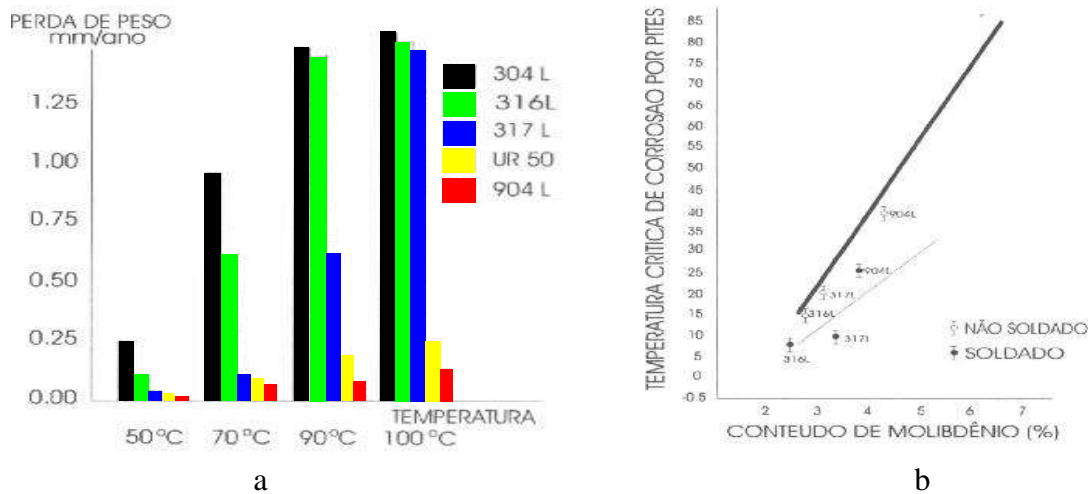


Figura 41. Comparação do aço 904L com outros tipos de aços inox (a) no ácido fosfórico e (b) no efeito do molibdênio na corrosão por pites (Thomas and Worman, 1986; Creusot Ind., 1990).

Algumas dificuldades ocorrem nestes aços quando soldados, podem ocorrer fenômenos indesejáveis, tais como, trincas a quente, sensitização, formação de fase sigma e segregação, que podem afetar a qualidade e integridade da união soldada, principalmente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão (Perteneceer, 1990).

Nos aços superausteníticos, a estrutura austenítica estável (figura 42), é produzida pelo elevado teor de níquel e controle do teor de nitrogênio, a desvantagem deste tipo de estrutura durante a soldagem é que ela só pode ser obtida durante a solidificação do cordão de solda por solidificação primária da austenita, o que incrementa a tendência à fissuração a quente em comparação com os metais de solda, que contém ferrita delta. Esse fenômeno, associado à segregação de elementos que promovem a formação de constituintes de baixo ponto de fusão, é acentuado pelo maior coeficiente de dilatação da rede cristalina austenítica, que produz no material grandes esforços de contração térmica, o que facilita a fissuração a quente na forma de trincas de solidificação no metal de solda, ou como trincas de liquação na zona termicamente afetada (ZTA), seja no metal de base como na zona fundida de uma soldagem multipasse (Perteneceer, 1990; Bilmes, 1992).

As trincas de liquação são favorecidas pelo crescimento de grão na ZTA, uma vez que isso acentua a segregação nos contornos de grão e com isso a formação de fases de baixo ponto de fusão, porque na região não misturada ou parcialmente fundida apresenta um nível elevado de segregação, principalmente de molibdênio. O recurso conhecido para minimizar

ou eliminar a tendência à fissuração a quente é utilizar materiais de adição que permitam a formação de ferrita delta (2 a 5 %) o que permitiria reduzir a concentração de segregação, porém, nestes aços quando expostos a condições de serviço em meios corrosivos, a ferrita delta presente traz consigo uma redução da resistência à corrosão (Bilmes, 1992; Folkhard, 1988).

Com relação à precipitação da fase sigma (σ), segundo a literatura (Padilha, 1994) se o cromo equivalente for superior a 17,8 % é esperada a precipitação da fase sigma e se o aço contiver molibdênio também pode precipitar a fase qui (χ), sendo que a fase sigma não dissolve elementos intersticiais (carbono, boro e provavelmente nitrogênio) e a fase χ pode dissolver carbono. Por conseguinte, além de outras razões de ordem metalúrgica, nos aços superausteníticos, há necessidade do empobrecimento prévio da matriz, o que pode ser feito pela precipitação de carbonetos e boretos ou limitando o teor de carbono a níveis baixos, como é o caso dos aços AISI 904L. De qualquer forma as fases σ e χ são consideradas negativas para as propriedades mecânicas e corrosivas dos aços superausteníticos.

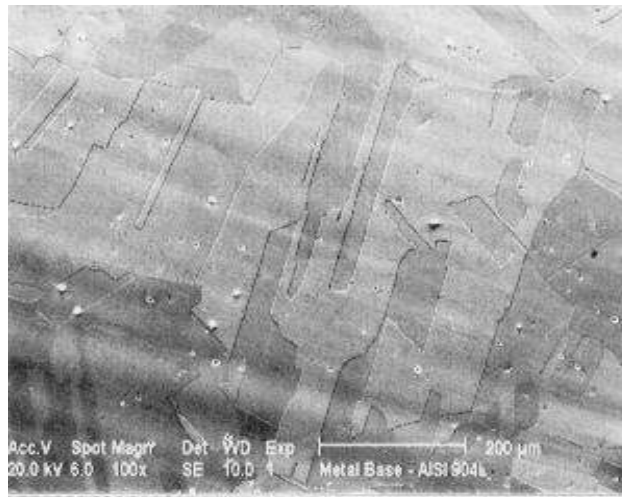


Figura 42. Microestrutura típica completamente austenítica, com maclas dessa estrutura cristalina.

2.4. Aços inoxidáveis duplex

2.4.1. Histórico, definições e desenvolvimento.

Um desenvolvimento relativamente recente ocorreu com a combinação de características dos aços inox austeníticos e ferríticos, gerando os aços austeno-ferríticos, também conhecidos com aços duplex. A primeira menção sobre os aços duplex ocorreu em 1927, através de pesquisas realizadas por Bain e Griffith. Este foi o ponto de partida para o desenvolvimento deste grupo de aços. Cerca de quarenta anos depois, estes aços começaram a resolver muito dos problemas de corrosão existentes nas indústrias de óleo e gás, indústrias químicas, de celulose e de papel.

No trabalho de Bain e Griffith foi mencionada a existência de um campo bifásico composto de austenita e ferrita. Alguns anos mais tarde, foram documentados os primeiros resultados de ensaios de corrosão em água do mar, os quais apresentaram excelente resistência à

corrosão intergranular. A necessidade de aços com melhor resistência à corrosão sob tensão em meios agressivos e com alta resistência renovaram o interesse nos aços duplex.

Em 1947, a marinha francesa normalizou uma nova liga, chamada UR50 (21% Cr, 7% Ni, 2,5% Mo, 1,5% Cu e 0,07%N), que apresentava um limite de escoamento superior a 400 MPa. Naquele tempo, o controle dos teores de oxigênio, enxofre e carbono não era satisfatório e os produtos feitos com UR50 frequentemente apresentavam trincas, além de serem muito frágeis.

No início dos anos 50, a escassez de níquel incentivou o desenvolvimento de aços inoxidáveis com teores de níquel mais baixos. Isto forçou o aperfeiçoamento dos aços duplex com relação a conformabilidade a quente, soldabilidade e resistência à corrosão. Os desenvolvimentos desta época não levaram a produtos com boa tenacidade. A razão principal foi o não reconhecimento da necessidade de tratamentos de solubilização seguidos de resfriamento rápido para evitar a precipitação de fases indesejáveis.

Uma nova escassez de níquel no final dos anos 60 levou a uma nova etapa no desenvolvimento dos aços duplex. Neste período, a excelente combinação de propriedades e o potencial de uso foram definitivamente reconhecidos.

No início dos anos 70, os metalurgistas já tinham conhecimento da relação desejável de austenita e ferrita, que propicia propriedades mecânicas e químicas melhores que as dos aços austeníticos e ferríticos se comparados separadamente. Da mesma forma tinham conhecimento dos teores máximos aceitáveis de impurezas. As dificuldades residiam nos processos de fabricação disponíveis na época. Somente após a introdução dos processos VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) e AOD (Argon-Oxygen Decarburization) foi possível a fabricação dos aços duplex com baixos teores de elementos residuais tais como enxofre e oxigênio entre outros.

Como resultado de todos esses desenvolvimentos, um grande número de ligas foi introduzido no mercado. Hoje, cerca de vinte grandes fabricantes mundiais produzem aço duplex com aproximadamente oitenta composições diferentes. Estes aços apresentam vantagens através do seu conjunto de propriedades mecânicas e químicas em relação aos aços inox tradicionais. Apesar disso a plena utilização deste tipo de aço ainda depende de maior pesquisa e desenvolvimento dos materiais e processos.

Definições

O ASM Handbook (American Society for Metals) define os aços inoxidáveis duplex, como sendo ligas de duas fases com base no sistema Fe-Cr-Ni. Estes materiais compreendem em sua microestrutura aproximadamente proporções iguais de ferrita e de austenita. São caracterizados pelo baixo teor de carbono (<0.03 wt%) e adição de molibdênio, tungstênio, nitrogênio e cobre.

Desenvolvimento

Segundo Nordberg, o desenvolvimento e a difusão de uma classe de materiais dependem de fatores como a relação custo/propriedades, as novas tecnologias de fabricação, o nível de conhecimento científico disponível e a demanda. Dentre estes fatores o custo total dos componentes metálicos dos aços duplex é relativamente baixo em comparação com os aços austeníticos, devido principalmente aos seus baixos teores de níquel. A relação custo/desempenho de componentes metálicos considerando a resistência à corrosão por pites, é mostrada pela Figura 43.

A resistência à corrosão por pites, que é uma propriedade importante na seleção dos aços inox, é determinada pelos teores de Cr, Mo e N. Esta determinação resulta num equivalente numérico, que é utilizado para diferenciar os aços duplex dos superduplex. Este equivalente numérico é dado pela seguinte equação:

$$PRE = (\% Cr) + 3,3. (\% Mo) + 16.(\% N) \quad (1), \text{ onde:}$$

PRE = resistência equivalente à corrosão por pites.

% = porcentagem em peso do elemento

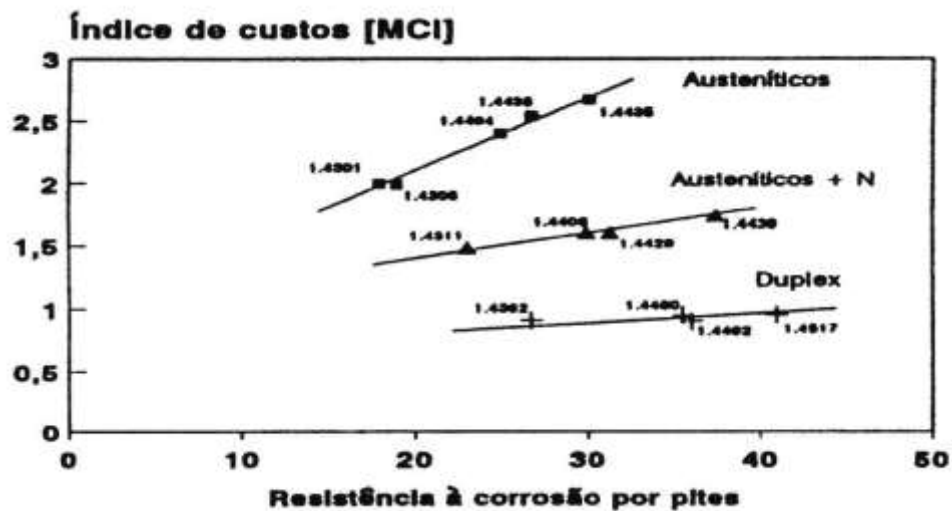


Figura 43 - Relação custo/desempenho de componentes metálicos em função da resistência à corrosão por pites para vários aços austeníticos e duplex. [4]

Microestrutura

Para que possamos descrever as principais características dos aços inoxidáveis duplex devemos comentar seu processo de solidificação e seu comportamento mecânico em função das fases presentes em sua microestrutura. A figura 44 apresenta uma microestrutura típica.

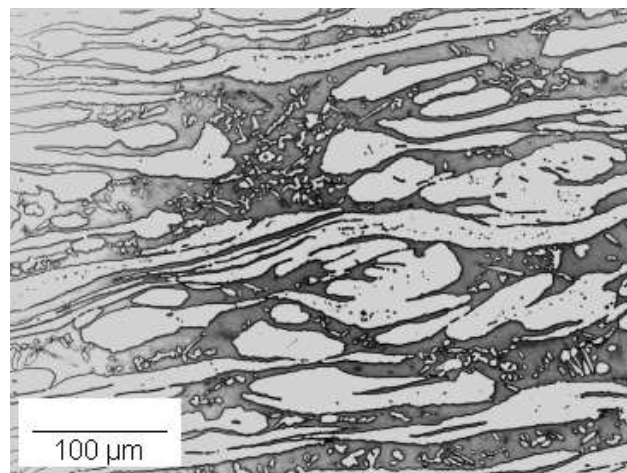


Figura 44 - Fotografia de uma microestrutura duplex. [3]

As transformações microestruturais a que os aços duplex estão sujeitos em serviço e em fabricação, assim como sua influência nas propriedades e características do material, são

numerosas e complexas. Por esta razão a fabricação, o processamento (inclusive a soldagem) e a utilização adequada desses materiais exigem um considerável nível de conhecimento técnico e científico.

Diagrama de fases Fe-Cr-Ni

Uma das melhores maneiras de se explicar o sistema duplex Fe-Cr-Ni, baseia-se na utilização dos diagramas pseudo-binários obtidos originalmente por Schaeffmeister e Ergang. Estes diagramas foram posteriormente detalhados por Pugh e Nisbet. A Figura mostra alguns diagramas Fe-Cr-Ni para teores de ferro que variam de 50 a 90%.

Dos diagramas Fe-Cr-Ni, o mais utilizado no estudo dos aços inoxidáveis duplex é o que possui aproximadamente 70% de ferro. Com base neste diagrama podemos ressaltar alguns pontos:

a) os limites das fases alfa/(alfa+gama) e gama/(alfa+gama) não são verticais e conseqüentemente a proporção de alfa e gama varia com a temperatura. A altas temperaturas a estrutura toma-se mais ferrítica. Por esta razão o desenvolvimento adequado de uma estrutura duplex é alcançado através do trabalho a quente e recozimento na faixa de temperatura de 1000 a 1150°C.

b) a microsegregação no lado austenítico deve ser mais intensa que no lado ferrítico, pois as linhas *liquidus* e *solidus* do lado austenítico são quase horizontais.

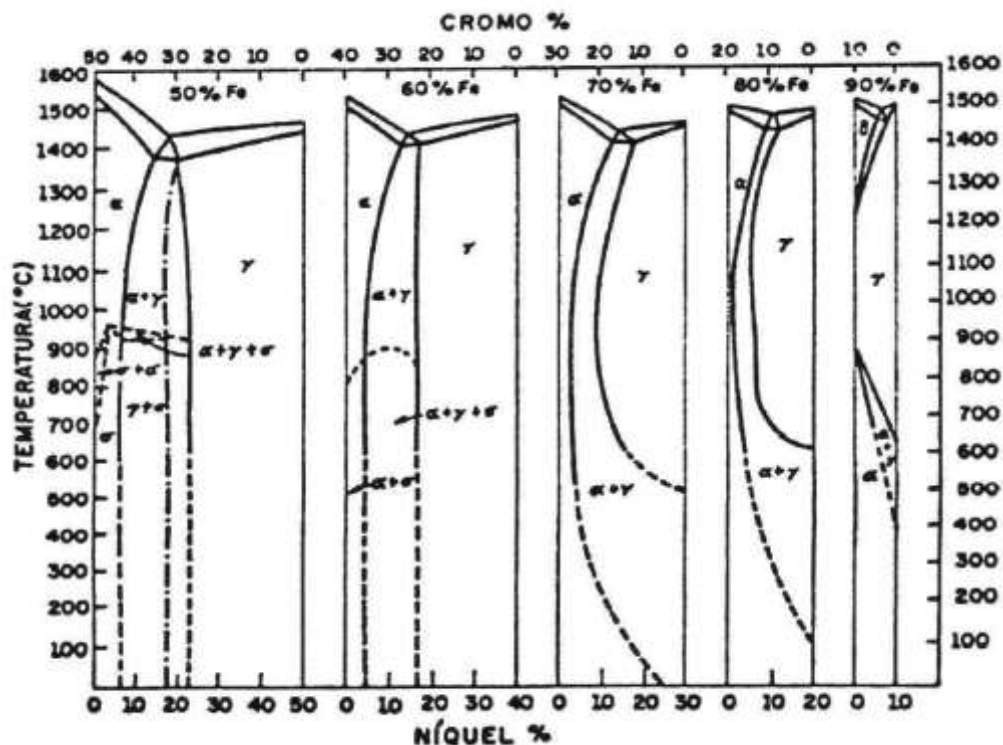


Figura 45 - Diagramas Fe-Cr-Ni para teores de ferro entre 50 e 90%. [4]

Composição

Considerando um diagrama pseudo-binário com teor de ferro de 68% em peso), conforme a Figura , podemos considerar as seguintes características:

a) com aproximadamente 30% Cr e 2% Ni (composição indicada pela linha A), o aço irá solidificar-se completamente de forma ferrítica, permanecendo assim até a temperatura ambiente;

b) se o teor de cromo diminuir para 28% e conseqüentemente o teor de níquel aumentar para 4% (composição indicada pela linha B), o aço irá se solidificar como ferrita, permanecendo totalmente ferrítico até aproximadamente 1200°C, onde então penetrará no campo bifásico alfa + gama. Esta microestrutura irá se desenvolver e manter-se-á até a temperatura ambiente. Convém salientar que esta liga, por estar bem à esquerda do campo bifásico alfa + gama, terá uma microestrutura rica em ferrita;

c) durante o resfriamento, os aços duplex comerciais contendo 25%Cr e aproximadamente 7%Ni (indicado pela linha C), entram no campo bifásico a temperaturas mais elevadas, permitindo um tempo maior para a difusão na transformação de ferrita para austenita no estado sólido. Uma liga com a composição “C”, irá se solidificar como ferrita e permanecerá nesta forma por uma pequena faixa de temperatura, quando então entrará no campo bifásico.

Convém notar que as ligas A, B e C solidificar-se-ão primeiramente como ferrita e terão, portanto, matrizes ferríticas.

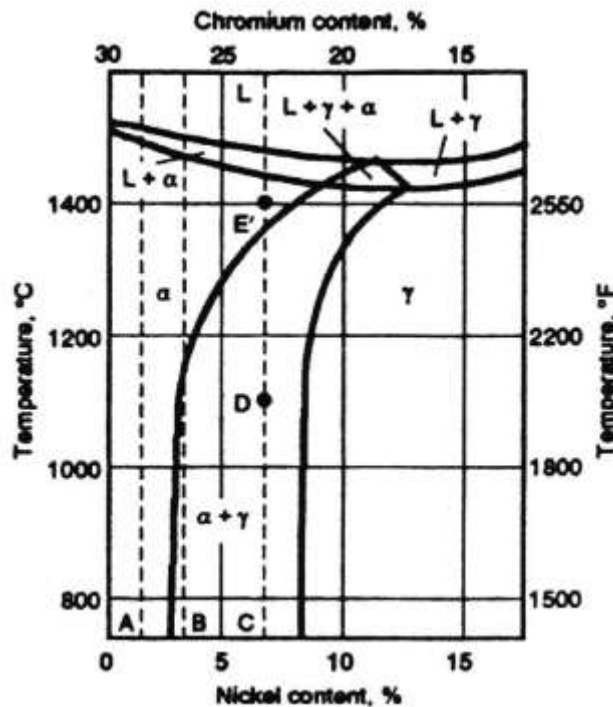


Figura 46 - Diagrama pseudo-binário com teor de ferro de 68%. [4]

2.4.2. Tipos de Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex, assim como os outros tipos de aços inoxidáveis, também podem ser encontrados com composições diferentes. Basicamente os aços inoxidáveis duplex podem ser divididos em quatro tipos genéricos em função do aumento da resistência à corrosão, que são:

Fe—23Cr—4Ni—0,1N

Fe—22Cr—5,5Ni—3Mo—0,15N

Fe—25Cr—5Ni—2,5Mo—0,17N—Cu

Fe—25Cr—7Ni—3,5Mo—0,25N—W—Cu

Assim como os austeníticos (18-8), os aços inox duplex são conhecidos pelos teores de cromo e níquel presentes na liga. As ligas descritas acima são denominadas 2304, 2205, 25%Cr e 2507. Esta última denominada de aço inoxidável superduplex.

A distinção entre os aços inoxidáveis duplex e os superduplex está na composição química e conseqüentemente no valor da resistência equivalente à corrosão por pites (PRE).

A resistência à corrosão por pites (PRE) tem por objetivo determinar a extensão da resistência do material quando este é utilizado em ambientes agressivos. Uma equação empírica foi desenvolvida para a determinação deste parâmetro, porém só leva em consideração o efeito da composição química. O cálculo do PRE é feito em função dos teores de cromo, molibdênio e nitrogênio, conforme se pode notar na expressão (1).

Um aço inoxidável é classificado como duplex quando seu PRE é menor que 40 enquanto que os superduplex apresentam valores superiores a este. Os aços superduplex foram desenvolvidos originalmente para resistir à corrosão marinha, mas tem sido utilizado também em indústrias químicas e de processos onde são submetidos a condições extremamente corrosivas.

O aço inoxidável duplex 2304 (UNS S32304) é um aço inox duplex baixa liga que foi desenvolvido como uma alternativa para o aço AISI 304, 304L 316 e 316L. Apresentam elevada resistência à corrosão sob tensão o que garante algumas vantagens quando há a presença de cloretos no meio. Estes aços são bastante utilizados nos pré-aquecedores dos digestores das indústrias de papel e celulose, em engrenagens para transmissão de torque e em sistemas de tensionamento de plataformas marítimas.

O aço inoxidável superduplex 2507 é especialmente designado para ambientes agressivos que apresentem cloretos. Alguns exemplos de aplicações são tubos para trocadores de calor utilizados em refinarias, propulsores, indústrias que utilizem água do mar como líquido refrigerante, e outros produtos sujeitos a altos carregamentos mecânicos em ambiente marítimo ou que apresente cloretos.

A composição química típica de alguns aços inox duplex e superduplex é apresentada na Tabela 20.

Tabela 20 - Composição química típica de alguns aços inoxidáveis duplex e superduplex (% em peso).

Composição Química (%)							
Aços	UNS	Cr	Ni	Mo	N	Outros	PRE
Duplex	S32304	23	4,00	0,10	-	-	25
	S31803	22	5,50	3,00	0,15	-	33 - 35
Super Duplex	S32750	25	7,00	3,50	0,30	-	43
	S32550	25	6,50	4,00	0,25	-	41
	S32760	25	7,00	3,50	0,25	W e Cu = 0,7	41

Algumas propriedades mecânicas dos aços 2304, 2205 e 2507 podem ser mais bem avaliadas na Figura 47 e Figura 48.

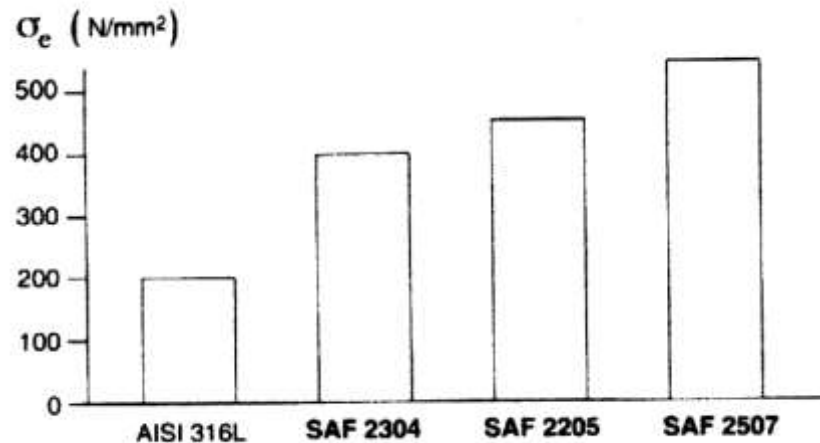
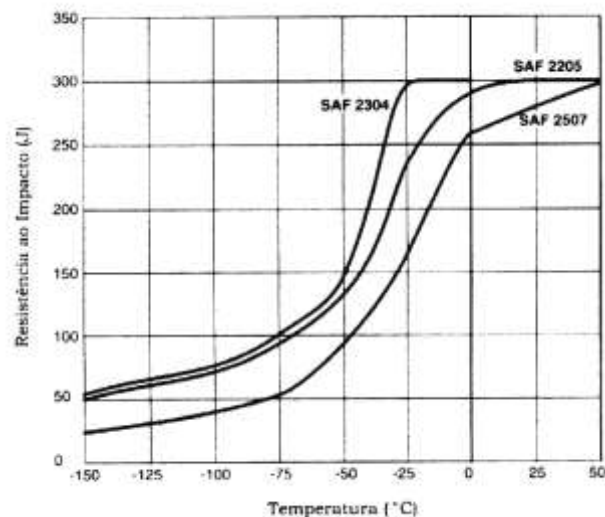


Figura 47 - Comparação do limite mínimo de escoamento para três tipos de aços inoxidáveis



duplex e para o austenítico 316L. [4]

Figura 48 – Comparação entre os valores de resistência ao impacto para os aços SAF 2304, SAF 2205 e SAF 2507 (amostras para ensaio Charpy 10x10mm, entalhe em V). [4]

2.4.3. Propriedades

Os aços inoxidáveis duplex pertencem a uma nova classe de materiais que apresentam resistência mecânica superior além de elevada resistência à corrosão em meios agressivos, quando comparados aos aços inoxidáveis convencionais. Estas propriedades superiores são conseguidas através da composição química e do tratamento termomecânico durante a laminação da chapa. Esses fatores produzem uma microestrutura composta por partes aproximadamente iguais de ferrita e austenita.

Em relação às propriedades, os aços inox duplex combinam algumas das características dos aços austeníticos e ferríticos. A resistência à tração dos aços duplex é aproximadamente igual à dos aços austeníticos, a tensão de escoamento é cerca de duas a três vezes maior e a resistência à corrosão sob tensão do duplex é maior que a dos aços austeníticos. A Tabela 21 mostra uma comparação entre as propriedades de alguns aços inoxidáveis comerciais.

Os aços inox duplex com baixo teor de carbono mostram boa resistência à corrosão por pites em meios contendo íons cloreto e em água do mar, o que os torna úteis em um grande campo de aplicações, como em instalações de bombeamento de óleo, usinas de tratamento de água, engenharia marinha, indústrias químicas e de papel e celulose. A boa resistência à corrosão ocorre devido ao baixo teor de carbono, que minimiza ou evita a formação de uma rede de carbonetos de cromo que fragilizam a estrutura, pois reduzem o teor de cromo nas proximidades dos contornos de grão.

Fazendo-se uma comparação entre os aços inox austeníticos mais usados, AISI 304, 304L 316 e 316L, com um aço duplex, UNS S31803 (SAF 2205), pode-se notar que, em testes laboratoriais, o aço duplex tem mostrado boa resistência à corrosão sob tensão.

Tabela 21 - Propriedades de alguns aços inoxidáveis duplex em comparação com o 316 e o 430.

Ligas		Propriedades à Temperatura Ambiente (recozido)		
Designação Comercial	Designação UNS/ASME	Lim. Escoamento (0.2%) MPa	Lim. Resistência (MPa)	Alongamento (%)
Ferralium 255	UNS S32 550	mín. 480	mín. 740	mín. 20
	ASME 1883			
7 Mo Plus	UNS S32950	565	683	31
	ASME 1520			
Uranus50	UNS S32404	315-440	590-800	20-25
3RE60	UNS S31500	450	700-900	30
	ASME 1475			
SAF 2205	UNS S31803	410-450	680-900	25
Austenítico 316	UNS 543090	205	515	40
Ferrítico 430	UNS 843200	205	450	22

No ambiente industrial, a grande variedade de condições torna de grande importância a seleção dos materiais. As propriedades que os aços duplex oferecem, trazem novas soluções para áreas onde os aços comuns e os aços inox austeníticos falham ou apresentam problemas. Algumas destas propriedades serão aqui descritas em mais detalhes.

A Tabela 22 mostra algumas propriedades mecânicas dos aços duplex e super duplex.

Tabela 22 - Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis à temperatura ambiente (material: chapas recozidas).

Propriedades Mecânicas						
Aço	UNS	Estrutura	Lim. de Resist. (Mpa)	Lim. De Escoam. (0,2%)	Alongam. (%)	Dureza (máx)
SAF 2304	S32304	Duplex	600 - 820	400	25	HV 230
SAF 2507	S32750	Super Duplex	800 - 1000	550	25	HV 290
SAF 2205	S31803	Duplex	680	450	25	HRc 32
Ferralium 255	S32550	Duplex	760	550	15	HRc 32
7-Mo Plus	S32950	Duplex	690	480	15	HRc 31

A alta tensão de escoamento dos duplex é uma vantagem nos projetos de engenharia no que diz respeito à redução de peso. O alongamento é menor que o dos austeníticos, porém esta

característica garante adequação perante a maioria dos requisitos necessários à fabricação. A tenacidade é intermediária entre os austeníticos e os ferríticos. Sabe-se que o componente austenítico é responsável pela tenacidade do material.

2.4.4. Aplicações e Propriedades Físicas

Os aços duplex ocupam hoje uma posição de destaque dentro da classe dos inoxidáveis.

A tabela 23 mostra algumas das várias aplicações em diversos setores da indústria.

Tabela 23 – Algumas aplicações dos aços inoxidáveis duplex.

Segmento	Tipo de Aço			
Indústria	23% Cr, sem Mo, PRE=25	22% Cr,+Mo 30<PRE<36	25%Cr 32<PRE<40	26-27 %Cr PRE>40
Processos Químicos	Tubulações	Tanques de produtos químicos	Extratores de uréia, reatores, agitadores, trocadores de calor	Tubulações, bombas, sistemas de refrigeração de água de mar
Petroquímico	Reatores tubulares revestidos	Unidades de dessalinização e destilação	Carcasas de bombas de dessulfuração	Tubulações para meios contendo Cl ou HCl
Papel e celulose	Digestores, preaquecedores e evaporadores	Digestores contendo sulfatos e sulfitos	Digestores e preaquecedores	Equipamentos de branqueamento com cíoretos
Geração de energia	Reaquecedores, aquecedores de água de alimentação	Tubos de injeção de alta velocidade, poços geométricos		Trocadores de calor, geotérmicas e dessalificadoras
Extração de petróleo e gás - offshore	Resfriadores, tubulações e linhas de distensão.	Estruturas e revestimentos (H ₂ S e CO ₂)	Transporte de gás sulfuroso, bombas de injeção de água salgada.	Sistemas de refrigeração, bombas, vasos de pressão, de válvulas, separadores.

A Tabela 24 mostra as propriedades físicas de alguns aços típicos:

Tabela 24 – Propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis

PROPRIEDADES FÍSICAS DE ALGUNS AÇOS INOXIDÁVEIS			
	AISI 304	AISI 430	AISI 410
Módulo de elasticidade em tensão [Gpa]	193	200	203
Módulo de elasticidade em torção [Gpa]	86,2	-	-
Densidade [kg/m ³]	8060	7780	7780
Calor específico [J/kg.K]	503	460	460
Condutividade térmica [Jkg.K]			
100°C	0,113	0,182	0,174
500°C	0,149	0,183	0,201
Coeficiente de expansão térmica [10 ⁻⁶ /C]			
0 - 100°C	17,3	10,4	9,9
0 - 315°C	17,9	11	11,4
0 - 538°C	18,4	11,4	11,6
0 - 648°C	18,8	11,9	11,7
0 - 982°C	-	12,4	-
Ponto de fusão (faixa) [°C]	1398 a 1454	1427 a 1510	1483 a 1532

3. Emprego de aços inoxidáveis a quente.

3.1. Emprego de aços inoxidáveis a baixas temperaturas

Os aços carbono apresentam comportamento frágil, isto é, fraturam-se com relativa facilidade quando as temperaturas são muito baixas.

Para temperaturas criogênicas, os materiais indicados são os aços com estrutura austenítica, que mantêm um comportamento dúctil.

Os aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos têm sua fragilidade bastante aumentada em temperaturas da ordem de -20°C , não sendo recomendável a sua utilização quando as temperaturas forem inferiores a esta.

Os tipos 304, 310 e 347 podem ser empregados sob temperaturas de até -240°C (ponto de ebulição do neônio), e os demais tipos austeníticos de até -196°C (ponto de ebulição do nitrogênio).

3.2. Emprego de aços inoxidáveis a elevadas temperaturas

A principal propriedade mecânica que deve ser considerada para serviço realizado sob temperaturas elevadas é a resistência à fluência (tabela 25).

O processo de fluência consiste na deformação do material com o tempo, quando sujeito a esforços mecânicos, no caso de temperaturas elevadas.

Tabela 25 - Tensões admissíveis para serviços realizados a quente.

Tensões admissíveis para serviços realizados a quente							
Designação AISI	Limites de temperatura $^{\circ}\text{C}$		Tensões admissíveis-(kg/mm ²)-ASME VIII				
	Normas	Uso prático	40 $^{\circ}\text{C}$	210 $^{\circ}\text{C}$	370 $^{\circ}\text{C}$	540 $^{\circ}\text{C}$	650 $^{\circ}\text{C}$
405	540	470	10,5	9,3	8,4	2,8	-
410	650	570	11,4	10,1	9,2	4,5	0,7
410S	650	550	10,5	9,3	8,4	4,5	0,7
430	650	570	12,3	10,9	9,9	4,5	1,2
Tensões admissíveis para serviços realizados a quente							
Designação AISI	Limites de temperatura $^{\circ}\text{C}$		Tensões admissíveis-(kg/mm ²)-ASME VIII				
	Normas	Uso prático	40 $^{\circ}\text{C}$	250 $^{\circ}\text{C}$	425 $^{\circ}\text{C}$	650 $^{\circ}\text{C}$	815 $^{\circ}\text{C}$
304	815	620	13,2	11,2	10,6	4,2	1
304L	425	400	11	10,1	9,2	-	-
310	815	620	13,2	10,9	10,5	4,2	0,5
316	815	620	13,2	12,6	11,1	5,3	0,9
316L	455	400	11	10,1	8,7	-	-
317	815	620	13,2	12,6	11,1	5,3	0,9
321	815	600	13,2	12	10,8	2,5	0,2
347	815	600	13,2	10,5	10,3	3,1	0,5

Nestas curvas podem ser observados três estágios. No primeiro vê-se um rápido alongamento em função do tempo. Durante um período geralmente mais longo, a taxa de

deformação mantém-se Constant, caracterizando o segundo estágio. Em seguida ocorre um rápido aumento da deformação, no terceiro estágio, até a ruptura.

Como critério de projeto mecânico, os materiais são selecionados de acordo com o comportamento no segundo estágio, sendo aços resistentes a fluência os do tipo Cr-Mo, Cr-Ni-Mo ou Cr-Mo-V.

Na Tabela 26 estão representadas, para os principais tipos de aços inoxidáveis, as tensões admissíveis para serviços realizados a alta temperatura, bem como, na Tabela os limites máximos de temperatura, limites esses estabelecidos pela ASME (American Society of Mechanical Engineers) através do código ASME, SEC VIII.

Tabela 26 - Orientação para seleção de aços inoxidáveis sob temperaturas elevadas.

Orientação para seleção de aços inoxidáveis sob temperaturas elevadas			
Atmosfera	Temperatura máxima em serviço contínuo °C	Aço recomendado	Observações
Oxidante	650	5 - 6% Cr	Solda delicada
	850	Ferrítico 17% Cr	Solda delicada Pequena resistência à fluência
	900	Austenítico 18-8 e suas variedades	
	1100	Ferrítico 28% Cr Austenítico 25-12 Austenítico 25-20 Austenítico 35Ni - 20Cr	Evitar solda baixa resistência à fluência
	1150	Ligas Ni-Cr 60-20 ou 80-20	
Redutora carburizante	900	Austenítico 18-8	
	1000	Austenítico 25-20 Austenítico 35Ni - 20Cr	
	1100	Ligas Ni-Cr	
Redutora sulfurosa	700	Austenítico 18-8	
	750	Ferrítico 17% Cr	Evitar solda
	900	Austenítico 25-12 Austenítico 25-20	
	1000	Ferrítico 28% Cr	Evitar solda Pequena resistência à fluência

4. Corrosão em aços inoxidáveis

Muito dinheiro é gasto no mundo por causa da corrosão. Estima-se que nos Estados Unidos, o custo anual da corrosão supera os 150 bilhões de dólares, se desconhecem cifras para o Brasil, mas a grande costa atlântica e a existência de cidades com elevado nível de industrialização e contaminação ambiental permitem prever um elevado custo em corrosão.

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, podem-se considerar os processos de corrosão como reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor e, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Logo a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através da superfície.

Os aços inoxidáveis, como já foi dito, constituem uma das opções no combate a corrosão. Apresentam, quando comparados com outros metais, a vantagem de não precisarem de nenhum tipo de proteção superficial, além de serem de fácil limpeza e manutenção. Essas características permitem a utilização dos mesmos em condições altamente agressivas.

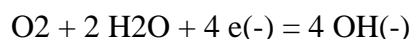
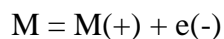
Apesar do nome “inoxidável” promover a idéia de que estes materiais não sofrem corrosão isto não é bem verdade, o aço AISI 304, por exemplo, sofre corrosão na presença de cloreto em meio ácido. Sendo o filme superficial óxido, compreende-se que os aços inoxidáveis têm melhor comportamento em meios oxidantes do que redutores: um meio redutor destrói o filme passivo ou não permite sua formação e um meio oxidante o preserva ou ajuda a formá-lo.

4.1. Tipos de corrosão em aços inoxidáveis

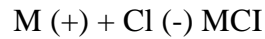
Corrosão uniforme: Caracteriza-se por um ataque uniforme em toda a superfície do material. Os aços inoxidáveis sofrem esta forma de corrosão em certos ácidos redutores, como o ácido sulfúrico. A corrosão uniforme não é das piores formas de corrosão, já que a vida útil de um equipamento que corrói desta forma, pode ser facilmente calculada. Ensaios de corrosão por imersão permitem calcular a perda de massa por unidade de área e tempo ($\text{mg}/\text{dm}^2 \text{ h}$) ou a penetração do ataque (mm/ano). Por ser uma forma de corrosão de fácil controle, a corrosão uniforme é, às vezes, utilizada benéficamente. É o caso da decapagem dos aços inoxidáveis em soluções nítrico - fluorídricas, operação na qual existe a dupla finalidade de eliminar os óxidos provenientes do tratamento térmico e de se conseguir uma limpeza adequada da superfície para se ter um filme passivo mais uniforme.

Corrosão por frestas: É uma forma de corrosão localizada que acontece em regiões com frestas ou em regiões fechadas, nas quais o meio corrosivo pode entrar e depois permanecer em condições estagnadas. Os aços inoxidáveis são particularmente sensíveis a esta forma de corrosão.

A fresta pode ser provocada por um detalhe de projeto, uma falha na execução de uma junta, ou um depósito na superfície do material (sujeira, produto de corrosão, incrustação). Madeiras, borrachas, plásticos, em contato com o aço inoxidável, podem propiciar esta forma de corrosão, desde que exista um meio capaz de iniciá-la. De um modo geral os meios que contém ânions cloreto são particularmente perigosos na corrosão por frestas dos aços inoxidáveis. Imaginemos uma fresta criada entre duas chapas de aço inoxidável em uma solução oxigenada de cloreto de sódio. A reação total contempla a dissolução do metal M (ferro e/ou cromo) e a redução de oxigênio.



Num primeiro estágio estas reações acontecem em toda a superfície do material. Depois de um tempo a concentração de oxigênio dentro da fresta, diminui. A dissolução do metal continua, mas a reação de redução de oxigênio se verifica somente fora da fresta. O excesso de cargas positivas $M(+)$ na solução dentro da fresta atrai tons de carga contrária, $Cl(-)$, Isto provoca um grande aumento na concentração de cloreto do metal (MCI), que hidrolisa, produzindo um hidróxido insolúvel e ácido clorídrico.



A concentração de $H(+)$ dentro da fresta aumenta e o meio fica muito ácido. Por outro lado, o teor de cloreto dentro da fresta é também várias vezes superior ao existente na solução fora da fresta. Tanto o ânion cloreto quanto o cátion hidrogênio aceleram as taxas de dissolução de muitos metais e ligas. O processo descrito é autocatalítico. Na parte externa à fresta, existe muito oxigênio dissolvido, Por isso, nessas regiões, o aço inoxidável encontra-se protegido.

Prevenção:

- No projeto do equipamento, evitar regiões estagnadas;
- Evitar cantos retos, dando preferência aos arredondados;
- Manter as superfícies tão limpas quanto possíveis;
- Projetar tanques de forma que, quando necessário, o esvaziamento seja total;
- Evitar porosidades e irregularidades superficiais que favoreçam as incrustações;
- Soldas de topo são preferíveis a soldas sobrepostas;
- Fundos planos em tanques que contêm líquidos, com sólidos sedimentáveis, não são recomendáveis;
- Utilizar aços inoxidáveis com elevado teor de cromo e molibdênio.

Corrosão por pites

A corrosão por pites é um tipo de corrosão localizada, que pode perfurar o material num espaço de tempo relativamente curto. É semelhante à corrosão por frestas, mas com a diferença de não ser necessária uma fresta para que a corrosão aconteça.

Ânions cloreto, hipoclorito e brometo provocam esta forma de corrosão. Os íons cloreto, especialmente, são os responsáveis pela maior parte dos casos de corrosão por pites. Eles parecem ter uma facilidade especial para quebrar a película passiva e iniciar um processo com idênticas reações a aquelas indicadas na corrosão por frestas. A corrosão por pites é também um processo autocatalítico. A forma do pite é a de um buraco, com diâmetro variando de alguns microns até alguns milímetros e normalmente com profundidade maior que o diâmetro. O crescimento do pite é quase sempre no sentido da gravidade, motivo pelo qual as superfícies horizontais são mais atacadas que as verticais.

Da mesma forma que na corrosão por frestas, o período de iniciação ou incubação dos pites é normalmente prolongado. Mas uma vez iniciado o processo, o crescimento é rápido. A corrosão por pites acontece mais facilmente em condições estagnadas. O aumento da velocidade do meio corrosivo diminui o ataque. Assim como na corrosão por frestas, os elementos de liga mais importantes na resistência à corrosão por pites, são Cr e Mo, principalmente este último.

Prevenção:

- Aumentar a velocidade dos fluidos;
- Projetar equipamentos evitando áreas estagnadas;
- Fazer, sempre que possível, um tratamento da superfície com ácido nítrico com o objetivo de se ter um filme passivo uniforme e resistente;
- Evitar danos ao filme passivo;
- Evitar contaminação com partículas de ferro e/ou aço carbono;
- Evitar ânions cloreto. Se possível utilizar inibidores, como nitratos e hidróxidos;
- Limpar cuidadosamente as regiões soldadas com soluções ou pastas decapantes;
- Utilizar aços inoxidáveis com teores elevados de cromo e molibdênio.

Corrosão intergranular

Quando aquecidos entre 450 e 850°C, os aços inoxidáveis austeníticos sensitizam. Cromo e carbono se combinam nessa faixa de temperaturas para precipitar nos contornos de grão como carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6). Esta precipitação é conhecida como sensitização.

Como cada molécula de carboneto de cromo contém, em peso, aproximadamente 95% de cromo, uma grande quantidade de cromo é removida das adjacências dos contornos de grão durante essa precipitação. Como consequência temos uma forte descromização das regiões próximas aos contornos de grão, regiões que não resistirão ao ataque de certos meios agressivos. Esta forma de corrosão é conhecida como corrosão intergranular.

Quanto maior seja o teor de carbono do material, maior será a quantidade de cromo removido da solução sólida durante essa precipitação e maior será a susceptibilidade do material a corroer intergranularmente. Certos meios ácidos, como ácido nítrico e ácido sulfúrico, atacam intergranularmente os aços inoxidáveis sensitizados. Os inoxidáveis sensitizados são também mais sensíveis a outras formas de corrosão, como a corrosão por pites e a corrosão sob tensão.

Os maiores problemas de sensitização estão relacionados à soldagem. Durante o resfriamento após soldagem, os aços inoxidáveis austeníticos podem sensitizar, devido a que parte do material fica submetida a temperaturas dentro da faixa crítica. Em determinados meios poderá existir corrosão intergranular em duas faixas paralelas e próximas ao cordão de solda.

A sensitização existente numa peça soldada pode ser eliminada tratando a peça a temperatura superior à 1050°C e resfriando rapidamente. Após o tratamento térmico, o carboneto de cromo precipitado durante a operação de soldagem é decomposto em altas temperaturas, o cromo fica novamente em solução sólida e o rápido resfriamento não dará ao cromo e carbono tempo suficiente como para que se combinem novamente. Mas esta técnica nem sempre é possível de ser utilizada, devido ao tamanho e forma complexa de certas peças. O tratamento térmico poderá introduzir distorções e também tensões térmicas, além de oxidar a peça obrigando a uma nova decapagem.

Prevenção:

- Se o carbono é o problema, a solução óbvia é a redução do teor de carbono dos inoxidáveis austeníticos. Assim, existem os aços inoxidáveis austeníticos extra baixo carbono, com carbono limitado em 0,03%, nos quais as possibilidades de acontecer sensitização são muito reduzidas. Para uma determinada temperatura, quanto menor é o teor de carbono, maior e o tempo necessário para provocar a sensitização;

- A utilização de estabilizadores, como titânio e nióbio, nos aços inoxidáveis estabilizados, é outra solução problema da sensitização. Esses dois elementos têm, pelo carbono, uma afinidade maior que aquela que o cromo tem pelo carbono. Precipitam assim carbonetos de urânio e nióbio e o cromo continua em solução sólida;
- Utilizar sempre aços inoxidáveis austeníticos nos quais foi praticado um correto tratamento de solubilização;
- Não aquecer o material para facilitar a conformação do mesmo;
- Em operações de soldagem, utilizar apenas eletrodos e materiais consumíveis corretamente especificados;
- Evitar contaminação da solda com substâncias que contenham carbono.

Corrosão sob tensão

Neste tipo de corrosão, tem-se a deterioração de materiais devido à ação combinada de tensões residuais ou aplicadas e meios corrosivos, ocasionando fratura em um tempo mais curto do que as somas das ações isoladas de tensão e corrosão. Para que aconteça, três fatores devem estar presentes:

- Uma tensão aplicada ou residual do processo de fabricação. A tensão deve ser de tração;
- Um meio agressivo capaz de provocar esta forma de corrosão, íons halogeneto, principalmente íons cloreto e, em certas condições, hidróxido de sódio e ânions sulfeto;
- Temperatura não inferior a 60 graus. Quanto maior a temperatura maior o risco de acontecer corrosão sob tensão.

O aspecto da corrosão sob tensão é sempre o de uma fratura frágil, mesmo que o material seja dúctil. As trincas são transgranulares, mas se o material estiver sensitizado, as trincas avançam intergranularmente. Quando não existe uma pré-trinca, o mecanismo de nucleação é normalmente lento. A propagação, em troca, é rápida. A estrutura cristalina também exerce influência, assim o aço inoxidável ferrítico (cúbico de face centrado) é muito mais resistente à corrosão sob tensão quando exposto a soluções aquosas de cloreto do que o aço inoxidável austenítico.

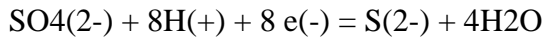
Uma corrosão por pites pode evoluir e transformar-se em uma corrosão sob tensão. No fundo de um pite existe uma concentração de tensões. Quanto mais fino seja o pite, maior será a tensão. Isso pode provocar a ruptura mecânica do material, ficando exposta na trinca uma superfície não passiva, o que acelera o ataque.

Prevenção:

- O projeto do equipamento deve evitar áreas com concentração de tensões. O projeto não deve favorecer a corrosão por pites;
- Operações de soldagem devem ser praticadas de modo tal de introduzir a menor quantidade possível de tensões no material;
- Evitar a presença de ânion cloreto;
- Tomar cuidados com os revestimentos isolantes. Alguns deles (ex: lã de vidro) podem conter teores elevados de íons cloreto;
- Se possível, usar aços inoxidáveis ferríticos, normalmente não sensíveis à corrosão sob tensão;
- Aços inoxidáveis austeníticos com teores de níquel mais altos têm melhor resistência à corrosão sob tensão que o inox 304, o austenítico mais popular, com 8% de níquel.

Corrosão microbiológica

Há diversas formas de corrosão microbiológica. Nos aços inoxidáveis, em particular, tem importância a corrosão provocada por bactérias sulfato redutoras. São bactérias anaeróbicas, que desenvolvem sua atividade embaixo de incrustações ou depósitos que se formam sobre a superfície dos equipamentos. Devido à deficiência de oxigênio na fresta gerada entre o depósito e a superfície do aço inoxidável, a repassivação resulta impossível. O metabolismo dessas bactérias produz as condições necessárias como para provocar corrosão por pites no material.



No Brasil já foram registrados casos de corrosão por bactérias sulfato redutoras nas indústrias de álcool e celulose.

Prevenção:

- Durante a manutenção, eliminar depósitos e incrustações com a maior rapidez possível;
- Na operação, se possível, manter temperaturas superiores a 70 graus;
- Fazer tratamentos da água utilizada com bactericidas;
- Aumentar as velocidades dos fluidos para evitar ou diminuir depósitos nas paredes dos equipamentos.

Ação da água do mar sobre os aços inoxidáveis

A água do mar é um meio corrosivo complexo constituído de solução de sais contendo matéria orgânica viva, silt, gases dissolvidos e matéria orgânica em decomposição. Logo, a ação corrosiva da água do mar não se restringe à ação isolada de uma solução salina, pois certamente ocorre uma ação conjunta dos diferentes constituintes.

Para o caso dos aços inoxidáveis em água do mar, embora a corrosão uniforme seja pequena, pode ocorrer corrosão localizada sob a forma de pites ou alvéolos. Principalmente em condições em que se tenham:

- Áreas de estagnação em água do mar ou áreas em água do mar com baixa movimentação (em geral, menor do que 1,2 a 1,6 m/s);
- Presença de incrustações, ou *biofouling*;
- Presença de frestas, ocasionando a corrosão por frestas.

A adição de Mo aos aços inoxidáveis melhora a resistência à corrosão por pite, daí se preferir usar o aço AISI 316, em vez do AISI 304 em instalações submersas em água do mar. Para resistirem à corrosão por frestas foram desenvolvidos aços inoxidáveis com teores mais elevados de cromo, níquel e molibdênio, contendo 20% Cr, 18% Ni e 6,1% Mo.

4.2. Tratamentos térmicos responsáveis por corrosão eletroquímica

A corrosão eletroquímica pode ocorrer sempre que existir heterogeneidade no sistema material metálico - meio corrosivo, pois a diferença de potencial resultante possibilita a formação de áreas anódicas e catódicas.

Se uma parte de uma superfície metálica sofrer um tratamento térmico diferente das restantes regiões da superfície, ocorre diferença de potencial entre essas regiões. Esta é uma situação comum quando da soldagem de peças metálicas, já que o aquecimento local resulta na

modificação da natureza das fases presentes ou de suas composições, dando condições para criação de diferença de potencial.

É interessante assinalar que a área anódica não é a do cordão de solda (isto evidentemente, considerando-se que o material de solda seja o mesmo do material a ser soldado), e sim a área em torno do mesmo. Essa corrosão em torno do cordão de solda está geralmente associada a aços inoxidáveis, como os tipos AISI 304, 309, 310, 316 ou 317, que tenham sido aquecidos em temperaturas entre 400-950°C e em seguida colocados em meios corrosivos que atacam os contornos dos grãos. Pode também ocorrer em outras ligas como, por exemplo, duralumínio, como conseqüência tratamentos térmicos inadequados.

Exemplificando, observa-se que o aquecimento de aços inoxidáveis ferríticos ou austeníticos, sem determinadas especificações, torna-os passíveis de sofrerem corrosão intergranular, o que reduz bastante a resistência mecânica desses materiais. Assim, quando o aço é submetido, em um dado tempo, a uma determinada temperatura que o torna sujeito à corrosão intergranular, diz-se que o aço está sensibilizado ou sensitizado. Para os aços austeníticos a temperatura de sensitização está entre 400-900°C e para os ferríticos em torno de 925°C.

A extensão do ataque pelo aquecimento de ligas, nessa faixa de temperatura, depende do tempo: aquecimento em temperaturas elevadas, cerca de 750°C. durante alguns minutos, sendo equivalente ao aquecimento em temperaturas baixas durante algumas horas.

A extensão de sensitização, em uma dada temperatura e em um dado tempo, depende muito do teor de carbono no aço. Assim, um aço inoxidável 304 (18% Cr, 8% Ni), contendo 0,1% ou mais de carbono, pode ser severamente sensitizado quando aquecido a 600°C durante 5 minutos. Entretanto, um aço similar contendo 0,06% de carbono é muito menos sensitizado e um aço com 0,03% de carbono, nas mesmas condições de aquecimento, não sofre praticamente nenhum ataque intergranular quando colocado em meio corrosivo. As propriedades físicas do aço inoxidável após a sensitização, não são muito alteradas; entretanto a liga se torna menos dúctil e, quando colocada em meio corrosivo, se corrói ao longo dos contornos dos grãos a uma velocidade que vai depender do poder corrosivo do meio e da extensão da sensitização.

A corrosão intergranular de aços inoxidáveis deve ser sempre considerada quando esses materiais passam por um tratamento térmico prolongado em temperaturas inferiores a 500°C, ou aquecimentos rápidos em temperaturas entre 500-950°C como, por exemplo, na soldagem. A soldagem de aços austeníticos pode torná-los sujeitos à corrosão intergranular, isto é, ficam sensitizados. A região de sensitização fica situada alguns milímetros em torno de toda a extensão do cordão de solda, Daí ser chamada corrosão em torno de cordão de solda.

Pode-se explicar a razão dessa sensitização da seguinte forma: a placa metálica, perto da solda, estará naturalmente em temperatura muito elevada durante a operação de soldagem, pois ficará em contato com o material de solda fundido. O metal de solda atinge uma temperatura acima de 1.650°C e devido à relativamente fraca condutividade térmica do aço 304 e também à rapidez da operação da solda, há formação de um gradiente de temperatura no material, havendo na região de temperatura de sensitização a precipitação dos carbeto ou carbonetos. Quando esse material é colocado em meio corrosivo, há ataque localizado nessa região. Deve-se notar que a relação tempo-temperatura deve ser levada em consideração, pois a difusão sólida de carbono e cromo está envolvida Assim em chapas finas é menos freqüente a sensitização, porque neste caso a soldagem é rápida, bem como o resfriamento. O mesmo acontece em soldas de ponto.

No caso dos aços inoxidáveis, a explicação repousa no empobrecimento de cromo no

contorno de grãos. Com o aquecimento na faixa de temperatura entre 400-950°C, verifica-se precipitação no contorno de grãos, de carbeto de cromo Cr_{23}C_6 , ou em associação com ferro, na forma de $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$, deixando essa região deficiente em cromo. Tem-se então, a destruição da passividade do aço nessa região, com conseqüente formação de uma pilha ativa-passiva, onde os grãos constituem áreas catódicas grandes em relação às pequenas áreas anódicas que são os contornos dos grãos.

Se a liga for rapidamente resfriada, não haverá tempo para a nucleação dos carbetos no contorno de grão. A faixa de temperatura onde há sensitização é limitada superiormente pela temperatura acima da qual os carbetos são solúveis na matriz austenítica e inferiormente pela temperatura mínima para que possa haver difusão do cromo e conseqüente formação dos carbetos no contorno de grão.

A Figura 49 apresenta as curvas de sensitização evidenciando que a rapidez de formação dos carbetos depende dos fatores percentagem de carbono, temperatura e tempo de aquecimento. A precipitação dos carbetos ocorre nas regiões à direita das curvas.

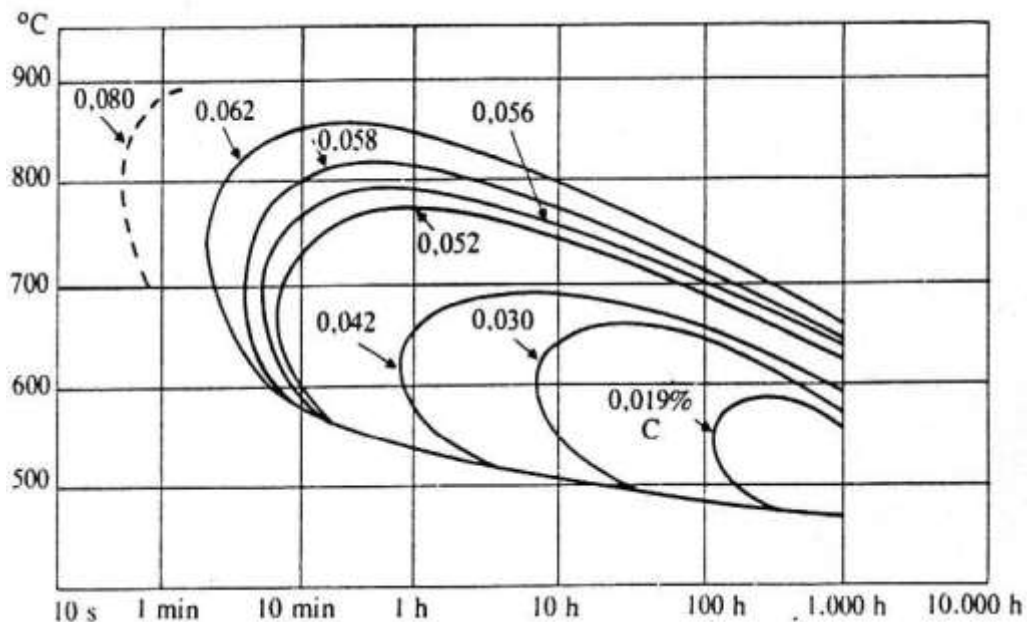


Figura 49 - Curvas de sensitização para vários teores de carbono. [5]

Os ensaios para caracterizar a sensitização e a corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos estão especificados na Norma ASTM A 2622 e se baseiam, em sua maioria, na imersão de pequenos corpos de prova em soluções ácidas aquecidas. Em seguida, é feita a determinação do grau de sensitização por perda de peso por unidade de área ou por dobramento do corpo de prova e verificação de fissuras:

- Ensaio de Strauss: consiste em submeter o corpo de prova ao ataque, durante 72 horas, de solução em ebulição, contendo em um litro de água 100 g de $\text{CuSO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 100ml de H_2SO_4 ($d = 1.84$): a ação de íon Cu^{2+} é de agir como oxidante atacando as áreas com decréscimo de cromo. Para ensaio mais acelerado o corpo de prova é colocado, juntamente com cobre metálico, na solução acima, durante o mesmo tempo, tendo-se a formação do par galvânico aço inoxidável como anodo e cobre como catodo. Após o ataque, as amostras são dobradas em torno de um mandril de 1.27 cm e examinadas metalograficamente: corrosão e fratura intergranular revelam a presença de sensitização;

- Ensaio de Streicher: utiliza solução de ácido sulfúrico, mas como oxidante usa sulfato férrico e aquecimento durante 120 horas: verifica perda de peso por unidade de área.
- Ensaio de Huev: consiste em atacar o corpo de prova por solução em ebulição, de ácido nítrico a 65%, durante 5 períodos de 48 horas, sendo a solução renovada para cada período: verifica perda de peso por unidade de área.
- Ensaio de Warren: emprega solução a 10% de ácido nítrico e 3% de ácido fluorídrico, e temperatura de 70°C e dois períodos de 2 horas: verifica perda de peso por unidade de área.
- Ácido oxálico: solução a 10% de ácido oxálico e a superfície do corpo de prova, que é colocado como anodo, é submetida durante 1.5 minuto a uma corrente de 1 A/cm² em temperatura ambiente; verificar, ao microscópio, o tipo de ataque.

O ensaio eletroquímico não-destrutivo para determinação da sensitização, consiste basicamente em determinar o potencial de corrosão do material metálico, em seguida passivá-lo polarizando-o a um potencial de +200 mV, permanecendo nesse valor durante 2 minutos. Após essa passivação, decrescer o potencial 6 V/h (1.67 m V/s) até atingir o potencial de corrosão. A sensitização fica caracterizada, pois essa reativação resulta em destruição preferencial do filme de passivação, na área deficiente em cromo do material sensitizado e alta densidade de corrente. Em material não-sensitizado o filme de passivação permanece praticamente intacto, e ocorre baixa densidade de corrente durante a reativação. A solução usada no ensaio é desaeurada e a 1N de H₂SO₄ e 0.01N de KSCN, a 30°C. O tiocianato de potássio, KSCN, facilita o ataque de grãos durante a reativação do material sensitizado.

A corrosão intergranular do aço inoxidável, uma das restrições mais severas para o uso desse material, é agora superada por meio de: tratamento térmico adequado, uso de aços inoxidáveis com baixo teor de carbono; e uso de aços inoxidáveis estabilizados, contendo nióbio, titânio ou tântalo.

O tratamento térmico consiste no aquecimento a 1.050 -1.100°C, seguido de resfriamento rápido. Essa elevada temperatura dissolve os carbeto precipitados, ficando o carbono na solução sólida e o cromo uniformemente distribuído no aço, e o resfriamento rápido impede sua posterior formação. Esse processo só pode ser recomendado quando o tamanho e a situação de equipamentos permitirem, pois nem sempre é conveniente, já que pode ocorrer oxidação e empenamento ou deformação das peças a essas temperaturas, bem como choque térmico no resfriamento rápido.

A redução do teor de carbono diminuirá a tendência à sensitização e conseqüentemente à corrosão intergranular. Por isso quando as condições econômicas de produção permitem, recomendam-se aços contendo menos de 0.03% de carbono como, por exemplo, os aços AISI 304 L ou 316 L. O baixo teor de carbono nesses aços diminui muito a tendência à precipitação de carbeto, mas não podem ser considerados totalmente imunes à corrosão intergranular, principalmente se houver possibilidade de absorção de carbono durante a fabricação ou utilização do material.

A adição de titânio, nióbio ou tântalo faz-se necessária nos casos em que é impraticável o tratamento térmico para evitar a sensitização do aço inoxidável. Procura-se, então, eliminar a tendência da liga para o ataque intergranular, adicionando-se esses elementos que têm maior afinidade pelo carbono do que o cromo.

Os elementos mais usados são o nióbio e o titânio, que têm a capacidade de reter o carbono formando carbeto estáveis. As proporções entre esses elementos e o carbono recomendadas para aço 304 são aproximadamente Ti/C : 5/1 e Nb/C: 10/1. Aços contendo esses elementos são então ditos estabilizados, isto é, não estão sujeitos à corrosão intergranular.

Visando estabilizar o aço inoxidável durante soldagem procura-se usar eletrodo de solda contendo nióbio ao invés de titânio, porque o último tende a oxidar-se a temperaturas elevadas, diminuindo-se assim sua concentração, que pode ficar abaixo da necessária para estabilizar o aço. O nióbio se oxida, mas em muito menor proporção. Nem sempre o resultado é positivo, pois o nióbio, ou titânio, pode sofrer oxidação antes que ocorra a sua difusão para o aço inoxidável.

Em certas condições, um fenômeno similar conhecido como corrosão em faca (knife-line attack), pode ocorrer após soldagem de aço inoxidável austenítico estabilizado com Ti ou Nb. Nesse caso, observa-se uma faixa de corrosão intergranular ao longo do material metálico e adjacente à zona de fusão, ao contrário da corrosão em torno da solda onde a área atacada está afastada da zona de fusão.

O mecanismo da corrosão em faca se baseia na solubilidade em alta temperatura, dos carbeto de titânio ou nióbio, em aço inoxidável, e quando se tem resfriamento rápido como soldagem de chapas finas, esses carbeto não têm tempo para precipitar. Se o material for novamente aquecido na faixa de sensitização, ocorre precipitação rápida do carbeto de cromo, mas a temperatura pode ser pequena para precipitar carbeto de titânio ou nióbio, ficando conseqüentemente o aço sensitizado. Para evitar a corrosão em faca, procura-se aquecer o material após soldagem, em torno de 1065°C. a fim de que haja solubilização do carbeto de cromo e formação dos carbeto de titânio ou nióbio. Entretanto, Castro e Cadenet afirmam que o tratamento térmico não regenera a resistência à corrosão bem como, na prática não devem ser utilizados aços inoxidáveis austeníticos com titânio ou nióbio em equipamentos soldados, em meios contendo ácido nítrico concentrado aquecido.

Não se deve confundir corrosão em torno de cordão de solda com trincas que podem aparecer na ZTA (zona termicamente afetada) vizinha à solda. Essas trincas são resultantes de um diferencial térmico, de expansão e contração, resultante da grande diferença de temperatura entre a região de solda e a área adjacente do material, relativamente fria.

5. Propriedades físicas dos aços inoxidáveis

Um aço inoxidável tem propriedades físicas diferentes de um aço carbono, no que refere, por exemplo, a expansão térmica, condutividade térmica e resistividade elétrica. Estas diferenças têm de ser tomadas em consideração tanto no dimensionamento das peças como na fabricação de estruturas, peças e equipamentos. Na tabela 27 observam-se dados das propriedades físicas comparadas aos aços ao carbono.

No caso dos aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos o coeficiente de expansão térmica é sensivelmente o mesmo que o dos aços ao carbono. No caso de um aço inoxidável austenítico o coeficiente é cerca de 50% mais elevado. Neste caso, esta diferença dá lugar a maiores esforços de contração, pelo que as chapas de menor espessura se deformam mais facilmente.

A condutividade térmica de um aço inoxidável martensítico e ferrítico é cerca da metade a de um aço carbono. No caso de um aço inoxidável austenítico é apenas um terço do de um aço ao carbono. Desta forma, o calor permanece numa soldagem e na suas vizinhanças durante mais tempo. Gerando com isso muitas dificuldades de atingir as especificações dimensionais de uma estrutura e/ou equipamento.

Tabela 27. Propriedades físicas dos aços inoxidáveis comparadas ao aço ao carbono

Propriedades	Aços			
	Austeníticos	Feríticos	Martensíticos	Ao Carbono
Físicas				
Densidade [g/cm ³]	7,8-8,0	7,8	7,8	7,8
E [GPa]	193-200	200	200	200
Coef. Expansão térmica [10 ⁻⁶ m/m/°C]	17-19,2	11,2-12,1	11,6-12,1	11,7
Condutividade Térmica (100°C) [W/m.K]	18,7-22,8	24,4-26,3	28,7	60
Calos Especifico (0°C a 100°C) [J/Kg.K]	69-108	59-67	55-72	12

A resistividade elétrica de um aço inoxidável é entre 4 a 7 vezes maior que a de um aço ao carbono. Isto significa que os eletrodos inoxidáveis revestidos atingem maior temperatura pelo calor gerado por efeito Joule, razão pela qual são mais curtos, a fim de evitar excessivo aquecimento. Além disso, a corrente de soldagem, com os eletrodos de inoxidáveis, é geralmente mais baixas que no caso dos eletrodos de aços ao carbono.

6. Soldabilidade dos aços inoxidáveis

6.1. Soldabilidade dos aços Inoxidáveis Martensíticos

6.1.1. Soldabilidade dos aços Inoxidáveis Martensíticos convencionais

O comportamento metalúrgico dos aços inoxidáveis martensíticos é, em uma primeira aproximação, similar ao dos aços carbono temperáveis. Como estes, eles podem ser austenitizados quando aquecidos a uma temperatura suficientemente alta e, ao serem resfriados, a austenita se transforma. Os produtos desta transformação dependem da velocidade de resfriamento. Para baixas velocidades, eles serão ferrita e carbonetos e, para velocidades suficientemente altas, a austenita se transforma em martensita.

A presença de Cr altera o diagrama Fe-C, resultando em um deslocamento do ponto eutetóide para menores teores de carbono e para maiores temperaturas, reduzindo a solubilidade deste elemento e causando a formação de carbonetos diferentes da cementita. Esta é comum em ligas com menores teores de cromo. Para teores maiores, aparecem carbonetos do tipo (Cr, Fe)₇C₃ e (Cr, Fe)₂₃C₆. Como consequência, as propriedades destas ligas dependerão fortemente dos teores de carbono e de cromo e também dos tratamentos térmicos utilizados.

A figura 5 mostra o efeito de diferentes teores de Cr no campo austenítico, em cortes do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-C, onde o campo de estabilidade da austenita diminui, chegando a desaparecer para um teor de 20%. Por outro lado, para teores de Cr acima de cerca de 13%, uma certa quantidade de carbono deve ser adicionada para garantir a formação de uma estrutura completamente austenítica em uma dada temperatura, sendo que, quanto maior o teor de Cr, maior deve ser o de carbono. Estas considerações e a necessidade de um teor de Cr superior à cerca de 12%, para garantir a inoxidabilidade da liga, definem os limites usuais de composição dos aços inoxidáveis martensíticos.

Devido ao seu elevado teor de cromo, os aços inoxidáveis têm elevada temperabilidade e podem ser temperados por um resfriamento ao ar desde temperaturas superiores a 820°C, exceto para peças de grande espessura. Para um aço com 0,12% de carbono e 12% de cromo, as temperaturas M_s e M_f se situam, respectivamente, entre 300-350°C e 150-180°C. Estas temperaturas diminuem quando o teor de cromo ou de outro elemento de liga é aumentado.

Os aços inoxidáveis martensíticos são normalmente utilizados na condição temperado e revenido ou na condição recozida. No primeiro caso, a têmpera induz uma estrutura dura e frágil, que pode ser amaciada pelo revenimento, que causa a precipitação de uma fina dispersão de carbonetos. A escolha das temperaturas de têmpera e, particularmente, de revenido, permite a obtenção de diferentes combinações de propriedades mecânicas. Na condição recozida, obtida geralmente por resfriamento em forno, o aço apresenta uma estrutura de ferrita e carbonetos macia e com menor resistência à corrosão.

Além de Fe, Cr e C, os aços inoxidáveis martensíticos podem ter adições de pequenas quantidades de outros elementos como Mo, W, V, ou Ni, usados principalmente para melhorar a resistência à fluência em altas temperaturas. Outros elementos estabilizadores da austenita podem ser usados em substituição parcial ao carbono, para melhorar a soldabilidade destes aços. É o caso, por exemplo, da utilização de 2 a 4% de Ni para a obtenção de um aço totalmente temperável, com 16 a 20% de Cr e apenas 0,1% de C.

Neste caso consegue-se um aço com melhor soldabilidade, devido ao baixo teor de carbono, e com melhor resistência à corrosão, devido ao seu elevado teor de cromo e baixo teor de carbono.

Formação da estrutura da zona fundida ZF e da ZTA

A poça de fusão se solidifica na forma de ferrita delta, que posteriormente se transforma em austenita. A transformação completa da ferrita delta ocorre somente se os teores de Cr, C e outros elementos de liga estiverem corretamente ajustados. Si, Mo e Al, por exemplo, estabilizam a ferrita delta. Uma vez que formam carbonetos muito estáveis, Nb e V têm efeito comparável a uma redução no teor de carbono e sua presença exige uma redução no teor de Cr para garantir a formação de uma estrutura, totalmente austenítica durante o resfriamento.

Contudo, mesmo que a liga tenha uma composição correta segundo o ponto de vista termodinâmico, a transformação da ferrita delta e, austenita pode ser incompleta, devido à velocidade de resfriamento elevada, como ocorre comumente em soldagem. A segregação pode causar a estabilização da ferrita tanto no centro das dendritas (devido à rejeição de carbono pelo sólido) como nas regiões inter-dendríticas (pela concentração de elementos estabilizadores da ferrita no último líquido a se solidificar).

Em geral, a presença de muita ferrita delta remanescente na zona fundida é indesejável, pois esta fase não pode ter suas propriedades controladas por tratamentos térmicos. Além do mais, a ferrita delta tende a ser um constituinte frágil, podendo prejudicar a tenacidade da solda.

Devido à sua elevada temperabilidade, tanto a ZF quanto a ZTA austenitizada pelos ciclos térmicos se transformam em martensita no resfriamento e a dureza destas regiões dependerá primariamente da composição química, particularmente do teor de carbono. O procedimento da soldagem e o tratamento térmico inicial da peça terão pouca influência nesta dureza. Dependendo de suas temperaturas M_s e M_f e da presença de segregação, a microestrutura destas regiões poderá ser formada por martensita, por martensita e ferrita delta ou por martensita (ou martensita com ferrita delta) e austenita retida.

Aços inox austeníticos, tais como os tipos AISI 308, 309 ou 310 podem ser utilizados como metal de adição na soldagem dos aços martensíticos ou destes com outro tipo de aço inox. Nestas condições, a ZF não é endurecível, possuindo boa tenacidade e ductilidade na condição soldada. Peças soldadas com este tipo de metal de adição são geralmente colocadas em serviço

com tratamento térmico pós-soldagem. Entretanto, para a sua utilização, deve-se considerar cuidadosamente as possíveis consequências devido a diferenças de propriedades mecânicas, físicas e químicas entre a ZF e o metal de base.

Fissuração devido à formação de martensita

A martensita é uma fase dura e frágil e a sua fragilidade aumenta com o teor de carbono. A presença de tensões elevadas, concentradores de tensão e, particularmente, de hidrogênio pode levar à formação de trincas na solda. Estas trincas podem se propagar rapidamente através de toda a solda.

O mecanismo de fissuração parece ser similar ao que ocorre em aços carbono e de baixa liga temperáveis durante a soldagem. As trincas são formadas tanto na ZF quanto na ZTA. No primeiro caso, elas são mais comuns quando a temperabilidade da ZF é semelhante à da ZTA e no segundo caso, quando a ZF é menos temperável.

O risco de fissuração aumenta com o aumento da dureza da martensita. Como no caso dos aços de baixa liga, a dureza da martensita aumenta com o teor de carbono (Tabela 28).

Tabela 28 - Dureza de um aço com 12% Cr, temperado de 1050°C.

Teor de carbono (%)	0,068	0,133	0,206	0,45	0,6
Dureza Vickers (HV)	364	462	480	590	620

A dureza aumenta também com a temperatura de têmpera, o que é particularmente significativo para soldagem. Devido à sua elevada dureza, os aços inoxidáveis martensíticos com teor de carbono superior a 0,30% não são geralmente soldados. Entretanto, quando necessitarem ser soldados, estes aços exigirão a adoção de um procedimento de soldagem cuidadoso, para evitar a fissuração. Neste caso, eles são geralmente tratados termicamente imediatamente após a soldagem.

Além do controle do teor de carbono do aço e do grau de restrição da junta, medidas adicionais devem ser tomadas para reduzir o risco de formação de trincas em aços inox martensíticos. Estas medidas incluem, por exemplo:

- Minimizar o teor de hidrogênio na solda pela utilização de processos de baixo hidrogênio e de outras medidas que evitem a presença de umidade ou substâncias orgânicas na junta a ser soldada;

- Pré-aquecer a junta, controlar a temperatura entre passes e tratar termicamente a peça após soldagem, quando necessário. A aplicação de preaquecimento e de controle da temperatura entre passes é considerada a melhor maneira de se evitar a fissuração. A efetividade destas medidas está ligada possivelmente à relaxação de tensões de contração e à maior difusão de hidrogênio para fora da junta, enquanto a temperatura está a uma temperatura acima do ambiente. O teor de carbono do aço é o fator mais importante na determinação das condições de preaquecimento. Espessura da junta, metal de adição, processo de soldagem e grau de restrição são outros fatores. Embora seja difícil definir antecipadamente o valor da temperatura de preaquecimento, esta se situa, em geral, entre 100 e 300°C. Aços com 13% de Cr e com teor de carbono inferior a 0,1% podem frequentemente ser soldados sem preaquecimento, se a espessura for inferior a 10mm. A Tabela 29 mostra algumas temperaturas de preaquecimento, energia de

soldagem e tratamento térmico pós-soldagem a serem usados nos aços inoxidáveis martensíticos;

Tabela 29 - Sugestões quanto à temperatura de preaquecimento, energia de soldagem e tratamento térmico pós-soldagem para aços inoxidáveis martensíticos.

Teor de carbono	Temperatura de preaquecimento °C	Energia de soldagem	Tratamento térmico pós-soldagem
<0,10	15 (mínima)	Normal	Opcional
0,10 - 0,20	205 - 260	Normal	Resfriamento lento tratamento opcional
0,20 - 0,50	260 - 315	Normal	Tratamento necessário
>0,50	260 - 315	Elevada	Tratamento necessário

Usar metal de adição austenítico. Neste caso, a ZF obtida é macia e dúctil à temperatura ambiente, reduzindo as solicitações mecânicas na ZTA e, reduzindo o risco de fissuração. Além disso, devido à maior solubilidade do hidrogênio e sua maior mobilidade na austenita, este tende a não atingir a ZTA.

Tratamento térmico pós-soldagem

As funções do tratamento térmico pós-soldagem são:

- Revenir ou recozer a ZF e a ZTA para diminuir a dureza ou melhorar a tenacidade;
- Diminuir as tensões residuais associadas com a soldagem; e
- Permitir a difusão do hidrogênio.

O tratamento de revenimento é geralmente feito entre 600 e 850°C, por algumas horas, para se obter na região de solda propriedades mecânicas semelhantes às do metal de base. Deste ponto de vista os resultados poderão ser diferentes se o revenimento for feito a partir de uma estrutura completamente martensítica ou de uma estrutura contendo quantidades elevadas de austenita. No segundo caso, a austenita pode se decompor resultando em uma estrutura ferrítica grosseira, com carbonetos também grosseiros, precipitados principalmente nos contornos de grão. Devido a isso, essa estrutura é relativamente frágil.

Assim, se a operação de soldagem é terminada com a junta a uma temperatura próxima de M_s , e esta é colocada imediatamente em um forno para revenimento, as suas propriedades mecânicas poderão não ser melhoradas, mesmo que este procedimento se mostre efetivo para evitar a formação de trincas. As melhores propriedades podem ser obtidas submetendo-se a peça a um tratamento completo de têmpera e revenimento, o que geralmente não é possível, ou permitindo que a junta resfrie até completar a transformação martensítica e, só então, submetendo-se ao revenimento. Este último procedimento permite a obtenção de soldas com propriedades mecânicas semelhantes às das do metal de base no estado temperado e revenido. Ele exige, entretanto, o conhecimento do valor de M_s , do aço sendo soldado e, para estruturas pesadas, implica na necessidade de um controle rigoroso da temperatura da peça, pois, à medida que esta temperatura diminui, o risco de fissuração aumenta.

O recozimento completo da solda causa a formação de uma estrutura completamente ferrítica com carbonetos relativamente grosseiros. Este tratamento deve ser feito somente quando uma baixa dureza for necessária, pois esta estrutura apresenta uma menor resistência à corrosão e necessita de um elevado tempo de austenitização para redissolver os precipitados. A 30 mostra

exemplos de temperaturas de tratamentos térmicos para aços inox martensíticos. Para a eliminação do hidrogênio, um tratamento térmico a uma temperatura mais baixa do que as utilizadas para revenimento, por exemplo, em torno de 300°C, pode ser utilizado.

Tabela 30 – Temperaturas de tratamento térmico para aços inoxidáveis martensíticos.

Tipo	Faixa de temperatura para revenimento [°C]	Faixa de temperatura para recozimento [°C]
403, 410, 416	650 - 760	830 - 890
414	650 - 730	Não recomendado
420	680 - 760	830 - 890
431	620 - 700	Não recomendado
440 A, B e C	620 - 650	845 - 900

6.1.2. Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis Martensíticos Macios

A idéia básica para o desenvolvimento dos aços inoxidáveis martensíticos com boas propriedades de soldagem foi baseada na diminuição da quantidade de carbono para melhorar a tenacidade da estrutura martensítica, diminuindo assim a sensibilidade a trincas a frio, sendo necessária a adição de 4 a 6% de níquel determinando uma estrutura com menor quantidade possível de ferrita δ . Para melhorar a resistência à corrosão juntamente com a resistência à fragilização por revenido adiciona-se 0,5 a 2% de molibdênio.

O efeito combinado de cromo e níquel na temperatura de transformação $\gamma \leftrightarrow \alpha$ em um sistema com razão entre Cr/Ni de 3:1, é observado na figura 50.

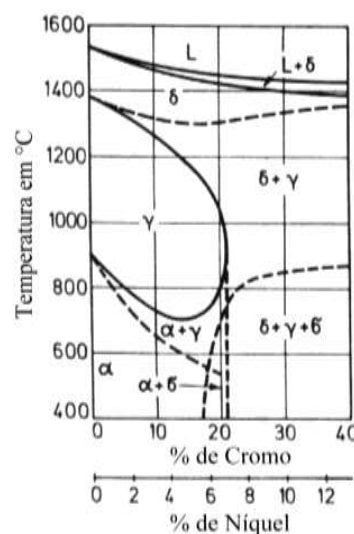


Figura 50. Diagrama de fases ferro-cromo-níquel, para razão cromo/níquel igual a 3:1.

Os aços inoxidáveis martensíticos macios solidificam a partir de cristais de ferrita δ . A transformação de ferrita δ em austenita γ tem início próximo a 1300°C e sendo completada a transformação por volta de 1200°C.

Devido às altas taxas de resfriamento que ocorrem durante as operações de soldagem, pequenas quantidades de ferrita δ são super-resfriadas durante a transformação de ferrita δ em austenita γ .

De forma similar, a transformação austenita γ em martensita leva a microestrutura a apresentar pequena quantidade de austenita retida, entre 1 a 20%, devido às taxas de

resfriamento durante o processo de soldagem e a baixa temperatura de transformação martensítica (M_s), entre 200 e 250°C.

Portanto as uniões soldadas de aços inoxidáveis martensíticos macios do tipo CA6NM, na condição como soldada, apresentam estrutura martensítica macia com pequenas quantidades de austenita retida e ferrita δ).

A excelente tenacidade destes aços deve-se principalmente a formação de uma dispersão fina e regular de austenita estável, não visível em microscópio ótico, obtida a partir do tratamento de revenido em temperaturas próximas de 600°C. Esta dispersão é estável mesmo em temperaturas próximas a -196°C.

Quando a temperatura passa de 615°C, a austenita estável decresce, praticamente dissolvida novamente em austenita instável e novamente susceptível a transformação martensítica.

Na figura 51 destaca-se o efeito da temperatura de revenimento nas propriedades de: tensão de escoamento ($\sigma_{0,2}$), tensão máxima (σ_{TS}), energia de impacto (EI) e configuração estrutural.

Para tais aços existem três tipos de austenita: cerca de 7% de austenita residual, A_{u1} , devido a transformação γ - α em elevadas taxas de resfriamentos; austenita fina dispersada de forma estável, A_{u2} , precipitada durante o revenimento e austenita instável, A_{u3} , sendo que esta transforma-se em martensita durante o resfriamento após o revenimento.

Quando da necessidade de elevados valores de tenacidade, até mesmo em temperaturas abaixo de zero, TTPS a 600°C ou normalização a 950°C seguido de TTPS simples ou duplo podem ser necessários.

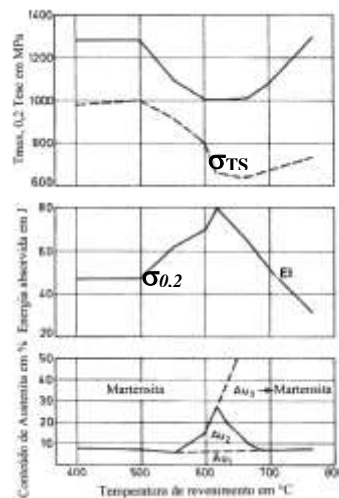


Figura 51. Influência da temperatura de revenimento na tensão de escoamento ($\sigma_{0,2}$), tensão máxima (σ_{TS}) e energia de impacto (EI) do aço martensítico macio com 12Cr/6Ni/1,5Mo/0,04C.

O processo de normalização é realizado em temperaturas entre 950 e 1050°C. O princípio deste tratamento térmico é promover uma homogeneização da estrutura pela dissolução da ferrita δ e austenita retida, as quais são produtos da solidificação em uma condição fora do equilíbrio.

O revenimento a 600°C tem a função de precipitar uma dispersão fina de austenita ao longo das lamelas de martensita revenida e contornos de grão da austenita inicial conferindo assim uma maior tenacidade à estrutura.

Devido ao rápido resfriamento nas etapas de têmpera ou soldagem a arco o carbono permanece em uma solução supersaturada formando a martensita. Durante o revenimento este carbono em

solução supersaturada precipita a partir da martensita na forma de carbonetos, como M_3C , $M_2(C, N)$, M_7C_3 e $M_{23}C_6$.

O revenimento irá produzir principalmente carbonetos relativamente grosseiros do tipo $M_{23}C_6$ e carbonetos finos irregularmente dispersos do tipo $M_2(C, N)$.

O processo de precipitação de carbonetos nestes aços ocorre principalmente na faixa de 400 a 550°C, ocasionando o fenômeno de fragilização por revenido.

Tratamentos térmicos pós-soldagem nesta faixa de temperatura, ou exposições durante o serviço, devem ser evitados. Este problema pode ser minimizado durante tratamento térmico pós-soldagem por um aquecimento acima desta faixa de temperatura, seguido de um rápido resfriamento.

No caso de componentes de elevada massa como rotores, nenhuma taxa de resfriamento é rápido o suficiente e alguma fragilização é inevitável. Aços inoxidáveis martensíticos apresentam tenacidades à fratura menores quando revenidos na faixa de temperatura responsável pela precipitação de carbonetos.

6.1.3. - Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos.

Trincas a frio induzidas por hidrogênio

Devido à alta dureza e a fragilidade da martensita, os antigos aços inoxidáveis martensíticos eram considerados como a família de aços inoxidáveis de maior dificuldade para a soldagem. Durante a soldagem a transformação da maustenita em martensita é acompanhada de uma abrupta redução da solubilidade do hidrogênio. Esta redução acarreta em uma supersaturação e na liberação de moléculas de hidrogênio em micro-defeitos na zona termicamente afetada (ZTA) e também no metal de solda. Esta liberação na forma molecular, introduz altas tensões capazes de dar origem a trincas na temperatura ambiente no interior de estruturas de alta dureza e fragilidade [35].

O menor teor de carbono dos aços inoxidáveis supermartensíticos resulta em uma martensita dúctil e macia, o qual quando da soldagem utilizando um processo de soldagem com baixo hidrogênio, torna o risco de trinca frio praticamente nulo. Desta forma os aços inoxidáveis supermartensíticos são considerados de melhor soldabilidade comparado aos demais aços martensíticos.

Consumíveis de soldagem

De maneira geral, os aços inoxidáveis supermartensíticos são soldados utilizando metais de adição similares ou ainda do tipo superduplex (tipicamente 25 Cr, 10 Ni, 3.5 Mo 0.25 N %p). O uso de metais de adição similares devem ter preferência quando da necessidade de maior resistência mecânica do metal de solda em relação ao metal base. Por outro lado, ligas superduplex são utilizadas a fim de conferir maior tenacidade e resistência à corrosão [36].

A junta soldada.

As regiões de solda decorrentes de um simples passe de raiz sobre um aço inoxidável supermartensítico, foram recentemente caracterizadas utilizando microscopia óptica por Enerhaug *et al.* [37] como segue (Figura 52).

- (i) Região parcialmente fundida, localizada adjacente à linha de fusão. É nesta região onde ocorre a formação dos novos grãos de ferrita delta durante o aquecimento.
- (ii) região na qual se transforma completamente em ferrita delta com significativo crescimento dos grãos. Também chamada de zona termicamente afetada de grão grosseiros (ZTA GC).
- (iii) Região com parcial transformação de austenita em ferrita delta a alta temperatura durante o aquecimento.
- (iv) Região com completa formação de austenita durante o aquecimento.

(v) região com parcial transformação da martensita revenida em austenita a baixa temperatura durante o aquecimento.

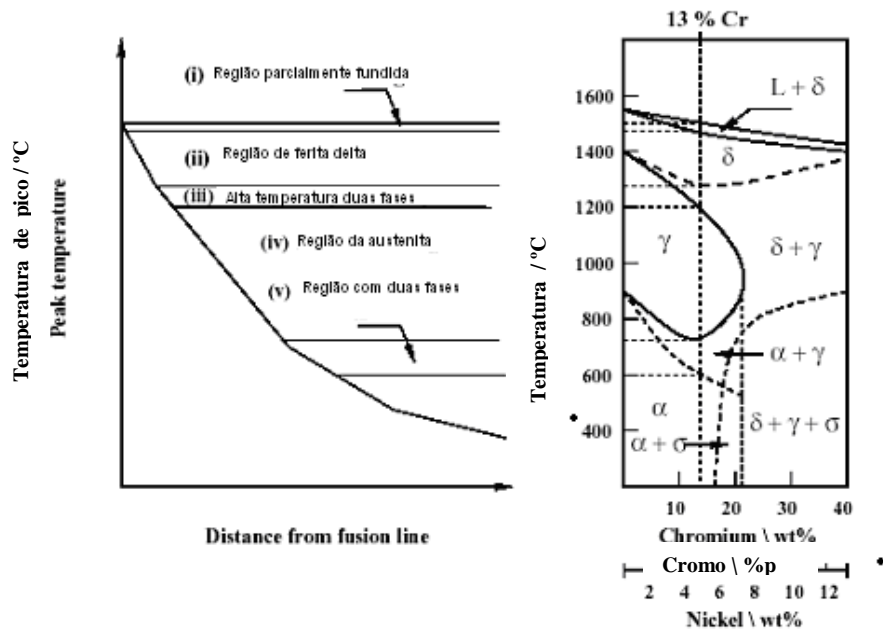


Figura 52 – Diagrama esquemático ilustrando mudanças e transformações que ocorrem na zona termicamente afetada do aço inoxidável supermartensítico [37].

Propriedades da ZTA

O comportamento da junta soldada está condicionada em grande parte ao desempenho da ZTA sob condições de esforço mecânico e de ambiente. Recentemente fraturas catastróficas foram registradas na ZTA de aços inoxidáveis supermartensíticos [38,39].

Dureza

O perfil de dureza desenvolvido na ZTA pode ser observado na Figura 53 [37]. A partir do metal base, a dureza atinge um valor máximo entre a 350 –375 HV e então tende a diminuir suavemente em direção às regiões da ZTA submetidas à maiores temperaturas. O aumento inicial de dureza é decorrente da formação de martensita à temperaturas superiores a A_{c1} , enquanto que a razão para o decréscimo desta, a princípio, estaria relacionado à formação de ferrita ou ainda pelo efeito do tamanho de grão grosseiro.

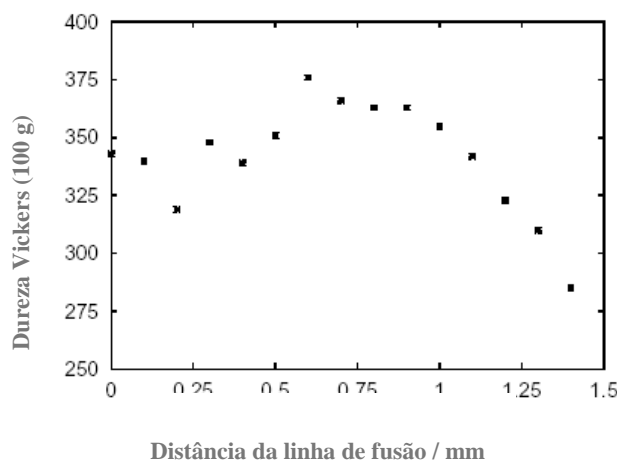


Figura 53 – Perfil de microdureza obtido na ZTA de um aço 12 Cr 6 Ni 2 Mo %p por meio de solda TIG. Energia de soldagem 0.35 kJ/mm [40].

Resistência ao impacto

De maneira geral, os aços inoxidáveis supermartensíticos são capazes de alcançar altos valores de resistência ao impacto. Valores típicos para um aço 12 Cr 6 Ni 2 Mo %p encontram-se acima de 200 J a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Efeito da ferrita δ

Visto que a de ferrita δ nem sempre encontra-se presente no interior da estrutura dos aços supermartensíticos, seu efeito na resistência ao impacto é ainda desconhecido. No entanto, a redução da resistência ao impacto na ZTA em aços inoxidável martensíticos contendo consideráveis porcentagens de ferrita δ como o apresentado na Figura 54, é bem documentada.

A ZTA dos aços inoxidáveis semi-ferríticos podem ser quase que totalmente ferríticas com alguma martensita ou ao contrário, praticamente martensíticas com alguma ferrita. Quando a ferrita é a fase predominante na ZTA, a presença de martensita nos contornos de grão reduz a temperatura de transição dúctil frágil [41, 42]. Por outro lado, a estrutura quase que totalmente martensítica contendo pequenas quantidade de ferrita, apresenta também reduzida tenacidade[43].

Efeito da austenita

O efeito da presença da austenita sobre as resistência ao impacto na ZTA dos aços inoxidáveis supermartensíticos ainda não está totalmente caracterizado. Entretanto a presença de austenita na forma de finos finamente distribuídos no interior do metal de solda destes indica um aumento na resistência ao impacto à temperaturas subzero [44].

Estudos de simulação térmica da ZTA dos aços inoxidáveis martensíticos revelaram que a ausência de austenita em regiões da ZTA cuja temperatura tenha alcançado valores superiores à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [21]. Conseqüentemente, a menos da realização de tratamento térmico pós-soldagem seja realizado, nenhuma austenita retida é esperada na região de alta temperatura da ZTA, considerando o depósito de um único cordão de solda.

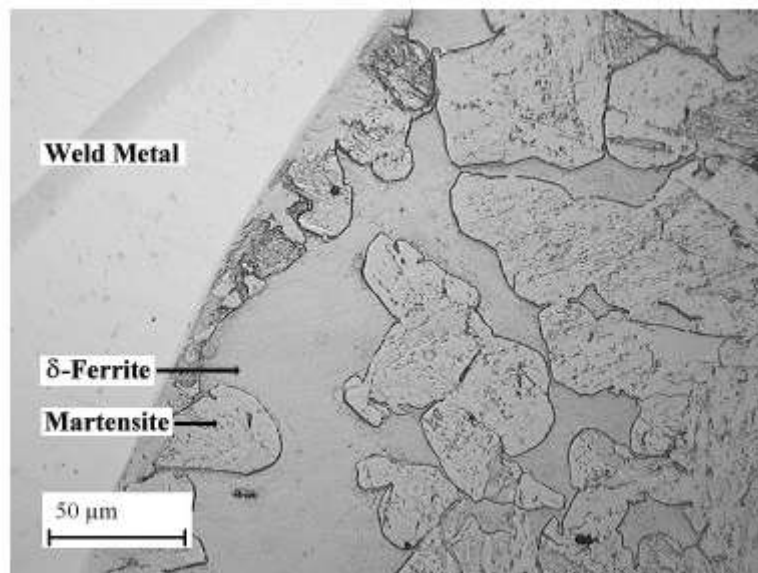


Figura 54 – Microscopia óptica revelando grande quantidade de ferrita δ na ZTA de um aço inoxidável semi-ferrítico (0.01 C 12 Cr 0.5 Ni %p). Picture from this work.

Resistência à corrosão

A resistência à corrosão da ZTA dos aços inoxidáveis supermartensíticos é similar à resistência do material base considerando-se corrosão generalizada e corrosão sob tensão induzida pelo enxofre [32]. Na prática entretanto a ZTA revelou maior corrosão por pitting quando

comparada ao metal base e à região da solda. Enerhaug *et al.* afirma que a microestrutura não é o maior responsável por tal desempenho e sim a natureza espessa da camada de óxido [37]. Pitting foi observado a uma distância de 5 a 7 mm da linha de fusão (zona de baixa temperatura na ZTA) sendo que a princípio, a presença de ferrita delta, não necessariamente reduz a resistência este tipo de corrosão. Destaca-se porém que nenhum tratamento pós soldagem foi efetuado e a presença deste microconstituente reduz a resistência à corrosão sob tensão mesmo na condição revenida. Portanto ainda há dúvidas com relação à presença da ferrita delta na resistência à corrosão da ZTA dos aços inoxidáveis supermartensíticos.

Previsão de ferrita δ

Visto que pouco trabalho tem sido realizado sobre a retenção de ferrita δ na ZTA de aços inoxidáveis supermartensíticos, e que esta fase é aparentemente indesejável, é interessante conhecer como e quando esta se forma e ainda ser capaz de estimar o seu conteúdo.

Formação e decomposição da ferrita δ

A formação da ferrita δ na ZTA dos aços inoxidáveis supermartensíticos, se dá quando do aquecimento acima da temperatura Ac_4 . Assim como Ac_1 e Ac_3 , o aumento da temperatura Ac_4 ocorre para taxas de aquecimento elevadas (30 °C para 300 °C/s) [48]. Caso a liga possua a capacidade se transformar completamente em ferrita, a ferritização é concluída na temperatura Ac_5 . Acima desta temperatura ocorre o crescimento do grão e o início da fusão do metal. Os aços inoxidáveis supermartensíticos tem a capacidade de se tornarem completamente ferríticos antes da fusão [37].

A decomposição da ferrita δ é dependente da taxa de resfriamento. Segundo estudos conduzidos por Mundt e Hofmeister taxas de resfriamento entre 20 e 100 °C/ s ocasionam uma decréscimo na temperatura Ac_4 da ordem de 60 °C e conseqüentemente uma redução na difusividade dos elementos substitucionais contribuindo na incompleta dissolução da ferrita [45, 46].

Previsão de ferrita δ na ZTA

A previsão da quantidade de ferrita δ na ZTA envolve fenômenos de dissolução da austenita durante o aquecimento acima de Ac_4 , seguido do crescimento de grão da ferrita e conseqüentemente da dissolução desta durante o resfriamento até a temperatura ambiente. Uma das conclusões é atribuída à presença do nitrogênio o qual promove o aumento da temperatura na qual a estrutura torna-se completamente ferrítica (Ac_5) e portanto num menor crescimento do grão desta fase facilitando a formação da austenita quando do resfriamento.

Previsão da retenção de ferrita δ na solda

A previsão do percentual de ferrita δ no interior da solda de aços inoxidáveis martensíticos pode ser estimada com o uso de diagramas. Dentre estes o diagrama de Schaeffler, desenvolvido na década de cinquenta, fornece uma maneira aproximada de representar o conteúdo das fases em termos de cromo e níquel equivalentes. O diagrama de Dulong refinou a previsão do diagrama de Schaeffler com a introdução do nitrogênio. Mais recentemente um diagrama desenvolvido por Balmforth [31,47] representa um incremento significativo na previsão da % de ferrita dos aços inoxidáveis martensíticos (Figura 55).

Ressalta-se porém que, apesar de práticos, tais diagramas não levam em consideração os efeitos da taxa de resfriamento sobre a microestrutura dos aços.

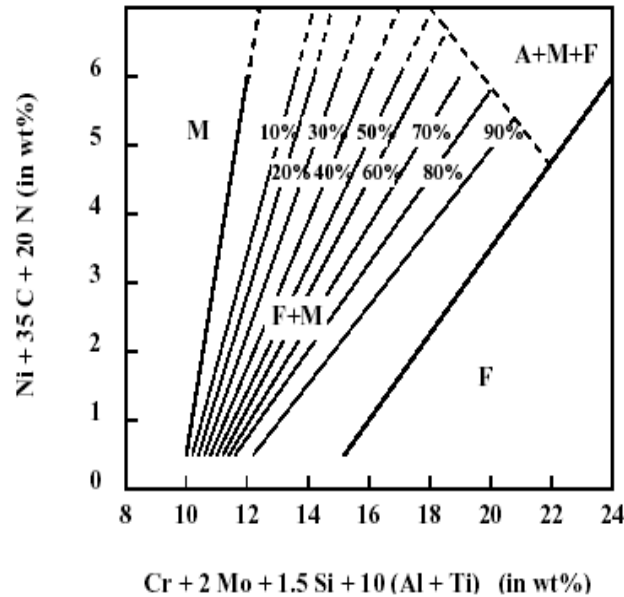


Figure 2.11: The new ferritic-martensitic diagram with iso ferrite lines in volume % [75].

Figura 55- Novo diagrama ferrítico-martensítico com os % de ferrita em volume [47]

6.2. Soldabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos

6.2.1. Soldabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos convencionais

Alterações microestruturais na região da solda

A) ligas parcialmente transformáveis:

Nestas ligas, a solda apresentara as seguintes regiões:

- Região bifásica: corresponde à porção da ZTA que foi aquecida até o campo de coexistência da austenita e da ferrita. A austenita se forma preferencialmente nos contornos de grão da ferrita e, após resfriamento nas condições usualmente encontradas em soldagem, se transforma em martensita. Em aços austeno-ferríticos, a austenita permanece inalterada;

- Região de crescimento de grão: corresponde à região da ZTA aquecida acima do campo de coexistência da austenita e de ferrita. É caracterizada por um intenso crescimento de grãos e pela dissolução e posterior reprecipitação dos carbonetos e nitretos presentes. Durante o resfriamento, pelo afastamento da poça de fusão, esta região da ZTA atravessa o campo bifásico, de modo que austenita é formada preferencialmente nos contornos de grão, em geral com estrutura de placas do tipo Widmanstätten. A temperaturas mais baixas, esta austenita pode se transformar em martensita.

- Zona fundida: caso a composição química da zona fundida seja igual a do metal de base, esta apresentará uma estrutura semelhante à da região anterior, tendo, entretanto grãos colunares.

De uma maneira geral, a solda é caracterizada por uma estrutura de granulação grosseira, apresentando uma rede de martensita junto aos contornos de grão e precipitados finos de carbonetos e nitretos nos contornos e no interior dos grãos.

B) Ligas não transformáveis:

Aços inoxidáveis ferríticos com teor mais elevado de cromo, com menor teor de elementos intersticiais e/ou adições de elementos estabilizantes podem ter um balanço entre elementos alfa-gênios e gama-gênios tal que a austenita não se forme em nenhuma temperatura. Nestas condições, a sua ZTA será formada essencialmente por uma região de crescimento de grão e a ZF apresentará uma estrutura grosseira e colunar, com precipitados finos intra e intergranulares. Em aços estabilizados com Nb ou Ti, o crescimento de grão pode ser reduzido apenas parcialmente, pela maior estabilidade dos carbonitreto destes elementos, em relação aos de cromo. Em aços com menores teores de intersticiais, o problema de crescimento de grão é mais intenso, já que a quantidade de precipitados é menor.

Problemas de soldabilidade

Os aços inoxidáveis ferríticos são considerados materiais de baixa soldabilidade, particularmente se comparados com os austeníticos, pois a sua solda é caracterizada por baixa ductilidade e tenacidade, além de sensibilidade à corrosão intergranular. Trincas de solidificação também podem ocorrer na zona fundida. Estes problemas de soldabilidade têm limitado, até recentemente, a aplicabilidade destes aços a estruturas soldadas. De uma maneira geral, a fragilização da solda é mais intensa para aços com maiores teores de cromo e intersticiais e a sensibilização à corrosão intergranular é maior com maiores teores de intersticiais e menores teores de cromo (Tabela 31).

Assim, ligas comerciais ferríticas com 12% de cromo, na forma de chapa, podem ser soldadas de forma a se obter boas propriedades. Já aquelas com teor de cromo mais elevado (AISI 430, 442, 446, etc.) são mais sensíveis a problemas de fragilização durante a soldagem. Este efeito é mais pronunciado para ligas com maiores teores de intersticiais.

Tabela 31 - Teores máximos de intersticiais para boas ductilidade e resistência à corrosão na condição soldada em ligas Fe-Cr.

% Cr	Limites de teor de intersticiais [ppm]	
	Corrosão intergranular	Ductilidade da solda
19	60-80	<700
26	100-130	220-500
30	130-200	80-100
35	até 250	<20

A fragilidade da região da solda é atribuída a três fatores principais:

- formação de uma rede de martensita ao longo dos contornos de grão ferríticos (no caso de ligas com maiores teores de intersticiais);
- granulação grosseira nas regiões de crescimento de grão e na zona fundida (quando esta também for um aço inoxidável ferrítico);
- ocorrência de “fragilização a alta temperatura”, uma forma de fragilização proposta por Thielsch em 1951 e relacionada com a reprecipitação de carbonitreto em uma forma muito fina após soldagem.

A tenacidade dos aços inoxidáveis ferríticos, em geral, e da solda, em particular, pode ser melhorada pela redução de seu teor de intersticiais. Adições de elementos estabilizantes também parecem favorecer uma melhor tenacidade na solda. Existem, entretanto controvérsias quanto a este efeito.

Os aços inoxidáveis ferríticos podem sofrer problemas de corrosão intergranular, de forma semelhante aos aços inoxidáveis austeníticos e, atualmente, admite-se um mesmo mecanismo para explicar o problema nestes dois materiais. Segundo este mecanismo, a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, em uma dada faixa de temperaturas, causa o empobrecimento de cromo nas regiões imediatamente adjacentes, que se tornam sensíveis preferencialmente à corrosão. Esta se processará imediatamente ao longo dos contornos de grão, causando praticamente o seu desprendimento.

A corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos apresenta algumas características próprias, que são mesmo opostas às observadas nos aços austeníticos. Nestes últimos, o nitrogênio, devido à sua alta solubilidade na austenita, não causa problemas, o que não é verdade para os ferríticos, em que a de nitretos também causa a sensibilização à corrosão intergranular. Nos aços inoxidáveis, a sensibilização é produzida pela precipitação durante o resfriamento após aquecimento acima 925°C. Assim, este problema ocorre nas regiões da ZTA mais próximas da zona fundida e também nesta região. Nos austeníticos, a corrosão intergranular é mais problemática em regiões que atingiram temperaturas de pico da ordem de 675°C.

Nos dois tipos de aços, o problema pode ser minimizado com a utilização de menores teores de intersticiais. Entretanto, no caso dos ferríticos, são necessários teores extremamente baixos a utilização de aços estabilizados com Nb e Ti permite minimizar o problema com maiores teores de intersticiais. A resistência à corrosão de aços ferríticos não estabilizados pode ser recuperada por um tratamento térmico entre 700 e 850°C.

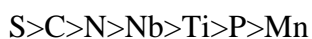
Na tabela 32 Encontram-se os efeitos de tratamentos térmicos na resistência à corrosão de um aço inox tipo AISI 446.

Tabela 32- Efeitos de tratamentos térmicos na resistência à corrosão de um aço inox tipo AISI 446.

Tratamento térmico	Taxa de corrosão [mm/ano]
Condição inicial	0,76
30 min a 1100°C, têmpera em água	19,80
30 min a 1100°C, resfriado ao ar	20,30
30 min a 1100°C, têmpera em água seguida de 30 min a 850°C, têmpera em água	1,07
30 min a 1100°C, resfriado lentamente para: 1000°C, têmpera em água	19,50
900°C, têmpera em água	0,69
800°C, têmpera em água	0,51
700°C, têmpera em água	0,46
600°C, têmpera em água	0,64

(*) Exposição a uma solução fervente de sulfato férrico - ácido sulfúrico.

Os aços inoxidáveis ferríticos podem apresentar problemas de fissuração na solidificação. O enxofre seria o elemento mais prejudicial para a resistência à fissuração em um aço AISI 430. Para este aço, foi observada a seguinte ordenação de elementos em função de sua influência na sensibilidade à fissuração:



Sendo que, um aço inoxidável do tipo AISI 430 pode ser considerado um material sensível à formação de trincas de solidificação, apresentando uma maior facilidade para trincar

que um aço tipo AISI 304 com teores semelhantes de intersticiais e impurezas.

Métodos para reduzir a fragilização em soldas de aços inoxidáveis ferríticos convencionais

A) Tratamento térmico pós-soldagem

Se a região da solda apresenta uma rede de martensita nos contornos de grão, um tratamento pós-soldagem entre 750 e 850°C pode ser utilizado para revenimento desta martensita. Este tratamento também pode causar um coalescimento dos precipitados, reduzindo a fragilização de alta temperatura. A granulação grosseira da estrutura, entretanto, não pode ser refinada.

Em um aço do tipo 430 não estabilizado e com um teor de intersticiais em torno de 0,07%, um tratamento térmico a 750°C é capaz de causar uma redução sensível na temperatura de transição da solda (Tabela 33), possivelmente pelo revenimento da martensita. A escolha da temperatura de tratamento térmico, entretanto, deve ser muito criteriosa, pois tratamentos tanto a 600 como a 900°C não parecem alterar a temperatura de transição da solda. Nas soldas em aços estabilizados de composição semelhante, a temperatura de tratamento térmico necessita ser mais elevada, em torno de 900°C. para causar uma pequena diminuição na temperatura de transição. Esta, contudo, já é bem inferior, na condição soldada, à do aço não estabilizado.

Tabela 33 - Temperatura de transição em função da temperatura de tratamento térmico de soldas de ligas Fe-17%Cr não estabilizadas e estabilizadas com Nb.

Temperatura de Tratamento Térmico(°C)	Temperatura de transição (°C)			
	25	600	750	900
Liga não estabilizada	100	120	55	120
Liga estabilizada com Nb	25	70	50	10

(*) Condição soldada

B) Utilização de metal de adição austenítico.

Metal de adição de aço inoxidável austenítico ou liga de níquel podem ser usados na soldagem de aços inoxidáveis ferríticos entre si ou entre metais dissimilares. Para a soldagem destes aços com outros tipos de aços inoxidáveis ou com aço carbono ou de baixa liga, metais de adição que possuem uma quantidade relativamente elevada de ferrita delta, como os tipos 309 e 312 são recomendados. Para a soldagem entre aços similares ou com aços carbono ou de baixa liga, ligas de níquel podem ser usadas.

A utilização de metal de adição austenítico permite a obtenção de uma zona fundida dúctil e tenaz, que não precisa de qualquer tratamento térmico pós-soldagem. Problemas devido às diferenças de propriedades químicas e físicas (em particular, do coeficiente de expansão térmica) precisam, contudo ser consideradas, como no caso dos aços martensíticos. Esta técnica, porém é incapaz de resolver o problema de fragilização da ZTA. Entretanto, pode-se considerar que as propriedades da junta como um todo são melhoradas, devido à pequena largura da ZTA e à grande ductilidade da ZF.

C) Escolha do processo ou procedimento de soldagem

O crescimento de grão e a largura da ZTA podem ser reduzidos pela utilização de uma menor energia de soldagem. Portanto, a fragilização da ZTA e da ZF pode ser, pelo menos em parte, reduzida pela escolha de um processo e/ou procedimento de soldagem adequados.

6.2.2. Desenvolvimento de aços inoxidáveis ferríticos dúcteis, soldáveis e mais resistentes à corrosão.

A maior desvantagem na utilização dos aços inoxidáveis ferríticos tem sido a perda de resistência à corrosão e na ductilidade após exposição a temperaturas elevadas, como em soldagem e em certos tratamentos térmicos. Outros problemas com estes aços (fragilizações a 475°C e por fase sigma) são menos comuns porque requerem tempos de exposição relativamente longos a temperaturas moderadas para sua ocorrência. Contudo, caso o material não apresente boa resistência à corrosão e boa ductilidade na condição soldada, sua utilidade como material de construção fica severamente limitada. Por outro lado, estes aços apresentam alguns aspectos interessantes, se comparados com os aços inoxidáveis austeníticos, em particular o seu menor custo, menor coeficiente de expansão térmica e insensibilidade à corrosão sob tensão em meios que contenham cloretos ou sulfetos.

Como já discutido anteriormente, a severa fragilização e perda de resistência à corrosão dos aços ferríticos, quando submetidos a temperaturas elevadas, e sua baixa tenacidade na condição soldada dependem, em grande parte, do seu teor de elementos intersticiais. Pesquisas realizadas a partir dos anos 60 resultaram no desenvolvimento de uma série de ligas ferríticas com melhores características de ductilidade, soldabilidade e resistência à corrosão. Estas ligas estão baseadas na redução dos teores de intersticiais a valores muito baixos (por exemplo, inferiores a 0,04%), na estabilização conjunta com Nb e Ti e na adição de uma certa quantidade de Mo, para melhorar sua resistência à corrosão.

Estes novos aços inoxidáveis ferríticos têm sido utilizados principalmente na Europa, nos EUA, Japão e Austrália, em substituição a aços inoxidáveis austeníticos, ligas de cobre, etc. São citadas aplicações em tanques de água quente (com ou sem pressão), na indústria nuclear, ou aplicações em água marinha contendo sulfetos, em tubos condensadores de vapor, etc.

Soldagem dos aços inoxidáveis ferríticos convencionais

Os aços inoxidáveis ferríticos são considerados materiais de baixa soldabilidade, particularmente se comparados com os austeníticos, pois a sua solda é caracterizada por ductilidade e tenacidade baixas, além da sensibilidade à corrosão intergranular. Trincas de solidificação também podem ocorrer na zona fundida. De uma maneira geral, a fragilização da solda é mais intensa para aços com maiores teores de cromo e intersticiais. A sensibilização à corrosão intergranular é maior com maiores teores de intersticiais e menores teores de cromo, conforme mostra a tabela 34.

Tabela 34– Teores máximos de intersticiais (C + N) para uma adequada ductilidade e resistência à corrosão na condição como soldada em ligas Fe-Cr. (STEIGERWALD, 1977).

%Cr	Limites de teor de intersticiais (ppm)	
	Corrosão intergranular	Ductilidade da solda
19	60-80	<700
26	100-130	220-500
30	130-200	80-100
35	Até 250	<20

A soldabilidade dos aços inoxidáveis é analisada através de diagramas como o de Espy, WRC e Schaeffler. O estudo destes diagramas permite prever a microestrutura das juntas soldadas através da composição das ligas e contribui para a previsão dos problemas que podem ocorrer durante a soldagem. O diagrama de Schaeffler, como mostra a figura 56, permite

conhecer com antecedência a composição química da estrutura de um solda Cr-Ni e permite escolher os eletrodos apropriados para cada soldagem.

Para os aços inoxidáveis ferríticos extra baixo intersticiais, o processo de gás inerte com eletrodo consumível (GTAW) é o mais utilizado devido a qualidade da solda para espessura menores de 3 mm. Para espessuras maiores se utiliza os processos com baixa proteção gasosa (GMAW) e com eletrodo revestido (SMAW).

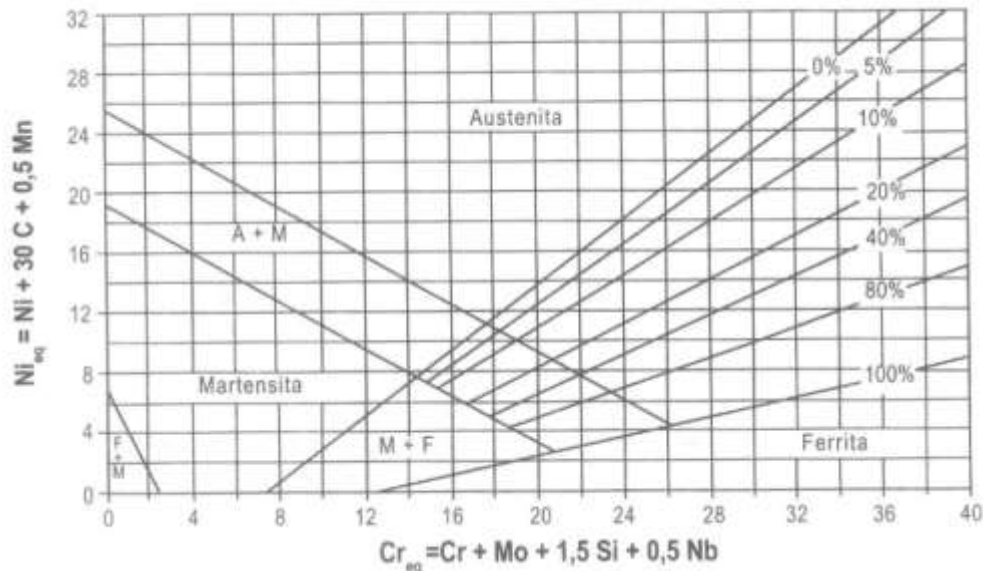


Figura 56 – Diagrama de Schaeffler.

Para cálculo do Cromo equivalente utiliza-se a fórmula:

$$\text{Creq} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 1,5 \times \% \text{Si} + 0,5 \times \% \text{Nb}$$

Equação 4

Para cálculo do Níquel equivalente utiliza-se a fórmula:

$$\text{Nieq} = \% \text{Ni} + 30 \times \% \text{C} + 0,5 \times \% \text{Mn}$$

Equação 5

Metalurgia da Soldagem dos Aços inoxidáveis ferríticos

Durante a soldagem, ocorrem mudanças microestruturais dentro da ZTA. Um fator que limita a utilização dos aços inoxidáveis ferríticos é a sua possível fragilização, quando na condição soldada. Esta fragilidade pode ter diversas causas como a formação de martensita e o crescimento de grão para aços não-estabilizados, e com crescimento de grão para os estabilizados (FOLKHARD, 1988; PADILHA, 1994).

Alterações Microestruturais na Zona Termicamente Afetada (ZTA)

Durante a soldagem por fusão, o aço é aquecido à temperatura de aproximadamente 1500°C (ZTA), podendo ocorrer algumas alterações nesta região.

Para os aços não estabilizados e cujo teor de elementos intersticiais é suficiente para causar a formação de austenita à alta temperatura, a solda apresentará as regiões: bifásica, crescimento de grão e zona fundida. A região bifásica corresponde à porção da ZTA que foi aquecida até o campo de coexistência da austenita e da ferrita. A austenita se forma preferencialmente nos contornos de grão da ferrita. A região de crescimento de grão corresponde à região da ZTA aquecida acima do campo de coexistência da austenita e da ferrita. É caracterizada por um intenso crescimento de grãos e pela dissolução e posterior precipitação dos carbonetos e nitretos presentes. A zona fundida é caracterizada por uma estrutura semelhante à

de região de crescimento de grão, caso a composição química da zona fundida for igual a do metal de base (Figura 57) (MODENESI, 2001).

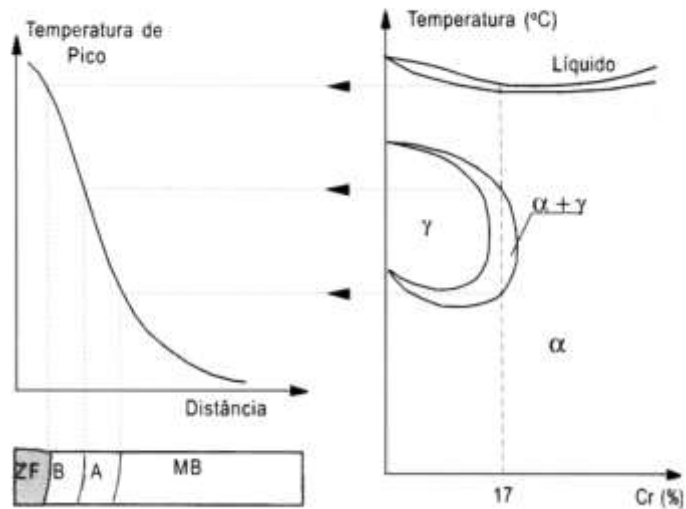


Figura 57 – Temperatura de formação da microestrutura da solda de um aço inoxidável ferrítico que atravessa o campo bifásico ($\alpha + \gamma$). MB – Metal de base, B – Região bifásica, A – Região de crescimento de grão, ZF – Zona fundida (MODENESI, 2001).

Na figura 58 observa-se o aparecimento da martensita durante o resfriamento da região soldada na região bifásica.

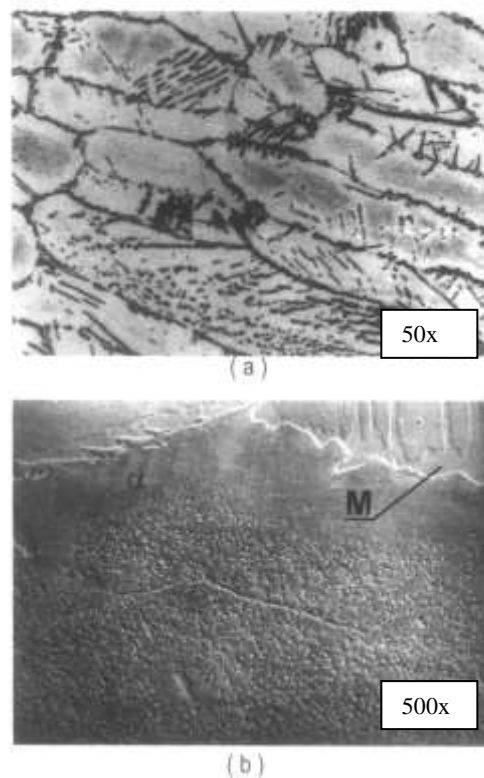


Figura 58. Microestrutura da solda de um aço inoxidável ferrítico não estabilizado. Ataque: água-régia. (a) Microscopia ótica – (b) Microscopia eletrônica. M – Martensita. A – Ferrita

A figura 59 mostra a formação de ferrita delta em processo de soldagem TIG. Verifica-se que austenita acicular precipitou em torno dos contornos de grão de ferrita. A diferença da porcentagem de ferrita delta formada está relacionada com a velocidade de resfriamento. A composição do metal base (aço inoxidável austenítico): %C = 0,037; % Si = 0,49; Mn = 1,67; Cr = 22,52%; Mo = 3,10%; Ni = 8,31%; N = 0,14% (FOLKHARD, 1988).

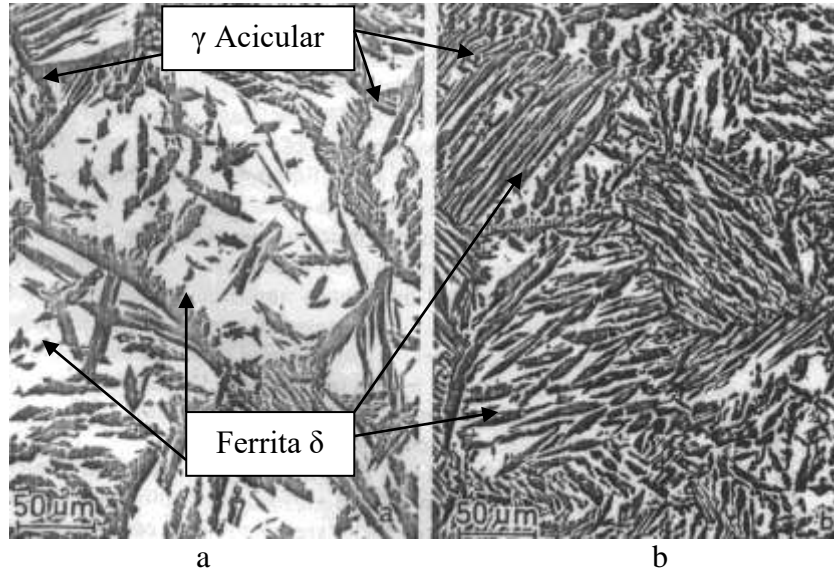


Figura 59 – Microestrutura do cordão de solda do processo TIG (FOLKHARD, 1988)
a) Microestrutura com 70% de ferrita δ . b) Microestrutura com 50% de ferrita δ .

Os aços inoxidáveis com teor mais elevado de cromo, com menor teor de elementos intersticiais e adição de elementos estabilizantes, podem ter um balanço entre elementos alfa-gênicos e gama-gênicos tal que a austenita não se forme em nenhuma temperatura. A ZTA será formada por uma região de crescimento de grão e a zona fundida apresentará uma estrutura grosseira e colunar, com precipitados finos intra e intergranulares (Figura 60).

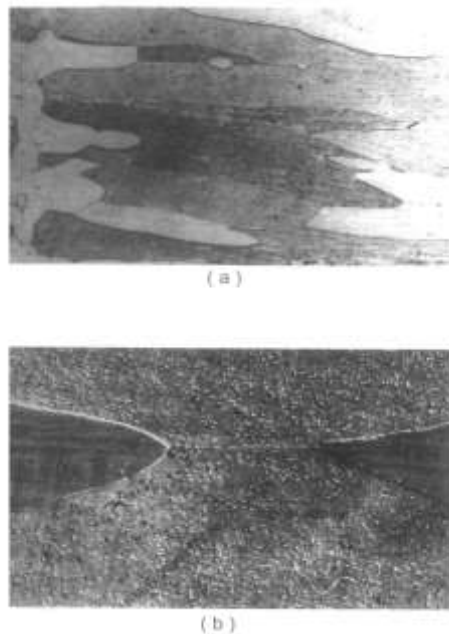


Figura 60 – Microestrutura da solda de um aço inoxidável ferrítico estabilizado com nióbio.
Ataque: água-régia. (a) Microscopia ótica (50x) – (b) Microscopia eletrônica (500x)
(MODENESI, 2001).

Quanto menor o teor de intersticiais, maior será o crescimento de grão devido à quantidade de precipitados que é menor. Entretanto, estabilizando o aço com Nb ou Ti, o crescimento de grão pode ser reduzido pela maior estabilidade dos carbonitretos de nióbio e titânio em comparação com os carbonitretos de cromo (MODENESI, 2001; MORGENFELD, 1983).

6.2.3. Efeitos da solda sobre as propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos extra baixo intersticiais (EBI)

Precipitação de Carbonetos e Nitretos de Cromo em aços EBI.

O intervalo de precipitação se dá entre 500 e 900°C, com máxima velocidade de precipitação entre 540 e 600°C ($M_{23}C_6$ e NCr_2). Para o aço 446, o resfriamento rápido produz precipitação nos contornos de grão, assim como a formação de precipitados finos no mesmo.

A figura 61 mostra o cordão de solda de um aço AISI446, onde pode-se observar certa uniformidade dos grãos e a formação de precipitados nos contornos de grãos e precipitados finos no interior dos grãos.

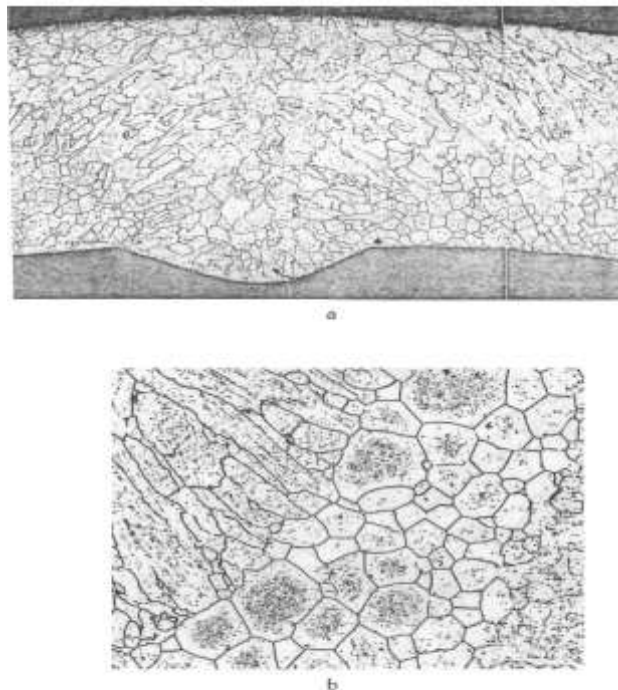


Figura 61 – Cordão de Solda em aço inoxidável tipo AISI 446 (MORGENFELD & PEREZ & SOLARI, 1983).

a) Vista geral (25x) – b) Detalhe ZTA (Ataque ácido oxálico 10%).

A Figura 62 esquematiza a posição relativa das curvas do começo da precipitação durante o resfriamento contínuo, para os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos com diferentes teores de intersticiais. O problema de precipitação de carbonetos de cromo se apresenta com máxima probabilidade em aços inox ferríticos comuns, com probabilidades decrescentes para EBI com $C+N \sim 100$ ppm e aços inox austeníticos. Os aços inox ferríticos com $C+N \sim 80$ ppm apresentam a menor possibilidade de apresentar carbonetos de cromo.

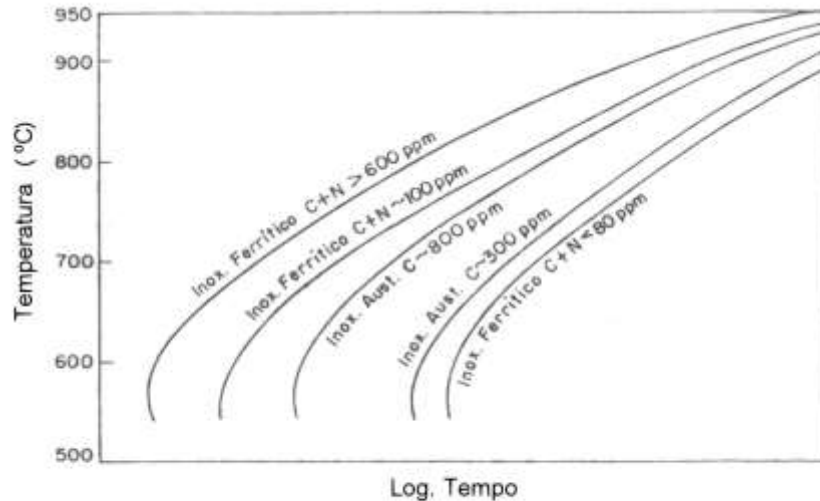


Figura 62 – Esquema comparativo da cinética de precipitação de carbonetos de cromo para diferentes tipos de aços inoxidáveis (MORGENFELD & PEREZ & SOLARI, 1983).

Estudos realizados em aços com (29%Cr, 4%Mo, 2%Ni → C < 110 ppm, N < 200 ppm e C+N < 250 ppm) demonstram que os mesmos apresentam uma boa ductilidade e tenacidade, o qual representa uma notável melhora em comparação com os aços ferríticos convencionais. As propriedades mecânicas dependem do tratamento térmico no qual estes aços são submetidos.

Em chapas, onde se quer maior resistência ao impacto se estabiliza com Nb, e quando se quer tubos onde se precisa ductilidade e resistência ao impacto, utiliza-se uma combinação do Ti e Nb, lembrando que, os carbonetos e nitretos de titânio são concentradores de tensão.

Transformações de Fases

Fases σ e χ

A fase σ é um composto intermetálico, fragilizante, de composição nominal Fe-Cr. A transformação $\alpha \rightarrow \sigma$ apresenta-se a temperatura máxima de 815°C, sendo a temperatura inferior de 480 °C. Segundo Bungardt, Borchers e Kolsch (BUNGARDT, BORCHERS & KOLSCH, 1963), a fase sigma aparecerá em aços ferríticos contendo aproximadamente 18% Cr apenas depois de 10^3 a 10^4 horas em uma temperatura de aproximadamente 550°C. A precipitação da fase sigma em aços ferríticos, irá começar a se formar após a precipitação de carbonetos na matriz ferrítica.

Seus efeitos nas propriedades mecânicas dependem da quantidade e distribuição da mesma, fragilizando o material se for uma rede contínua. Esta fase é muito similar ao precipitado $M_{23}C_6$ quanto à diminuição da resistência à corrosão, uma vez que ao seu redor também se forma uma zona empobrecida em cromo e molibdênio. A adição de 2% de Ni acelera a formação de fase σ . Elementos como Mo, Si e Mn deslocam a faixa de formação da fase sigma para menores teores de cromo (FARIA, 2000; MORGENFELD, 1983, FOLKHARD, 1988, HAMMOND & GUNSTONE, 1981; PECKNER & BERNSTEIN, 1977). A morfologia da fase sigma se apresenta como glóbulos irregulares, algumas vezes alongados (FUKUDA & SUENAGA & TANINO, 1991).

Hull (HULL, 1973) investigou a influência da adição de ligas na precipitação da fase sigma a uma temperatura de 816°C e o tempo para a precipitação de 1000 horas. Com os dados do ensaio, desenvolveu-se a equação do cromo equivalente que indica que os elementos com sinal positivo aumentam a precipitação da fase sigma (equação 7).

Cr equivalente (% peso) = %Cr + 0,31% Mn + 1,76% Mo + 0,97% W + 2,02% V + 1,58% Si + 2,44% Ti + 1,70% Nb + 1,22% Ta – 0,226% Ni – 0,177% Co

Equação 7

Para valores de cromo equivalente acima de 17,8 é esperada a precipitação de fase σ (LEITNAKER & BENTLEY, 1977) e se o aço contiver Mo também de fase χ .

A fase χ possui composição nominal Fe_2CrMo . Aparece vinculada a fase σ em aços inox ferríticos que contém Mo. É produzida à temperatura entre 50 – 590 °C afetando a tenacidade em função da quantidade da mesma. A adição de Ni, Ti ou Nb acelera a formação de fase σ e χ . Entretanto a presença de Ni aumenta a ductilidade e tenacidade da fase χ (FARIA, 2000; FOLKHARD, 1988; MORGENFELD, 1983). De acordo com Thier, Baumel e Schmidtmann (THIER & BAUMEL & SCHIMDTMANN, 1969) o nitrogênio diminui a formação de fase χ para o aço com a composição de 17%Cr, 13%Ni e 5%Mo, conforme mostra a figura 63. Segundo estes autores, para uma porcentagem de 0,25%N não há formação de fase χ .

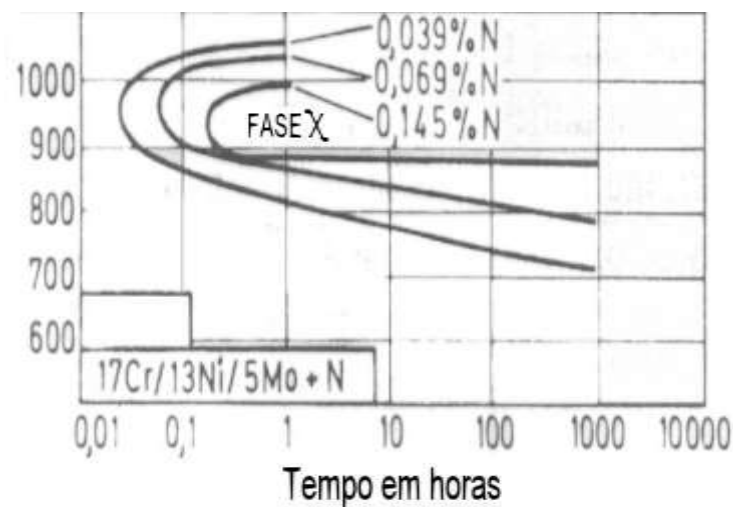


Figura 63 – Diagrama TTP para o início de precipitação da fase χ em um aço austenítico contendo molibdênio (THIER & BAUMEL & SCHIMDTMANN, 1969)

Fases de Laves (η)

A precipitação da fase de Laves normalmente ocorre nos contornos de grão, sendo mais acelerada com a presença de Mo e Si (OHASHI & ONO & KINOSHITA & YOSHIOKA, 1979). A figura 64 mostra o diagrama Ferro-Molibdênio desenvolvido por Kubaschewski (KUBASCHEWSKI, 1982). Verifica-se que aproximadamente 5% de molibdênio, pode-se ocorrer a precipitação desta fase.

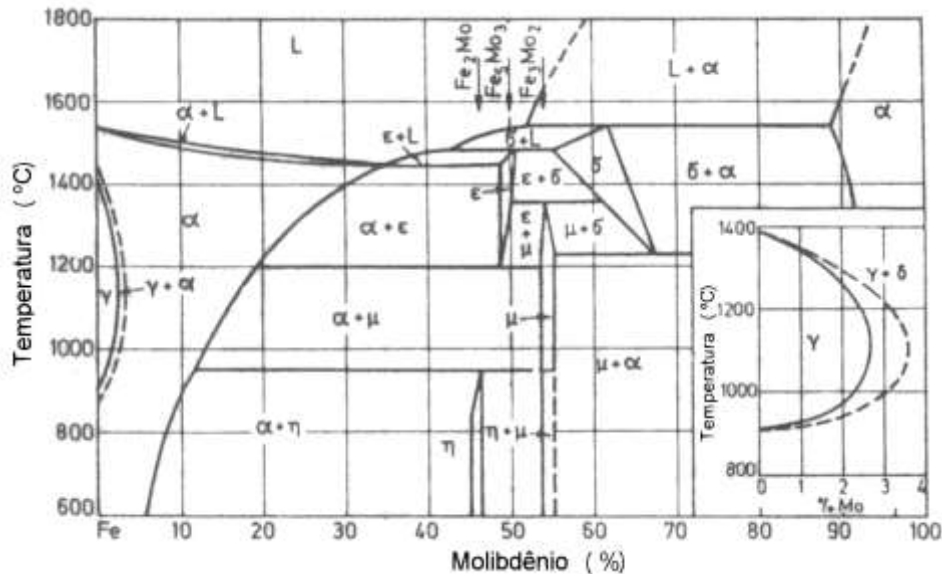


Figura 64 – Diagrama Fe-Mo desenvolvido por Kubaschewski (KUBASCHEWSKI, 1982).

O Si tem o efeito de diminuir a solubilidade do Mo na ferrita e aumentar o coeficiente de atividade do Mo e do Fe na ferrita, acelerando a precipitação da fase Laves (KUNIMITSU & IWAMOTO & HOTTA & SASALI & HOSOI, 1991).

Como a fase χ e a fase de Laves, que ao contrário da fase σ , podem dissolver carbono, é esperado que em aços com maiores teores de carbono e de Mo, sua precipitação seja favorecida com relação a fase σ (FONTANA, 1982). A morfologia da fase de Laves apresenta-se como glóbulos irregulares ou como plaquetas após a exposição em altas temperaturas (FUKUDA & SUENAGA & TANINO, 1991).

Fase α'

Os aços que contém Cr entre 17 – 25% apresentam a denominada “fragilização dos 475°C” ao ser aquecidos entre 400 – 550°C. O fenômeno é causado pela precipitação de partículas de uma fase rica em Cr. Esta fase denominada α' , possui estrutura CCC. Tem o efeito fragilizante, sendo este menor se houver o refino do grão. A precipitação desta fase rica em Cr pode ocorrer por dois mecanismos: decomposição spinodal, no caso de elevados teores de Cr, e nucleação e crescimento para baixos teores de Cr ou elevadas temperaturas (COURTNALL & PICKERING, 1976).

De acordo com Baerlecken e Fabritius (BAERLECKEN & FABRITIUS, 1955), De Nys e Gielen (DE NYS & GIELEN, 1971), Ettwig e Pepperhoff (ETTIG & PEPPERHOFF, 1970), Albritton e Lewis (ALBRITTON & LEWIS, 1971) e Solomon e Levinson (SOLOMON & LEVINSON, 1978), a fragilização dos 475°C é induzida pela segregação que ocorrem na ferrita, que segrega em um componente ferro magnético que é rico em ferro e um componente rico em cromo para-magnético com aproximadamente 80%. No sistema binário Fe-Cr, este dois tipos de ferrita é indicada abaixo de 500°C como α e α' .

De acordo com Heger (HEGER, 1951), o tempo e a temperatura para uma maior fragilização é influenciada por elementos de liga. Adição de cromo, molibdênio, silício e alumínio aumentam significante a fragilização. O carbono reduz a tendência da fragilização formando carbonetos de cromo, retirando-o da matriz. Entretanto, este efeito não pode ser considerado se houver a presença de titânio e nióbio que combina com o carbono, permanecendo cromo na matriz. O nitrogênio não influencia significante na fragilização dos 475°C. Ensaios foram realizados por Grobner (GROBNER, 1973) com aços com 14 e 18% de Cr com adição de 2% Mo a fim de verificar o efeito destes elementos na fragilização a 475°C. A adição de Mo faz com que a fragilização dos aços inoxidáveis ferríticos ocorra em tempos mais curtos, conforme

mostra a figura 65. O tempo necessário para o início da precipitação desta fase em um aço com cerca de 18% Cr, pode variar de duas até milhares de horas.

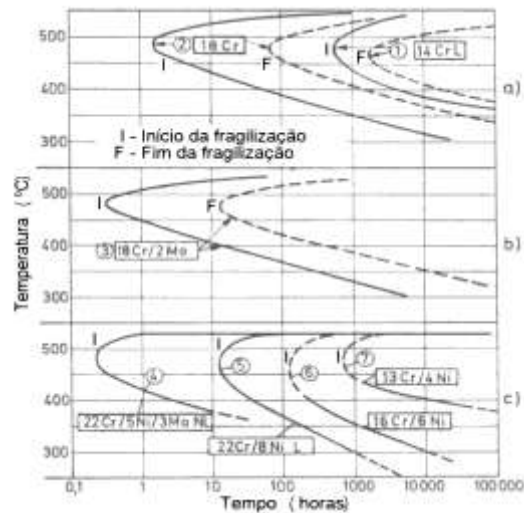


Figura 65 – Diagrama TTT para fragilização dos 475°C. a) e b) início e fim da formação da fase α' para aços ferríticos Cr + Mo (GROBNER, 1973). c) início da formação da fase α' para aços duplex austenítico-ferrítico (HERBSLEB & SCHWAAB, 1982; TRAUTWEIN & GYSEL, 1981; PUBER & AUER, 1981).

Devido ao tempo longo necessário para a precipitação da fase α' (acima de 1 hora, dependendo da composição do aço), esta fragilização não são geralmente consideradas como um problema para a soldagem de aços inoxidáveis ferríticos (MORGENFELD, 1983).

Martensita

A presença de elementos austenitizantes pode produzir durante o aquecimento, transformação parcial da estrutura austenítica, e durante o resfriamento rápido a produção de martensita, deteriorando as propriedades de impacto. Ao baixar o teor de carbono, que é austenitizante, se reduz a possibilidade de formação de martensita. (Figura 66).

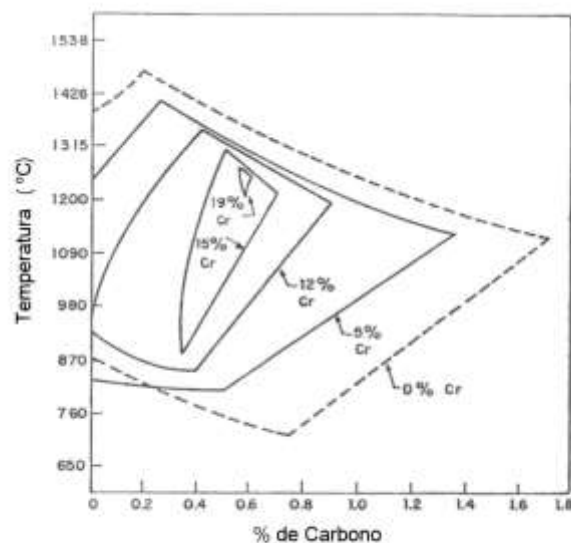


Figura 66 – Efeito da quantidade de Cr e C na estabilidade da austenita a elevada temperatura (CHIAVERINI, 1977).

Ferrita Widmanstätten

A ferrita Widmanstätten pode se formar dependendo da composição do aço e das condições expostas como temperatura, tempo de exposição e velocidade de resfriamento. Preferencialmente, se formam nos contornos de grãos na forma de placas, conforme mostra a figura 67.



Figura 67 – Microestrutura Fe-0,15%C. A amostra foi austenitizada, mantida a temperatura de 500°C por 2 s e resfriada à temperatura ambiente. (300x). (PORTER).

O crescimento está associado à interface entre as fases, que podem ser semi-coerentes ou incoerentes. Quando duas fases possuem diferentes estruturas cristalinas e interfaces semi-coerentes, temos como consequência uma mobilidade muito baixa. Entretanto, interfaces incoerentes possuem alta mobilidade. Quando há duas interfaces, uma incoerente e outra semi-coerente entre duas fases, o crescimento do precipitado será na forma de placas ou disco como pode ser verificado pela figura 68. Isto originou a morfologia Widmanstätten.

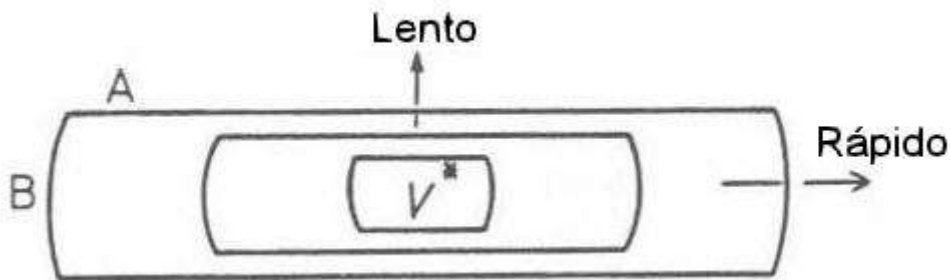


Figura 68 – O efeito do tipo de interface na morfologia do crescimento do precipitado.

- A) Baixa mobilidade - Interface semi-coerente
- B) Alta mobilidade – Interface incoerente. (PORTER).

Na figura 69 podemos visualizar o diagrama mostrando a morfologia resultante em função da porcentagem de carbono e da temperatura.

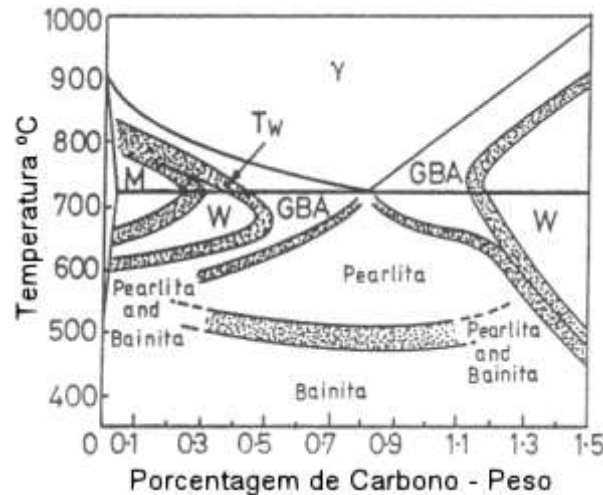


Figura 69 – Diagrama (Morfologia x tempo x temperatura).

GBA = Contorno de grão allotrimorfo; W = Morfologia Widmanstätten; M = Ferrita.
(PORTER).

Fragilização por Hidrogênio: Os aços Fe-Cr são susceptíveis a fragilização por H. Em soldagens “autógenas” efetuadas em aços 18%Cr – 2%Mo – 0,25%Ti com 0,014%C e 0,011% N, a presença de hidrogênio reduz drasticamente a ductilidade causando a fratura. O recomendável é fazer tratamento térmico imediatamente após a soldagem, se o gás de proteção conter hidrogênio.

Fragilização por Oxigênio: Concentrações de oxigênio superiores a 0,025% causam a formação de inclusões não metálicas e perda da resistência à corrosão por pites. Pode ocorrer também o aparecimento de fissuras durante a têmpera em água. Deve-se controlar a incorporação de oxigênio durante os processos de soldagem.

Fissuração a quente: A fissuração a quente em aços inoxidáveis deve ser considerado, devido a sua má soldabilidade. Verificou-se que os aços inoxidáveis extra baixo intersticiais são menos susceptíveis a fissuras. Consegue-se uma boa resistência à fissuração usando teores de C+N<0,04%, Ti ou Ta, ou uma combinação de ambos estabilizantes, não ocorrendo isto, se adicionar exclusivamente Nb (MORGENFELD, 1983).

6.3. Soldabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos

6.3.1. Soldabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos convencionais

Os aços inoxidáveis austeníticos são o maior grupo de aços inoxidáveis em uso, representando cerca de 65 a 70% do total produzido. Ao contrário dos aços inoxidáveis ferríticos e principalmente dos martensíticos, cujas propriedades se assemelham às daquelas dos aços baixa liga, os aços austeníticos têm uma série de características próprias, que os distingue das outras classes de aços. Devido a isto, a sua soldagem apresenta também alguns aspectos próprios.

Esta classe de materiais é caracterizada pelas seguintes propriedades:

- Tenacidade e ductilidade superiores a da maioria dos outros aços. Estas propriedades são mantidas até temperaturas muito baixas. Assim, estes aços são considerados para estruturas soldadas a serem utilizadas na temperatura de fusão do hélio (4 K), como, por exemplo, a estrutura de magnetos em reatores experimentais de fusão nuclear;
- Boa resistência mecânica e à corrosão a temperaturas elevadas, o que permite a sua utilização em temperaturas consideravelmente superiores à temperatura máxima de serviço de

aços de baixa liga ou de aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos. Estas características são conseguidas principalmente em aços ligados com Mo ou Si;

- Elevada capacidade de endurecimento por deformação plástica (em geral). Esta endurecibilidade não é acompanhada por uma elevada perda de ductilidade;

- Soldabilidade relativamente boa. A ausência de transformação martensítica e sua boa tenacidade implicam na sua insensibilidade à fissuração pelo hidrogênio. A sensibilidade à formação de porosidades também é baixa e a zona fundida tem propriedades que se assemelham à do metal de base. Assim, geralmente fácil se obter soldas adequadas sem pré-aquecimento e que podem ser postas em serviço sem tratamentos térmicos pós-soldagem. Entretanto, este resultado somente pode ser obtido pela escolha adequada do processo de soldagem e do metal de adição, o que deve ser feito de acordo com os princípios da metalurgia da soldagem destes aços, de sua soldabilidade e de suas condições de serviço.

Existe um grande número de tipos de aços inoxidáveis austeníticos, mas as ligas utilizadas são aquelas contendo cerca de 18% de cromo e 10% de níquel. Por isto, a discussão sobre a estrutura destas ligas pode se iniciar pelo diagrama pseudo-binário Fe- 18%Cr-Ni (Figura 70).

Segundo este diagrama, para teores de níquel inferiores a 1-1,5%, o material se comportaria como um aço completamente ferrítico durante o resfriamento a partir de altas temperaturas. Acima deste teor, existe uma faixa de temperaturas em que a liga é bifásica (austenita mais ferrita delta), que se amplia com o aumento do teor de níquel. Finalmente, acima de cerca de 3,5% de níquel, existe um intervalo de temperaturas em que a liga é completamente austenítica, e que se amplia com maiores teores de níquel. Com o aumento na quantidade deste elemento, a temperatura M_s é diminuída, mas até cerca de 7 a 8% de Ni esta temperatura permanece acima da ambiente e o aço é, portanto, do tipo martensítico. Assim, os aços inoxidáveis austeníticos são, em geral, ligas contendo 18%Cr e teores de Ni superiores a 8%.

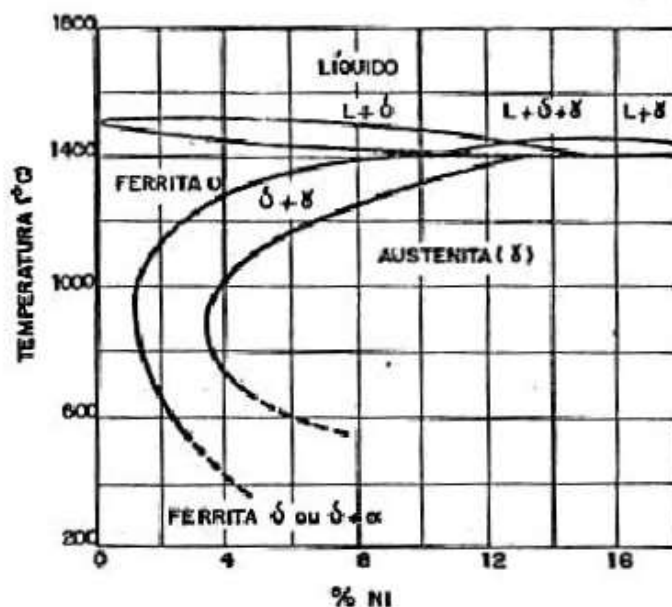


Figura 70 - Seção vertical do diagrama ternário Fe-Cr-Ni com 18% de cromo, válido para teor de carbono inferior a 0,03%. [6]

Alterações na quantidade de Cr têm um efeito similar ao já discutido para os outros tipos de aços inoxidáveis. Um aumento na quantidade deste elemento amplia a faixa de existência da

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

O efeito do carbono sobre a estrutura dos aços inoxidáveis austeníticos acima de cerca de 900°C é similar ao do níquel, isto é, ele tende a ampliar a faixa de existência da austenita e conseqüentemente reduz a quantidade de ferrita delta presente a altas temperaturas. Entretanto, a solubilidade do carbono na austenita diminui com a queda da temperatura. Para ligas com menos de cerca de 0,03% de carbono, este efeito tem pouca importância metalúrgica. Para teores superiores, o carbono é, em geral, completamente solúvel na austenita a temperaturas superiores a 1000°C. Entretanto, durante um resfriamento lento, ou durante uma breve permanência entre cerca de 500 a 900°C, um carboneto de cromo $M_{22}C_6$ ou $(Cr,Fe)_{23}C_6$ pode se precipitar e prejudicar certas propriedades do material, particularmente sua resistência à corrosão e sua ductilidade a baixas temperaturas. A precipitação de carbonetos pode ocorrer em diversos pontos da micro-estrutura, porém sua cinética é mais rápida para precipitação em contornos de grão ou de macla (Figura 71a).

A precipitação de carbonetos é uma condição necessária para causar certos efeitos, mas não suficiente. Por exemplo, no caso da corrosão intergranular, esta se atrasa consideravelmente em relação à iniciação da precipitação (Figura 71b). O “joelho” da curva de corrosão ocorre entre 600 a 700°C, que corresponde à faixa de temperaturas onde o problema é mais crítico.

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

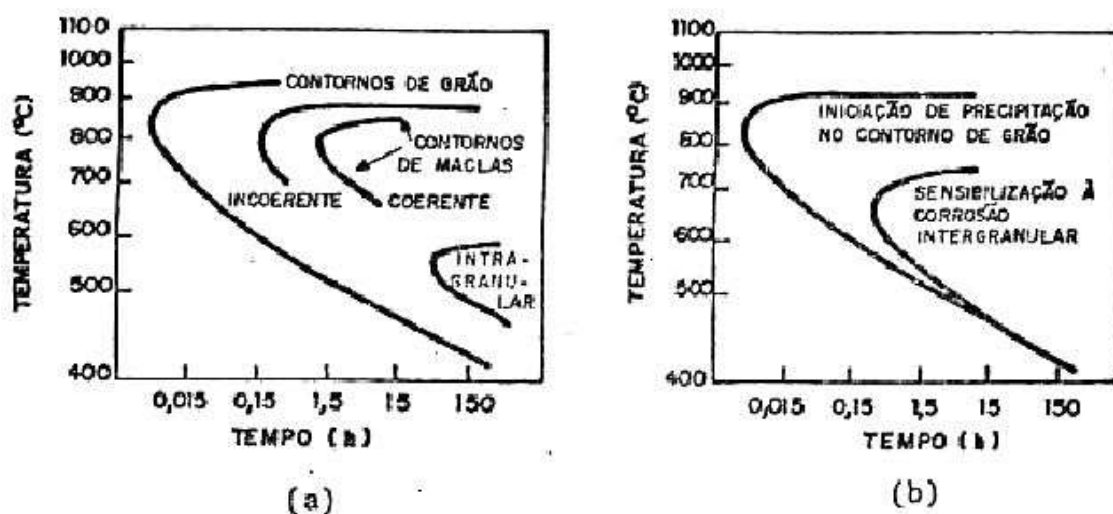


Figura 71 - (a) Cinética de precipitação de carboneto $M_{22}C_6$ em um aço tipo AISI 304, contendo 0,05% de carbono, previamente temperado de 1250°C, (b) relação entre a precipitação de $M_{22}C_6$ e corrosão intergranular do mesmo material. [6]

Finalmente, os aços inoxidáveis austeníticos podem ter adições de outros elementos para a obtenção de propriedades especiais. A Tabela 35 resume os efeitos dos diversos elementos de liga nestes aços.

Tabela 35 - Efeitos dos elementos de liga nos aços inoxidáveis austeníticos.

Elementos	Tipo aço	Efeitos
C	Todos	Promove fortemente a formação de austenita. Pode formar carbonetos com o cromo e resultar em corrosão intergranular.
Cr	Todos	Promove a formação de ferrita. Aumenta a resistência à oxidação e à corrosão.
Ni	Todos	Promove a formação da austenita. Aumenta a resistência à alta temperatura, resistência à corrosão e ductilidade.
N	XXX N	Promove fortemente a formação da austenita (semelhante ao C). Aumenta a resistência mecânica.
Nb	347	Reduz a sensibilidade à corrosão intergranular, combinado com o C. Age como refinador de grão. Promove a formação de ferrita, aumenta a resistência à fluência.
Mn	2 XX	Estabiliza a austenita a temperaturas próximas da ambiente, mas forma ferrita a altas temperaturas. Inibe a fragilidade a quente (hot shortness) pela formação de MnS.
Mo	316, 317	Aumenta a resistência a alta temperatura. Aumenta a resistência à corrosão em meios redutores. Promove a formação de ferrita.
P, Se, S	303, 303 Se	Aumentam a usinabilidade, mas promovem fissuração de solidificação durante soldagem. Diminuem ligeiramente a resistência à corrosão.
Si	302 B	Aumenta a resistência à formação de carepa e promove a formação de ferrita. Em todos os tipos, pequenas quantidades são adicionadas para desoxidação.
Ti	321	Reduz a sensibilidade à corrosão intergranular, combinado com o C. Age como refinador de grão. Promove a formação de ferrita.
Cu	-	Aumenta a resistência à corrosão em certos meios. Diminui a sensibilidade à fissuração por corrosão sob tensão e causa efeitos endurecedores por envelhecimento.

Estrutura da zona fundida

A micro estrutura da solda dos aços da série 300 difere em alguma extensão da micro-estrutura do metal de base. Esta, no caso de um material trabalhado e solubilizado, é, em geral, constituída inteiramente de austenita, enquanto que soldas podem reter quantidades variáveis de ferrita à temperatura ambiente. Esta estrutura pode ser analisada com o auxílio da Figura 72 ou com o diagrama pseudo-binário do sistema Fe-Cr-Ni para 70% de ferro. De acordo com este diagrama, um líquido contendo 70% de Fe, além de Cr e Ni, pode se solidificar inteiramente como austenita ou inicialmente como austenita e posteriormente como ferrita ou inicialmente como ferrita e depois como austenita ou ainda inteiramente como ferrita, à medida que a relação Cr/Ni aumenta. Posteriormente, durante o resfriamento parte da ferrita formada durante a solidificação pode se transformar em austenita.

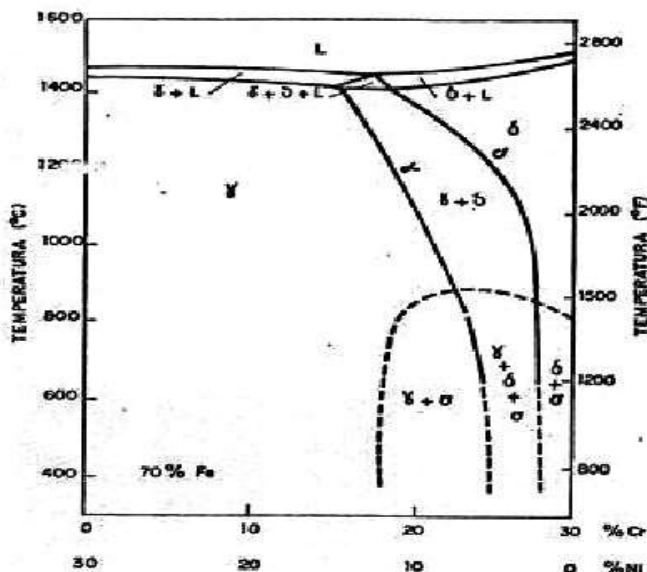


Figura 72 - Diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni para um teor de ferro de 70%. [6]

A transformação da ferrita delta em austenita é completa somente se o aço permanecer por um tempo suficientemente longo na faixa de temperaturas na qual a cinética é mais rápida. Este não é geralmente o caso de soldas, onde o resfriamento rápido causa a retenção de alguma ferrita até a temperatura ambiente.

A morfologia e quantidade de ferrita delta irá depender da composição química (no caso acima, representado pela relação Cr/Ni) e da velocidade de resfriamento. Quanto maior esta velocidade, menor deve ser a extensão desta transformação. A Figura 73 mostra algumas morfologias possíveis da ferrita delta em função da relação Cr/Ni.

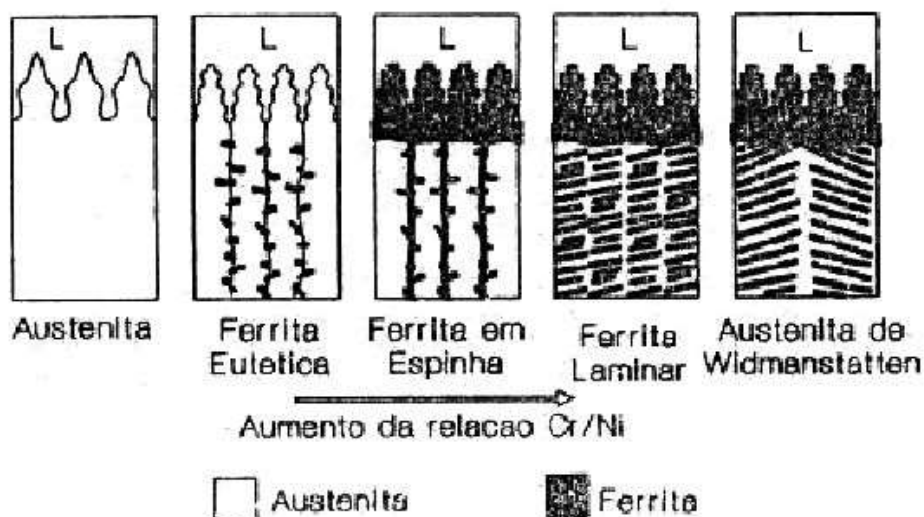


Figura 73 - Exemplos de morfologias da ferrita delta na zona fundida de aços inoxidáveis austeníticos. [6]

Algumas características das soldas dos aços inoxidáveis austeníticos resultam desta estrutura. Ela é predominante austenítica, possui excelente ductilidade, comparável à do metal de base, e não é sensível à fissuração pelo hidrogênio. Devido a isto, não é necessária a utilização

de pré-aquecimento nem, em geral, tratamentos térmicos pós-soldagem. A ferrita delta é considerada, em geral, um constituinte desejável na zona fundida devido ao seu efeito favorável na resistência à fissuração na solidificação.

Por outro lado, a sua quantidade deve ser controlada em aplicações em que a junta deva apresentar uma resistência à corrosão ótima, em que seja necessária uma alta tenacidade da solda a baixas temperaturas e, finalmente, em que a peça deva ser completamente não magnética (a ferrita delta é uma fase ferromagnética).

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

Entretanto, de uma forma geral, estes elementos podem ser divididos em formadores de ferrita (por exemplo, Cr, Mo, Si, Nb e Al) e em formadores de austenita (por exemplo, Ni, C, N e Mn). O efeito relativo destes elementos para a estabilização de uma fase ou outra pode ser expresso em termos de expressões equivalentes de cromo ou níquel e a sua influência combinada pode ser resumida em diagramas constitucionais. Destes, o mais conhecido e utilizado até hoje, é o levantado por Schaeffler na década de 40, que é mostrado na Figura 74.

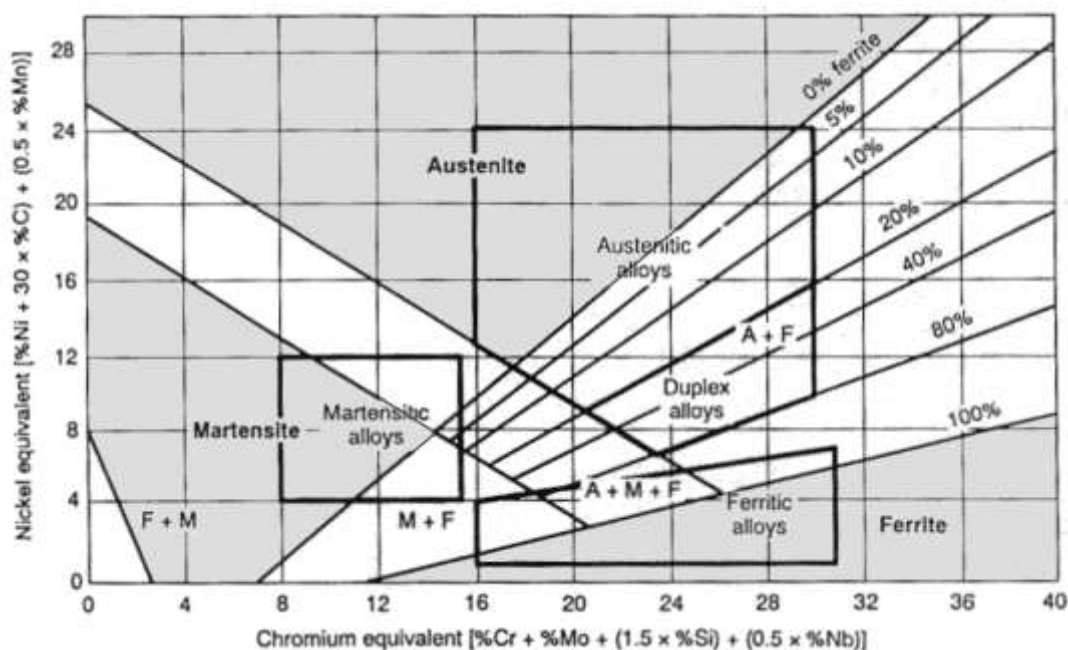


Figura 74 — Diagrama de Schaeffler para o metal de solda do sistema Fe-Cr-Ni. [7]

Este diagrama permite a predição da micro-estrutura da zona fundida quando a sua composição química é conhecida e não é restrito aos aços inoxidáveis austeníticos, podendo ser usado também para aços ferríticos e martensíticos. Baseado neste diagrama, Séférián propôs a fórmula abaixo para a previsão da quantidade ferrita delta na zona fundida de uma solda cuja composição caísse na região de coexistência da ferrita e austenita:

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

O diagrama de Schaeffler não considera o efeito do nitrogênio, um elemento fortemente formador de austenita. Baseado nisto, DeLong propôs uma modificação naquele diagrama, tomando um equivalente em níquel igual ao anterior, acrescido de um termo igual a trinta vezes

o teor de nitrogênio, mostrado na figura 75.

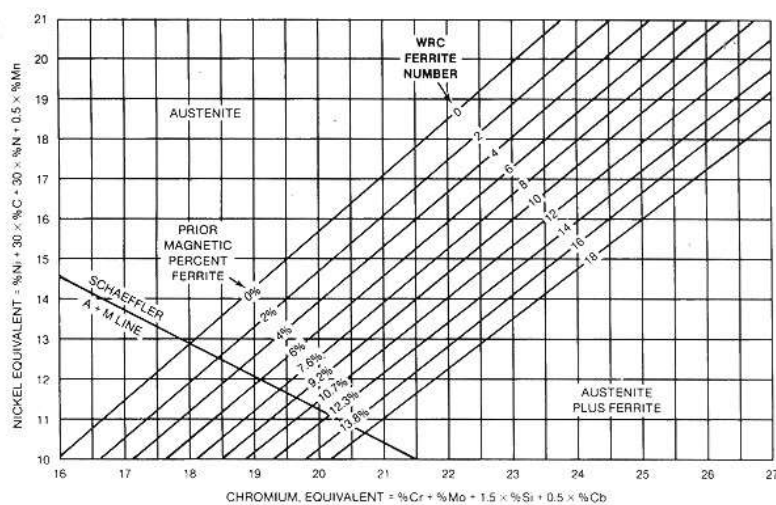


Figura 75 — Diagrama de DeLong. [8]

Deve-se observar que os diagramas de Schaeffler ou de DeLong não levam em consideração a velocidade de resfriamento. Assim, estes diagramas fornecem apenas o valor estimado da quantidade de ferrita na solda. Entretanto, na soldagem com eletrodos revestidos, as diferenças devido à velocidade de resfriamento podem ser ignoradas para a maioria das aplicações. A quantidade de ferrita delta presente na zona fundida à temperatura ambiente pode também ser medida diretamente em amostras metalográficas ou, indiretamente, por difração de raios X ou pela medida de propriedades magnéticas da solda. Procedimentos baseados nesta última técnica são, em geral, os mais aceitos; o *Ferrite Number* mostrado no diagrama de DeLong é obtido por um método magnético.

Em aços austeníticos Cr-Ni contendo uma proporção de ferrita, uma exposição a temperaturas entre cerca de 600 e 350°C por um período de tempo pode resultar na transformação parcial da ferrita em fase sigma.

Esta transformação pode causar uma pequena fragilização em aços tipo 18%Cr-10%Ni contendo menos de 10% de ferrita. Entretanto, aços deste tipo com maior quantidade de ferrita ou aços com maior teor de cromo (por exemplo, do tipo 25%Cr-20%Ni) podem sofrer uma substancial perda de ductilidade.

Formação de trincas de solidificação

Os fatores que influenciam a formação de trincas de solidificação em soldas de aços inoxidáveis austeníticos cromo-níquel são basicamente os mesmos que afetam outros aços e ligas, isto é, a estrutura de solidificação e o nível de impurezas.

De uma maneira geral, as soldas destes aços podem se solidificar com uma estrutura completamente austenítica, ferrítica ou como uma mistura destas duas fases. Observa-se na prática que as soldas que contêm alguma ferrita à temperatura ambiente (e possivelmente uma quantidade maior durante a solidificação) apresentam uma resistência adequada à fissuração para a maioria das aplicações, enquanto que soldas completamente austeníticas são muito sensíveis. A quantidade de ferrita necessária, para garantir imunidade à fissuração depende do nível de

restrição da junta e da quantidade e tipo dos elementos de liga e impurezas presentes na zona fundida. Em condições usuais de soldagem, para aços do tipo 18%Cr - 10%Ni e 24%Cr-12%Ni, esta quantidade mínima de ferrita está entre cerca de 1 a 8% e os consumíveis de soldagem são, em geral, formulados para fornecerem um depósito contendo alguma ferrita.

Algumas das causas mais prováveis para explicar o efeito da ferrita na sensibilidade à formação de trincas na solidificação são:

a) a maior solubilidade de impurezas prejudiciais (S e P) na ferrita causa uma menor segregação destes elementos quando a solidificação ocorre inicialmente como ferrita.

b) os contornos austenita-ferrita apresentam menor molhabilidade por filmes líquidos do que contornos ferrita-ferrita ou austenita-austenita;

c) os contornos austenita-ferrita são muito sinuosos, o que dificulta a propagação das trincas;

d) a presença da ferrita resulta em uma maior quantidade de superfícies internas devido às interfaces austenita-ferrita. Este aumento de superfície dispersa as impurezas que tendem a segregar nos contornos.

Em zonas fundidas de estrutura completamente austenítica, como as obtidas em aços resistentes ao calor do tipo 25%Cr-20%Ni, podem ser formadas micro-trincas intergranulares que podem ser observadas em micrografias ou por seu efeito de reduzir a ductilidade e a resistência mecânica. Alternativamente, fissuras intergranulares grosseiras podem ser formadas e serem detectadas por inspeção com líquidos penetrantes, quando atingem a superfície.

Os efeitos combinados do manganês e enxofre são similares àqueles observados nos aços carbonos e de baixa liga, relação Mn/S deve exceder um certo valor (no caso de soldas completamente austeníticas, em tomo de 35) para evitar a fissuração. Normalmente, o teor de enxofre na alma do eletrodo é restrito a um máximo de 0,02%, tendo em mente que a diluição do metal de base e a contaminação do revestimento podem aumentar o teor final de enxofre na zona fundida.

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

O silício é considerado um elemento indesejável em termos da sensibilidade à fissuração e seu teor precisa, normalmente, ser controlado. Quando inferior a cerca de 0,3%, o metal líquido é muito viscoso e pode apresentar inclusões de escória. Entretanto, para teores acima de 0,7%, o risco de fissuração aumenta e a excessiva fluidez da poça de fusão pode reduzir a penetração na soldagem TIG. Em aços austeníticos resistentes ao calor, o silício pode estar presente em maiores teores. Contudo, o efeito prejudicial do silício parece ser bem contrabalançado pela otimização do teor de carbono (também presente nestes aços em maiores teores). O efeito combinado destes dois elementos em uma solda do tipo 15%Cr-35%Ni com baixos teores de enxofre e fósforo é mostrado na Figura . Como se observa, as melhores características da solda são obtidas para a seguinte relação entre os teores de carbono e silício:

$$1 < \frac{\%C}{(\%Si + 0,8)} < 6$$

Este requerimento não pode ser obtido em depósitos de aços resistentes ao calor que contenham baixo teor de carbono. Neste caso, necessita-se entre 4 e 6% de manganês e 0,1 a 0,15% de nitrogênio para melhorar a resistência à fissuração. A fissuração devido ao silício pode ser um sério problema na soldagem de peças fundidas resistentes ao calor, onde o silício é adicionado para melhorar a facilidade de fabricação e em aços tipo 15%Cr-35%Ni-2%Si, onde este elemento é colocado para aumentar a resistência à formação de carepa. Em ambos os casos, a utilização de um metal de adição de baixo teor de silício e o controle da diluição pode ser importante durante a soldagem.

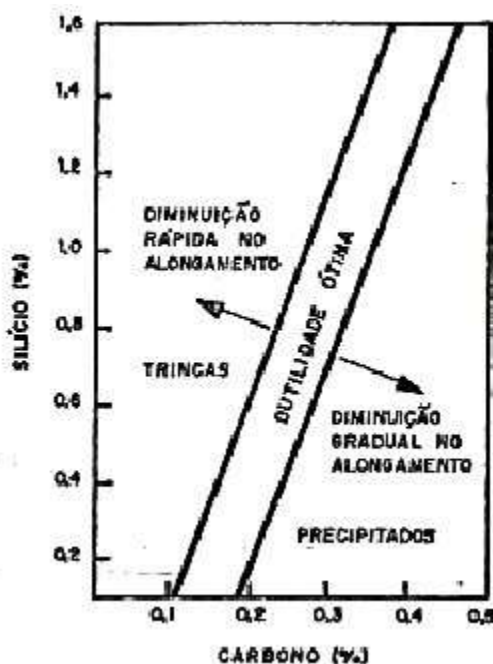


Figura 76 - Efeito combinado do carbono e do silício na micro-fissuração e na ductilidade de uma solda do tipo 15%Cr-35%Ni. [6]

Nióbio é uma adição comum em soldas do tipo 18%Cr-10%Ni, geralmente em teores de 1% ou menos. Este elemento forma um constituinte intergranular de baixo ponto de fusão que pode ser observado em amostras metalográficas. Este constituinte aumenta a sensibilidade à fissuração em soldas austeníticas e deve ter um efeito semelhante em soldas com estrutura bifásica, exigindo, uma maior quantidade de ferrita para controlar a fissuração. Cobre, zircônio e tântalo também parecem aumentar a fissuração. Por outro lado, o molibdênio tende a tornar o depósito mais resistente à fissuração e liga 18%Cr-12%Ni-3%Mo pode ser usada para a união de metais de soldagem difícil.

Fissuração na zona termicamente afetada durante soldagem

Em alguns casos, trincas podem surgir no metal de base adjacente à linha de fusão, imediatamente após a soldagem. Esta forma de descontinuidade é muito menos comum do que a fissuração da zona fundida, sendo mais problemática durante a soldagem com elevado grau de restrição ou de seções relativamente espessa (acima de cerca de 20mm) de certos tipos de aços inoxidáveis, particularmente os do tipo 18%Cr-13%Ni-1%Nb. As trincas formadas são intergranulares e frequentemente se iniciam na superfície da peça adjacente à margem da solda e se propagam internamente na direção normal à superfície ou seguindo o perfil da solda.

Diferentes testes em materiais sensíveis indicam que Nb, Zr e B são elementos prejudiciais e que a sensibilidade é aumentada quando o tamanho de grão de um metal de base

contendo nióbio é aumentado por um tratamento térmico alta temperatura. Por outro lado, a utilização de um depósito de solda cuja temperatura de fusão seja inferior à do metal de base pode suprimir a formação de trincas, indicando que a fissuração ocorre a temperaturas muito elevadas.

O mecanismo desta forma de fissuração não é ainda bem compreendido. A fissuração ocorre em regiões submetidas a altas temperaturas onde existem evidências metalográficas da liquação de constituintes de baixo ponto de fusão, mas pode se propagar até regiões submetidas a temperaturas consideravelmente menores, onde não ocorreu liquação.

Fissuração ao reaquecimento

Além de ser sensível à fissuração na ZTA durante a operação de soldagem, o aço tipo 18%Cr-13%Ni-1%Nb pode também fissurar na região adjacente à zona fundida durante tratamento térmico pós-soldagem ou serviço de alta temperatura. Este tipo de problema tem sido observado em soldas de materiais espessos (espessura > 20mm) e quando a temperatura de serviço ou tratamento térmico é superior a cerca de 500°C. Este tipo de problema e o anterior têm sido citados na soldagem em estações geradoras do vapor, refinarias de petróleo, peças forjadas de grande espessura e na indústria nuclear. As trincas são intergranulares e se desenvolvem na ZTA, em geral junto à linha de fusão.

O mecanismo desta forma de fissuração parece ser semelhante ao descrito para os aços transformáveis e envolveria a formação de finos precipitados de carbonetos intergranulares que tornariam o grão duro e resistente à relaxação de tensões por deformação durante a exposição à temperatura elevada. Assim, estas deformações se concentrariam nos contornos do grão e, se esta deformação excedesse a capacidade de deformação do contorno de grão, trincas poderiam ser formadas. A fissuração poderia ser facilitada pela fragilização dos contornos de grão devido à segregação de impurezas, como o fósforo, nos contornos de grão, semelhantemente ao que parece ocorrer nos aços transformáveis.

A presença de entalhes produzidos por mordeduras e outras descontinuidades próximas da superfície da solda aumenta o risco de fissuração e este risco pode ser reduzido pelo esmerilhamento da margem da solda antes do tratamento térmico ou da colocação da peça em serviço. Entretanto, como no caso dos aços de baixa liga, a solução mais efetiva é a seleção de uma liga não sensível.

Dos aços inoxidáveis austeníticos comumente utilizados, os mais sensíveis à fissuração são os estabilizados com Nb, seguidos pelos estabilizados com Ti e finalmente pelos tipos não estabilizados (Tabela 36). Os aços ligados com Mo, do tipo 18%Cr-10%Ni-2,5%Mo têm tendência muito fraca à fissuração na ZTA. Entretanto, se o Nb estiver presente, a precipitação e a fissuração ao reaquecimento são possíveis e o risco de fissuração aumenta com o teor de Nb. De uma maneira geral, os teores de Nb e Ti devem ser controlados quando as condições de fabricação, ou de serviço implicarem em risco de fissuração.

Tabela 35 - Sensibilidade aparente à fissuração da ZTA de diferentes tipos de aços inoxidáveis.

Tipo	
347	<p>Mais sensível</p> <p>↑</p> <p>↓</p> <p>Menos sensível</p>
321	
310Nb	
310	
309	
316	
304	

Corrosão intergranular

Se um aço não estabilizado do tipo 18%Cr - 10%Ni, contendo cerca de 0,1%C, é brasado ou moldado e então exposto a certos meios corrosivos, este material pode ser rapidamente atacado em regiões ligeiramente afastadas da solda e paralelas a esta. A região atacada é, em geral, associada com a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão da austenita e a corrosão se processa ao longo destes, causando a separação dos grãos. Estas regiões foram aquecidas, durante a soldagem, a temperaturas em torno de 650°C. A severidade deste tipo de ataque (“weld decay”) aumenta com o teor de carbono e com a agressividade do meio. Aços contendo menos de 0,08% de carbono podem, em geral, sofrer corrosão intergranular devido à soldagem somente em juntas de maior espessura, onde a necessidade da execução da soldagem em vários passes pode aumentar o tempo de permanência na faixa crítica de temperaturas ou então em ambientes altamente agressivos. Aços contendo menos de 0,03% de carbono e aqueles estabilizados com nióbio ou titânio são, em geral, imunes a este problema.

A corrosão intergranular pode ocorrer em numerosos meios, particularmente em condições ácidas, como em ambientes ricos em ácido sulfúrico, misturas de ácido sulfúrico e nítrico ou clorídricos e nítricos, ácido nítrico quente e ácido orgânico quente. Aços contendo Mo e com um teor máximo de 0,08% sofrem corrosão intergranular devido à soldagem somente em condições severas como, por exemplo, quando imersos em ácido acético quente com cloretos.

A teoria mais aceita para a corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos soldados envolve a formação de uma região empobrecida em Cr, junto aos contornos de grão, devido à precipitação de carbonetos de cromo. Os próprios carbonetos de cromo precipitados não são atacados, mas como eles contêm maior teor de cromo que a matriz, a sua formação requer a difusão deste elemento das áreas adjacentes, que se tornam empobrecidas de cromo e, portanto, menos resistentes à corrosão. A Figura 77 ilustra este mecanismo.

Alternativamente tem sido sugerido que os precipitados são coerentes e que as tensões devido a esta coerência se concentram nos contornos de grão, tornando-os sensíveis à corrosão preferencial. Outra teoria baseia-se no ataque preferencial dos contornos de grão devido à precipitação dos carbonetos, que seriam mais nobres e que, portanto, tornariam os contornos de grão anódicos. Em geral, não é possível achar evidências sobre qual teoria é mais provável.

Existem várias maneiras de se minimizar o risco de corrosão intergranular em soldas. O método mais comum envolve a adição de Nb ou Ti ao metal de base, já que estes elementos possuem maior afinidade pelo carbono que o cromo e tenderiam a formar carbonetos do tipo NbC ou TiC. Estes possuem menor solubilidade que o carboneto de cromo, tendendo a não se dissolverem durante trabalho a quente e recozimento do aço. Assim a quantidade de carbono em solução em aços estabilizados com Nb ou Ti é, em geral, muito baixa e, quando o aço é aquecido

na faixa de temperaturas de sensibilização à corrosão intergranular, o carboneto de cromo não se precipita. Para este objetivo é, adicionada uma quantidade de titânio 4 a 5 vezes maior que o teor de carbono do aço ou uma de nióbio 8 a 10 vezes maior. Estes aços são resistentes à corrosão intergranular na ZTA, exceto em circunstâncias especiais, que serão discutidas mais tarde.

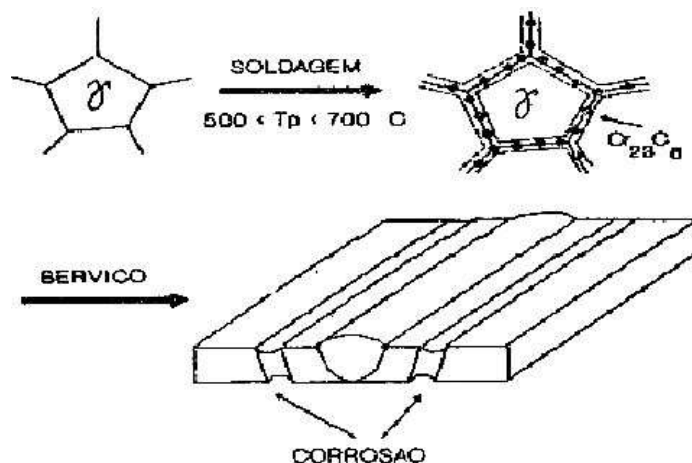


Figura 77- Mecanismo de corrosão intergranular baseado no empobrecimento de cromo das regiões adjacentes aos contornos de grão. [6]

Um método alternativo é a redução do teor de carbono do metal de base para um nível baixo, em geral inferior a 0,03%. Estes aços de baixo teor de carbono (L) não são sujeitos à precipitação de carbonetos durante a soldagem.

Eletrodos e arames para soldagem de aços estabilizados devem ser também estabilizados, uma vez que, em soldas de vários passes, o metal de solda já depositado pode ser aquecido na faixa de temperatura de sensibilização pelos passes seguintes. Nos processos com eletrodo consumível, particularmente na soldagem com eletrodos revestidos, nióbio é geralmente utilizado como estabilizante do metal de adição. Nos processos TIG e oxiacetilênico, titânio também pode ser utilizado. Para a soldagem de aços com baixo teor de carbono, utiliza-se eletrodo de baixo carbono ou, alternativamente, estabilizado.

A sensibilidade à corrosão intergranular pode ser removida através de um tratamento térmico da junta soldada. Dois tratamentos alternativos têm sido utilizados: a) tratamento de solubilização, que envolve o aquecimento a uma temperatura entre 1000 e 1.100°C por um pequeno período de tempo, seguindo-se um resfriamento rápido até a temperatura ambiente, e b) tratamento de estabilização, que consiste em um aquecimento até uma temperatura entre 870 e 900°C por cerca de 2 horas. Este tratamento pode completar a precipitação, remover micro-tensões junto aos contornos de grão ou causar difusão de cromo para as áreas empobrecidas. Entretanto, em ambos os casos, é necessário aquecer todo o componente, uma vez que o tratamento térmico localizado simplesmente causa o deslocamento da região solubilizada para fora da área aquecida. Em geral, a utilização de tratamentos térmicos não é possível devido às dimensões do componente ou pelos problemas de distorção que causa, ou então é inviável economicamente, quando comparada com a utilização de material estabilizado ou de baixo teor de carbono.

A utilização de um processo com fonte de energia de alta intensidade pode minimizar o problema da corrosão intergranular, por reduzir o tempo de permanência na faixa crítica de temperatura.

Embora os aços inoxidáveis austeníticos estabilizados com Nb ou Ti resistam à corrosão intergranular discutida anteriormente, eles podem se tornar, após soldagem, sensíveis ao ataque intergranular por meios altamente corrosivos à região imediatamente adjacente à solda. Esta forma de corrosão parece envolver a dissolução preferencial de carbonetos de Ti ou Nb precipitados nos contornos de grão por solução de ácido nítrico concentrado e quente. Um mecanismo alternativo de sensibilização envolve a dissolução parcial dos carbonetos nas regiões aquecidas a altas temperaturas (acima de 1.100°C para aços estabilizados com Ti e acima de 1.300°C para aços estabilizados com Nb) durante a soldagem e a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão durante um reaquecimento em torno de 650°C na soldagem em vários passes, durante o tratamento térmico de alívio de tensões ou em serviço a alta temperatura. O risco de corrosão pode ser diminuído pela redução do teor de carbono de aço.

Fissuração por corrosão sob tensão

Corrosão sob tensão é uma forma de ataque que pode afetar aços inoxidáveis austeníticos a tensões de tração e a ambientes corrosivos contendo cloretos. As trincas são tipicamente transgranulares e ramificadas e podem ser formadas em poucos minutos quando o material é exposto a soluções concentradas e quentes de cloretos ou em muitas horas em soluções mais diluídas e a temperaturas mais baixas.

Esta forma de corrosão não é específica de peças soldadas, mas a soldagem pode atuar indiretamente, causando tensões residuais que aumentam o perigo de ataque, e produzindo uma região diferente do metal de base em relação à corrosão sob tensão.

As principais características desta forma de corrosão são:

- existe um período de incubação, durante o qual as trincas não são observadas. Após este período, as trincas se desenvolvem rapidamente;
- o problema é acelerado pela presença do oxigênio;
- a velocidade de ataque é grandemente reduzida quando o teor de níquel é superior a 40% ou inferior a 5%;
- ligas mais puras são mais resistentes;
- as condições superficiais da peça podem desempenhar um papel importante. Jateamento superficial aumenta a resistência, possivelmente por criar tensões residuais compressivas na superfície;
- a estrutura da liga é importante. Ligas ferríticas ou austeno-ferríticas têm melhor resistência que materiais completamente austeníticos. Aços inoxidáveis ferríticos não sofrem corrosão sob tensão em presença de cloretos, mas podem ser afetados por sulfeto de hidrogênio.

Fissuração por corrosão sob tensão é usualmente causada pela contaminação acidental dos líquidos utilizados em um processo por soluções aquosas contendo cloretos ou pela contaminação da superfície da peça por cloreto durante a fabricação ou transporte. As condições mais severas ocorrem em condições tais que soluções contendo cloretos se concentram em contato com a superfície do metal. O equipamento de aço inoxidável deve ser projetado de modo a se evitar a formação de reentrâncias e fendas, onde esta concentração possa ocorrer e, na fabricação, transporte e armazenagem, devem ser tomadas precauções para se evitar contaminação, por exemplo, por água do mar.

Aços inoxidáveis austeníticos podem também sofrer corrosão sob tensão em soluções contendo elevada concentração de íons hidroxila. Fissuração por corrosão sob tensão pode ocorrer em ambientes oxigenados com água fervente e, em reatores de água pressurizada, em

ambientes estagnados de água boretada. Penetração e fissuração intergranular em aços inoxidáveis austeníticos podem ocorrer devido à contaminação superficial por elementos de baixo ponto de fusão, por exemplo, o zinco, seguida de exposição a alta temperatura. De uma forma geral, é aconselhável se evitar qualquer contaminação superficial (por exemplo, tintas) em um aço inoxidável austenítico, se este for exposto a temperaturas superiores a cerca de 400°C.

A fissuração por corrosão sob tensão pode ser reduzida ou prevenida por medidas como:

- diminuição do nível de tensões, por exemplo, através de um tratamento térmico de alívio de tensões. Em aços inoxidáveis austeníticos, este tratamento é feito normalmente entre 900 e 1000°C. Cuidados devem ser tomados para se evitar o desenvolvimento de tensões residuais nas extremidades da região aquecida, devido a gradientes térmicos elevados, e para se evitar a precipitação de fase ou de carbonetos;
- eliminação do componente ambiental crítico, por exemplo, através de destilação;
- substituindo a liga, se não for possível atuar no ambiente nem reduzir o nível de tensões. Os aços inoxidáveis podem ser substituídos por ligas mais ricas em Ni ou por aços inoxidáveis que não contêm ou contêm menor quantidade de Ni;
- aplicando proteção catódica e
- aplicando inibidores no ambiente.

6.3.2. Soldabilidade do aço inoxidável AISI 904L

Dureza: Os valores de dureza observados na figura 78, medidos no metal de base (MB), zona fundida (ZF) e zona afetada termicamente (ZAT) são compatíveis com o material de microestrutura austenítica. A dureza mais elevada do depósito feito com o eletrodo revestido, da ordem de 231 HV10, mostra que esse valor fica ainda abaixo do limite fixado pela norma NACE (248 HV) para aços sujeitos a corrosão sob tensão em meios contendo H₂S (NACE Standard, 1990).

Tração: Com relação aos resultados no ensaio de tração de corpos de prova soldados (figura 79), pode-se comentar que as fraturas ocorreram no metal de base nos corpos de prova soldados com eletrodos revestidos (ER1 e ER2). Nos corpos de prova soldados com o processo MIG/MAG (MIG 1 e MIG2), a fratura ocorreu no cordão de solda, sendo que só no corpo de prova MIG2 a resistência à tração ficou menor que a do metal de base.

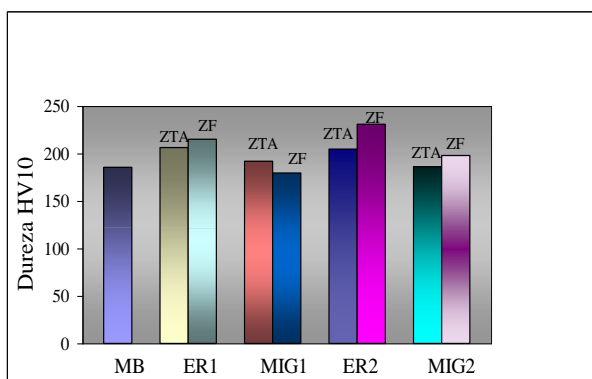


Figura 78. Resultados das medições de dureza HV10 do metal de base e união soldada.

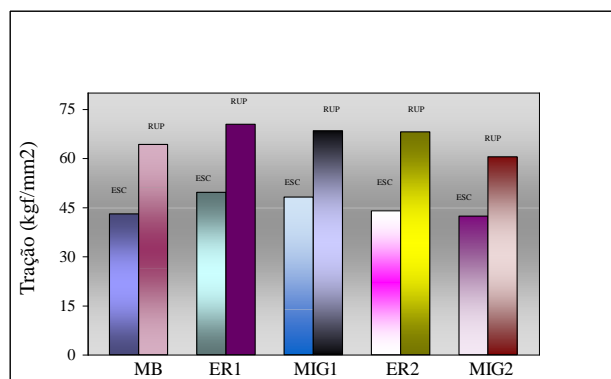


Figura 79. Resultados do ensaio de tração, medido no metal de base e nas uniões soldadas (ESC = escoamento, RUP = ruptura).

Tenacidade: Os resultados da medição da tenacidade apresentados na figura 80 mostram que em todas as soldas os valores obtidos são significativamente menores que o metal de base (40 a 65 %).

De acordo com a literatura [1] nos aços inoxidáveis austeníticos (AISI 316L), após soldagem apresentam queda da tenacidade no metal de solda (20 a 30 %) quando comparado ao metal de base.

Nestes aços a queda de tenacidade na ZF poderia estar associada à segregação, que é comum nesses materiais de estrutura puramente austenítica de elevado teor de Ni, Cr, Mo e Cu. Este fenômeno é acentuado pela estrutura de solidificação dendrítico-celular que facilita a segregação interdendrítica, o que ainda é incrementado pelo tipo de estrutura de solidificação grosseira produzida no centro do cordão de solda [7].

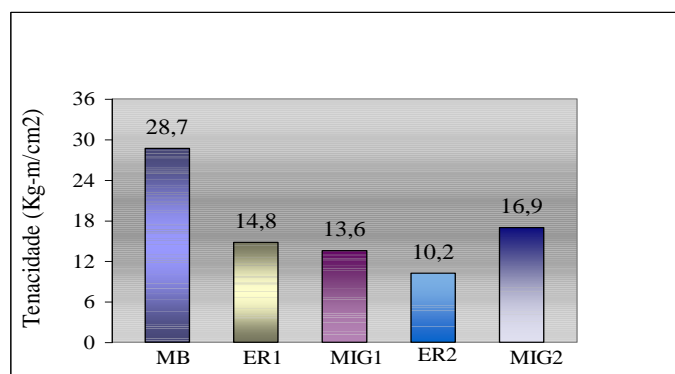


Figura 80. Resultados da medição da tenacidade do metal de base e das uniões soldadas.

Em geral, pode-se comentar que o procedimento de soldagem permitiu evitar trincas de solidificação, principalmente no primeiro cordão de solda, onde após testar várias temperaturas de pré-aquecimento, a que apresentou melhor resposta foi a de 200°C. Por conseguinte, podemos deduzir que as trincas foram eliminadas pela redução da contração térmica do metal de base.

Um outro comentário se faz com relação a formação de fases intermetálicas indesejáveis, tais como fases sigma (σ) e Qui (χ), que segundo a literatura (8) pelo elevado cromo equivalente que apresenta o aço inoxidável AISI 904L ($C_{req.} = 24,6$) é esperada a precipitação destas fases. Isto poderia explicar também a sensível queda da tenacidade em todas as uniões soldadas.

No caso da união soldada com eletrodo revestido ER2, a menor tenacidade poderia ser explicada também pela participação do nitrogênio (presente no metal base, além do nitrogênio possível de ficar retido na solda durante a soldagem) na forma de carbonitretos complexos o que permite aumentar a dureza, porem, a estrutura fica de menor resistência quando exposta ao ensaio de impacto.

Microestrutura e defeitos de soldagem

Os procedimentos de soldagem adotados permitiram evitar trincas de solidificação durante a soldagem nos cordões de solda. Entretanto, em todas as soldas realizadas pelos dois processos (sem utilizar pré-aquecimento do substrato e controle da temperatura de interpasses), foram detectadas trincas de liquação. Na figura 81 observam-se microtrincas, que tem entre 150 e 200 μm de extensão alongando-se intergranularmente entre a zona de ligação e a ZTA de grãos grosseiros.

A formação de trincas de liquação pode ser atribuída ao crescimento de grãos na ZTA, aos esforços de contração térmica que produz deformação na região de maior crescimento de grão austenítico e ao elevado teor de molibdênio (4 a 4,8 %), que favorece a segregação ao longo da área reduzida dos contornos de grãos, levando a formação de filmes líquidos locais.

Entre as recomendações para minimizar ou eliminar a incidência das trincas de liquação na ZAT, além de realizar a solda com baixa energia de aporte, é pré-aquecer o substrato (200°C no primeiro passe), tal recomendação foi colocada em prática com sucesso, não ocorrendo trincas de liquação em corpos de prova mantendo-se em 100°C a temperatura de interpasse entre cada cordão de solda. Isto foi possível pela redução das tensões trativas na fase de resfriamento durante a soldagem.

As trincas de liquação são favorecidas pelo crescimento de grão na ZTA, uma vez que isso acentua a segregação nos contornos de grão e com isso a formação de fases de baixo ponto de fusão, principalmente porque na região não misturada ou parcialmente fundida apresenta um nível elevado de segregação, principalmente de Mo, como foi verificado [9] num aço inoxidável 904L.

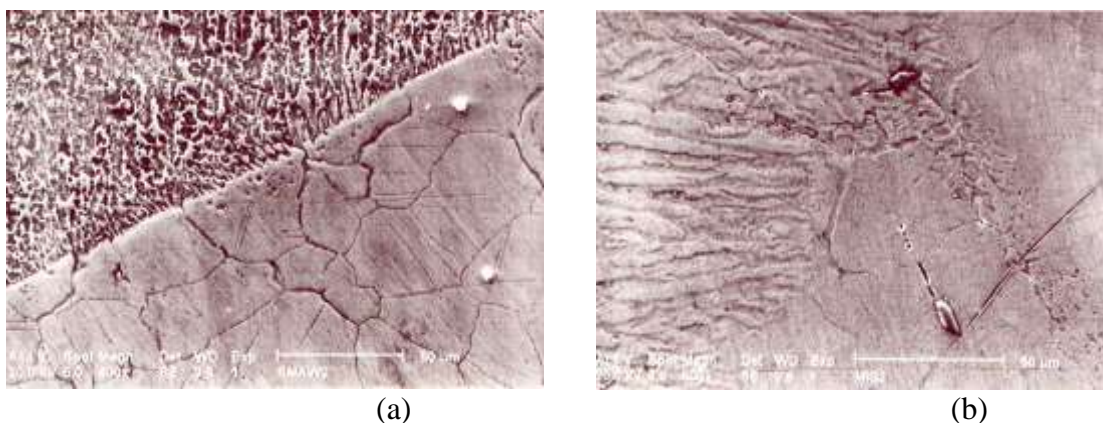


Figura 81. Microestrutura da zona de ligação mostrando a formação das microtrincas de liquação, (a) Soldagem com eletrodo revestido ER1 e (b) Soldagem MIG 2.

O recurso conhecido para minimizar ou eliminar a tendência à fissuração a quente é utilizar materiais de adição que permitam a formação de ferrita delta (2 a 3%) o que permitiria reduzir a concentração de segregação, porém, nestes aços quando expostos a condições de serviço em meios corrosivos, a ferrita delta presente traz consigo uma redução da resistência à corrosão [6,10].

Com relação à precipitação da fase sigma (σ), se o cromo equivalente for superior a 17,8 % é esperada a precipitação desta fase e se o aço contiver Mo também pode precipitar a fase chi (χ), sendo que a fase σ não dissolve elementos intersticiais (carbono, boro e provavelmente nitrogênio) e a fase χ pode dissolver carbono [8]. Por conseguinte, além de outras razões de ordem metalúrgica, nos aços superausteníticos, há necessidade do empobrecimento prévio da matriz, o que pode ser feito pela precipitação de carbonetos e boretos ou limitando o teor de carbono a níveis baixos, como é o caso dos aços AISI 904L. De qualquer forma as fases σ e χ quando presentes no metal de solda, são consideradas negativas para as propriedades mecânicas e corrosivas dos aços superausteníticos.

Ao analisar as estruturas de solidificação não foi constatada a presença de fase sigma nem fase χ , como era esperado, só foi verificado que a estrutura de solidificação dendrítica é muito fina e com segregação entre as dendritas. Por conseguinte, a baixa tenacidade pode ser atribuída principalmente à presença de segregação de Mo.

6.3.3. Solidificação de aços inoxidáveis austeníticos

O metal de solda dos aços inoxidáveis austeníticos geralmente tem estrutura duplex de austenita e ferrita delta. Experimentalmente tem sido demonstrado que um conteúdo de 4% de ferrita delta pode prever a fissuração a quente, sendo que ainda com 5% de ferrita delta o metal de solda pode apresentar fissuração a quente. Isto indica que ainda não está totalmente resolvido o problema da fissuração à quente, além de que a quantidade de ferrita delta não é o único parâmetro que deve de ser controlado.

Quando solidifica um aço inoxidável austenítico a primeira fase em ser formada pode ser a austenita ou ferrita delta. Muitos dos aços inoxidáveis de tipo comercial têm composição química, em que a presença de ambas reações tem importância prática. A Figura 82 apresenta algumas das possíveis estruturas de solidificação. Nos casos 1 e 2 a primeira fase em precipitar é austenita, onde se observa que seu crescimento é em forma dendrítica.

Em ambos os casos, precipita no espaçamento interdendrítico um eutético formado por austenita e ferrita delta. A ferrita delta interdendrítica pode transformar-se em forma parcial ou total em austenita secundária durante o resfriamento, gerando uma estrutura duplex ou totalmente austenítica no metal de solda (casos 1 e 2 da Figura 82).

Nos aços da série AISI/ASTM que tem uma relação entre o cromo equivalente e níquel equivalente menor que 1,48 ($Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,48$) solidificam em austenita primária. Sendo o cromo equivalente determinado por: $Cr = \%Cr + \%Mo + \%0,5 Nb$; e o níquel equivalente $Ni = \%Ni + 30\%C + 0,5 \%Mn$. A morfologia da ferrita interdendrítica é do tipo vermicular, típica das estruturas de fundição. Impurezas, como o enxofre, aparecem segregadas fortemente na forma interdendrítica. Nas estruturas de solidificação 3 e 4 da Figura a solidificação começa com a precipitação da ferrita delta primária com morfologia dendrítica. No caso 3 a região interdendrítica é formada por um eutético separado, composto por austenita e ferrita delta. Durante o resfriamento posterior, a austenita do eutético cresce consumindo parte da ferrita eutética e da ferrita primária por meio da transformação de fases no estado sólido, controlada pela velocidade de resfriamento.

A segregação que ocorrem durante as transformações líquido-líquido e sólido-sólido determina que parte da ferrita delta primária se estabiliza pelo seu elevado teor de cromo e baixo teor de níquel. A ferrita delta, interdendrítica, pode apresentar diferentes morfologias, segundo seja a cinética de transformação. Na Figura 82 observa-se que o crescimento da austenita em forma poligonal, a que é controlada por difusão, onde a ferrita delta retida aparece com morfologia vermicular situada nos eixos das ramas dendríticas, neste caso, a estrutura duplex formada, pode ser confundida com uma estrutura de solidificação. Os esquemas da Figura 82-3b, 3c e 3d mostram precipitações de austenita do tipo Wismanstatten, gerando uma estrutura formada por placas de austenita e ferrita delta retida entre as placas. As estruturas do caso 3 se formam para relações $1,48 \leq Cr_{eq}/Ni_{eq} \leq 1,95$. Por último, quando a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} é maior que 1,95, a fase primária é ferrita delta, nucleando na austenita só no estado sólido preferentemente nos contornos de grão, geralmente o crescimento da austenita é em forma de placas através dos grãos primários, como mostra o caso 4 da Figura 82. O resultado é uma estrutura de placas de austenita com ferrita delta retida. A característica principal da solidificação em fase ferrítica se relaciona com a distribuição do enxofre, que resulta mais uniforme dentro dos grãos primários. As relações de Cr_{eq}/Ni_{eq} que delimitam a aparição dos diferentes tipos de morfologias da ferrita, associados com as diferentes formas de solidificação, podem ser modificados em função da velocidade de resfriamento. O clássico diagrama de Scheffler-Delong, que considera só o efeito da composição sobre o conteúdo de ferrita delta, é válida só para uma determinada faixa de

velocidades de resfriamento.

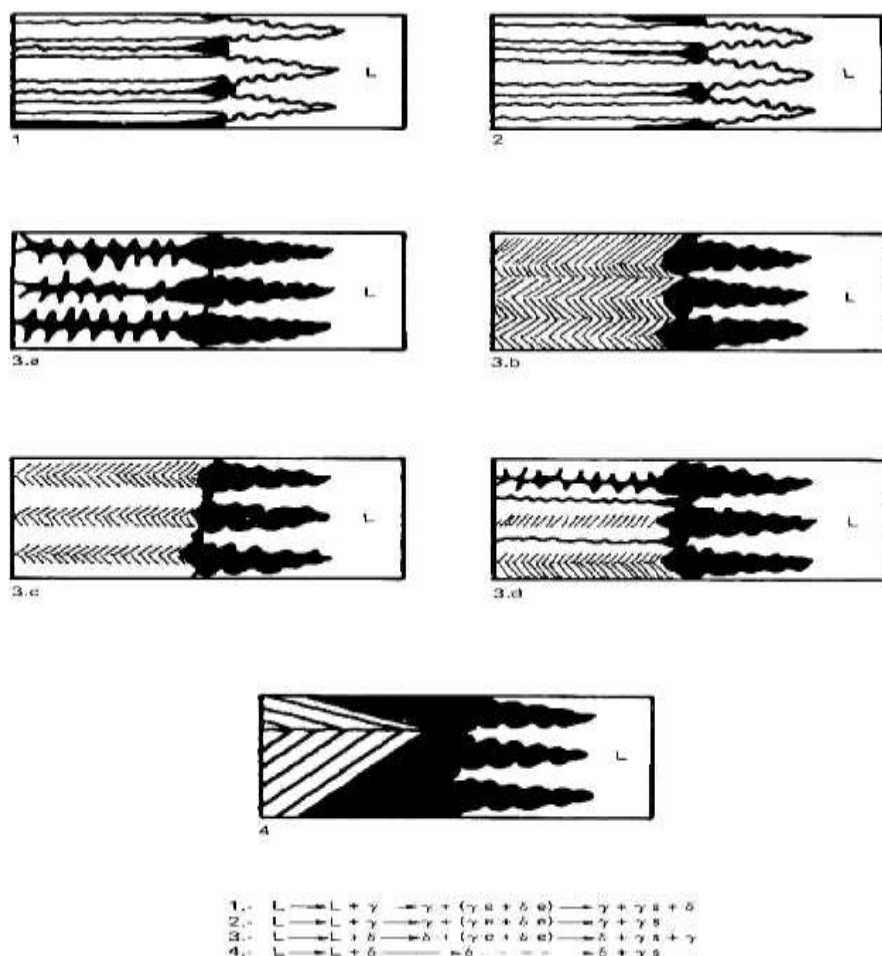


Figura 82 - Esquemas de estruturas de solidificação de aços inoxidáveis. [6]

Foi verificado que nem todas as estruturas de solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos podem sofrer fissuração a quente, ainda que tenham o mesmo conteúdo de ferrita delta. As estruturas menos suscetíveis são aquelas em que a ferrita delta é a fase primária. No caso em que a estrutura austenítica na fase primária o enxofre apresenta-se altamente segregado, aumentando a tendência à fissuração a quente. Sendo que quando o conteúdo de P + S é menor que 0,01% não se produz fissuras a quente, seja estrutura primária de ferrita ou austenita na solda.

No diagrama Schaeffler-Delong a linha que realmente separa o campo dos metais de solda suscetíveis de trincas a quente não coincide com um valor fixo de ferrita delta (por exemplo, 4%), aumentado seu teor na medida que aumentam os valores de níquel e cromo equivalente.

Para evitar a trinca a quente nos procedimentos de soldagem se especifica o teor de ferrita delta admissível, indicando sua provável presença através do diagrama de Schaeffler-Delong ou por meios magnéticos ou metalográficos.

Principais elementos estruturais presentes no metal de solda de aços austeníticos:

- Originados durante a solidificação:
 - Austenita primária (%)
 - Ferrita delta primária (% e localização)
 - Ferrita delta eutética (% e localização)
 - Microsegregação (conteúdo de P + S e distribuição)
 - Inclusões não metálicas (tipo, tamanho e distribuição).
- Originados durante as transformações de fase em estado sólido:
 - Austenita poligonal (% de austenita em contorno de grão + austenita poligonal)
 - Placas de austenita (%)
 - Ferrita delta globular (% e localização)

6.4. Soldabilidade dos aços inoxidáveis duplex e superduplex

6.4.1. Soldabilidade dos aços inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex podem ser soldados pela maioria dos processos de soldagem, tais como TIG, MIG, plasma, eletrodo revestido, arco submerso, resistência elétrica, feixe de elétrons entre outros. A soldabilidade é boa e muito parecida à dos aços austeníticos. Porém, deve-se tomar cuidados especiais com alguns tipos de fragilizações que podem ocorrer, principalmente em relação à precipitação de fases apresentadas anteriormente. Estas precipitações estão diretamente relacionadas à história térmica do material soldado, ou à energia de soldagem utilizada.

Nos aços inoxidáveis duplex, a energia de soldagem está diretamente associada às transformações microestruturais e ao desempenho da junta soldada. Assim, uma energia de soldagem elevada provoca uma baixa velocidade de resfriamento, favorecendo a precipitação de austenita e o equilíbrio microestrutural desejado. Porém, fases secundárias podem precipitar. Por outro lado, uma baixa energia de soldagem, resulta numa elevada velocidade de resfriamento, retardando a precipitação de austenita e o equilíbrio das fases na microestrutura.

Além da busca de uma energia de soldagem ótima, deve-se ainda considerar o fato de que, na soldagem multipasse, a junta é submetida a vários ciclos térmicos. Isto significa que a região soldada passa por aquecimentos e resfriamentos consecutivos, comumente pouco controlados. Tais variações de temperatura podem modificar a microestrutura original e, conseqüentemente afetar o desempenho da junta.

Outro fator bastante relevante para a soldagem dos aços inoxidáveis duplex refere-se aos metais de adição. Os consumíveis de soldagem atualmente utilizados podem ser de dois tipos: ligados ao níquel e de mesma composição do metal-base.

A utilização dos consumíveis ligados ao níquel, evita toda a preocupação referente ao balanço de fases e controle microestrutural da zona fundida. Porém, a falta de nitrogênio e a presença freqüente de nióbio nestas ligas contribuem para a ocorrência de reações metalúrgicas desfavoráveis como a formação de precipitados e regiões com elevado teor de ferrita na zona afetada pelo calor.

Já os consumíveis de mesma composição do metal-base são empregados somente quando a aplicação de um tratamento térmico pós-soldagem na faixa de 1050°C for possível. Este tratamento visa balancear a microestrutura, fornecendo energia e tempo necessários para a precipitação da quantidade ideal de austenita do aço duplex. Uma variação destes consumíveis refere-se àqueles de mesma composição do metal-base, porém enriquecidos em níquel. O aumento de níquel é feito para melhorar o balanço de fases na condição como soldado,

aumentando a quantidade de austenita no metal de solda. Desse modo, as soldas realizadas com estes consumíveis não necessitam de tratamento térmico pós-soldagem, nem apresentam os problemas derivados da utilização dos metais de adição ligados ao níquel.

Portanto, nota-se que a soldagem dos aços inoxidáveis duplex envolve muitos detalhes e particularidades. Como exemplo tem-se: necessidade de controle do aporte de calor, risco de precipitação de fases fragilizantes, escolha do metal de adição correto, possibilidade de crescimento exagerado de grão na zona afetada pelo calor, etc. Além disso, informações sobre tipos de chanfro, preaquecimentos, tratamentos térmicos pós-soldagem, temperaturas interpasse e velocidades de resfriamento também são necessários e de vital importância para a qualidade da junta soldada.

O processo de soldagem por eletrodo revestido é versátil, simples, barato, de tecnologia amplamente difundida e pode ser aplicado aos aços duplex. Porém, a quantidade de artigos técnicos sobre a soldagem multipasse dos aços inoxidáveis duplex por eletrodo revestido é bastante reduzida.

6.4.2. Soldabilidade dos aços inoxidáveis superduplex

São caracterizados pela composição química similar à dos aços inoxidáveis duplex, com maiores teores de Cr, Ni, Mo e N e com adições menores de Cu e W. São caracterizados por um comportamento de transformação e precipitação complexo. Durante o processamento, no resfriamento, desenvolvem-se microestruturas contendo frações volumétricas comparáveis de fases austeníticas e ferríticas com diferentes propriedades físicas e mecânicas. Isto leva à evolução de níveis elevados de tensões internas, tornando o material susceptível à formação de trincas durante o resfriamento e fazendo com que o processamento de tais fundidos seja complicado e custoso. Esta fragilização é atribuída à precipitação da fase sigma nos contornos de fase. Produzir uma distribuição vantajosamente homogênea da fase sigma, através da formação de uma microestrutura primária refinada durante a solidificação pode ser uma maneira de contornar este problema [41].

Os aços inoxidáveis superduplex são amplamente utilizados em ambientes contendo íons da família dos halogênios, principalmente por íon cloreto (Cl⁻). Os ambientes mais comuns, onde se utilizam esses materiais, são as águas dos oceanos, onde as concentrações de NaCl variam de 3,0% a 21,0%.

Os aços inoxidáveis superduplex têm propriedades mais nobres em relação aos duplex e apresentam uma superior resistência equivalente à corrosão por pite (P. R. E., pitting resistance equivalent) maior que 40, sendo o P. R. E. calculado pelas Equações 1 ou 2 [34].

$$PRE_N = \% Cr + 3,3\% Mo + 16\% N \quad (\text{Equação 1})$$

$$PRE_W = \% Cr + 3,3(\% Mo + 0,5\% W) + 16\% N \quad (\text{Equação 2})$$

Na tabela 37 apresenta-se a composição química típica do AID e AISD comerciais mais comuns, sendo ressaltados os aços inoxidáveis superduplex.

Tabela 37 - Composição química dos AID mais comuns, em destaque, os AISD [36].

Nome Comercial	Denominação UNS	Cr	Mo	Ni	N	Outros Elementos	PRE*
SAF 2304	S32304	23	0,2	4	0,1	-	25
UR35N	S32304	23	0,2	4	0,1	-	25
3RE60	S31500	18,5	2,7	5	0,07	1,5 Si	29
UR 45	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
SAF 2205	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
2205	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
FALC 223	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
AF 22	S31802	22	3	5,3	0,17	-	35
VS 22	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
10RE51	S32900	25	1,5	4,5	-	-	30
DP3	S31260	25	3	6,5	0,16	0,5 Cu - 0,3 W	37
UR52N	S32550	25	3	6,5	0,18	1,6 Cu	38
FERRALIUM 255	S32550	25	3	6,5	0,18	1,6 Cu	38
UR 47N	S32200	25	3	6,5	0,18	-	38
ZERON 100	S32760	25	3,6	7	0,25	0,7 Cu - 0,7 W	41
UR52N+	S32550	25	3,8	6	0,25	1,5 Cu	42
SAF 2507	S32750	25	3,8	7	0,27	-	42

*PRE: equivalente de resistência ao pite

Existem elementos, que, em conjunto com o cromo e o níquel fazem parte da composição destes materiais e cujas conseqüências nas propriedades e estabilização dos AID podem ser observadas na Tabela 38.

Tabela 38 - Influência dos elementos de liga nas propriedades e estabilização dos aços inoxidáveis duplex [34]

Elemento	Aumenta	Estabiliza	Diminui
Cromo	Ferrita	P.R.E.	Tenacidade
Molibdênio	Ferrita	P.R.E.	Tenacidade
Níquel	Austenita	Tenacidade	
Manganês	Austenita	Solubilidade do Nitrogênio	
Cobre	Austenita	Resistência à corrosão Dureza	
Nitrogênio	Austenita	P.R.E. Dureza	
Nióbio	Ferrita	Resistência Mecânica	Tenacidade

Na soldagem de AID, a microestrutura varia desde a poça de fusão até o metal adjacente à solda como conseqüência da história térmica (ciclos térmicos e repartição térmica) experimentada. Na Figura 83, apresenta-se o diagrama esquemático que relaciona a repartição térmica com o diagrama de fase pseudobinário Fe-Cr-Ni com 70% Fe e as zonas presentes: zona fundida, zona de ligação e uma zona afetada pelo calor formada pela zona de crescimento de grão da ferrita, zona parcialmente transformada e o metal de base não afetado. A microestrutura final depende da velocidade de resfriamento a partir de cada temperatura máxima presente na repartição térmica.

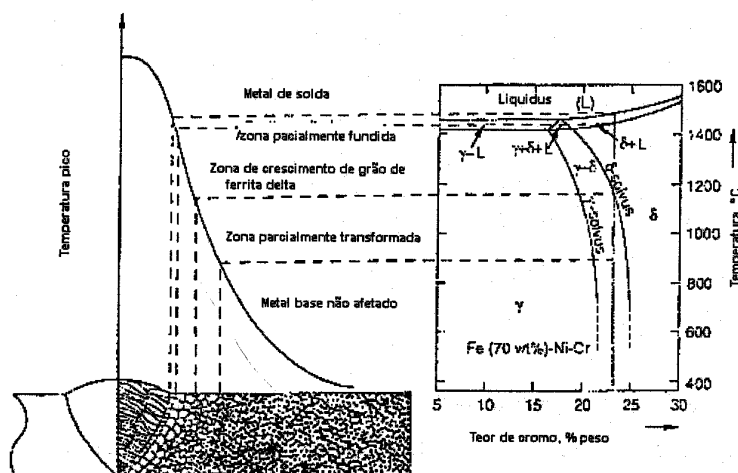


Figura 83 - Diagrama esquemático que define as diferentes zonas da junta soldada de acordo com a repartição térmica para um aço inoxidável duplex [19].

Transformações na poça de fusão durante a solidificação

Na poça de fusão, o balanço microestrutural austenita-ferrita é ajustado pela composição química. Ela pode ser controlada pelo metal de adição, pelos gases utilizados durante a soldagem, e pelas condições térmicas durante a soldagem.

A solidificação pode ser baseada no diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni com 70% Fe apresentado na Figura 84.

Os AID solidificam como ferrita em temperaturas próximas de 1450°C. A microestrutura permanece ferrítica até atingir a linha solvus da ferrita.

Durante o resfriamento no estado sólido, ocorre a precipitação de austenita em temperaturas menores que as da linha solvus da ferrita. A temperatura de início de precipitação depende da relação dos elementos estabilizadores da ferrita e da austenita. Quando esta relação é baixa, a transformação começa em temperaturas levemente abaixo do intervalo de solidificação. Nestas temperaturas, a difusão é bem rápida propiciando uma fração de austenita elevada. Quando a relação entre os elementos estabilizadores da ferrita e da austenita é alta, a precipitação de austenita começa em temperaturas mais baixas e é fortemente influenciada pela velocidade de resfriamento [3].

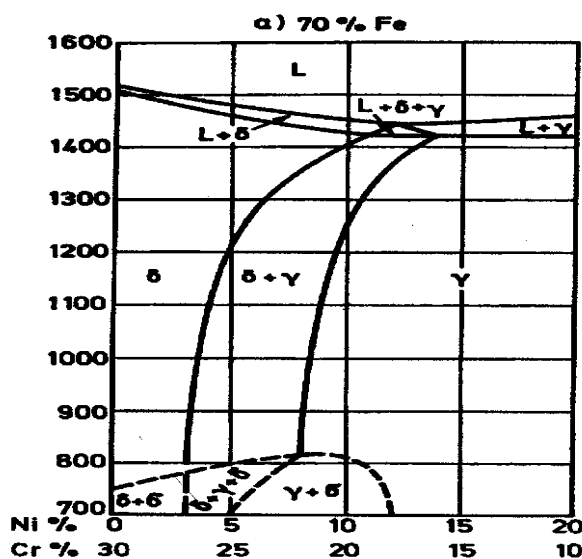


Figura 84 - Diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni com 70% Fe
Temperatura em °C [16].

A austenita começa a precipitar nucleando no contorno de grão ferrítico. A quantidade de austenita formada é função do tempo e da temperatura, produzindo-se uma maior fração volumétrica da austenita nas velocidades de resfriamento menores.

Na poça de fusão, a microestrutura pode apresentar altos teores de ferrita [3] quando a soldagem for autógena. O teor de ferrita deve ser limitado já que altos teores de ferrita diminuem a tenacidade da junta [21]. A utilização de nitrogênio no gás de proteção e/ou metal de adição com teor de níquel elevado pode resolver este problema causado pela microestrutura da zona fundida.

Solidificação de aços inoxidáveis duplex e superduplex

O metal de solda dos aços inoxidáveis austeníticos geralmente tem estrutura dúplex de austenita e ferrita delta. Experimentalmente tem sido demonstrado que um conteúdo de 4% de ferrita delta pode prever a fissuração a quente, sendo que ainda com 5% de ferrita delta o metal de solda pode apresentar fissuração a quente. Isto indica que ainda não está totalmente resolvido o problema da fissuração a quente, além de que a quantidade de ferrita delta não é o único parâmetro que deve de ser controlado [13].

Quando solidifica um aço inoxidável austenítico a primeira fase em ser formada pode ser a austenita ou ferrita delta. Muitos dos aços inoxidáveis de tipo comercial têm composição química, em que a presença de ambas reações tem importância prática. A Figura 77 apresenta algumas das possíveis estruturas de solidificação. Nos casos 1 e 2 a primeira fase em precipitar é austenita, onde se observa que seu crescimento é em forma dendrítica.

Em ambos os casos precipita, no espaçamento interdendrítico, um eutético formado por austenita e ferrita delta. A ferrita delta interdendrítica pode transformar-se em forma parcial ou total em austenita secundária durante o resfriamento, gerando uma estrutura duplex ou totalmente austenítica no metal de solda (casos 1 e 2 da Figura 81).

Nos aços da serie AISI/ASTM que tem uma relação entre o cromo equivalente e níquel equivalente menor que 1,48 ($Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,48$) solidificam em austenita primária. Sendo o cromo equivalente determinado por: $Cr = \%Cr + \%Mo + \%0,5 Nb$; e o níquel equivalente $Ni = \%Ni + 30\%C + 0,5 \%Mn$. A morfologia da ferrita interdendrítica é do tipo vermicular, típica das estruturas de fundição. Impurezas como o enxofre aparecem segregadas fortemente na forma interdendrítica.

Transformações na zona termicamente afetada (ZTA)

Na zona termicamente afetada (ZTA) o balanço microestrutural austenita-ferrita é determinado somente pelas condições de aquecimento e resfriamento, pela temperatura máxima atingida e pelo tempo de permanência nessa temperatura. Eles são consequência de fatores como: espessura do material, energia da soldagem transferida, temperatura de pré-aquecimento e temperatura de interpasses. As transformações no estado sólido podem envolver a dissolução parcial da austenita e dos precipitados durante o aquecimento, e a formação da austenita e precipitados durante o resfriamento em contorno de grão ferrítico e em alguns sítios intragranulares. Na figura 85 observa-se microestruturas do aço AISI UNS S32750, da amostra soldada com 0,8 kJ/mm.

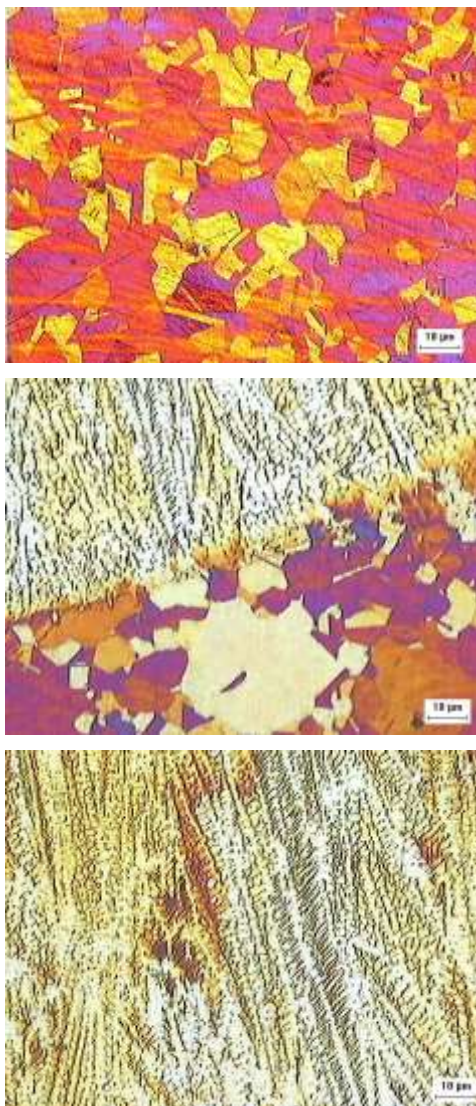


Figura 85 – Microestruturas do AISD UNS S32750, da amostra soldada com 0,8 kJ/mm.
 (a) Metal de base (500x); (b) Interface cordão/ZTA (200x); (c) ZF (200x).

As transformações na ZTA podem ser explicadas com a ajuda do diagrama apresentado na Figura 86, para um ponto aquecido a uma temperatura maior que a solvus da ferrita [30].

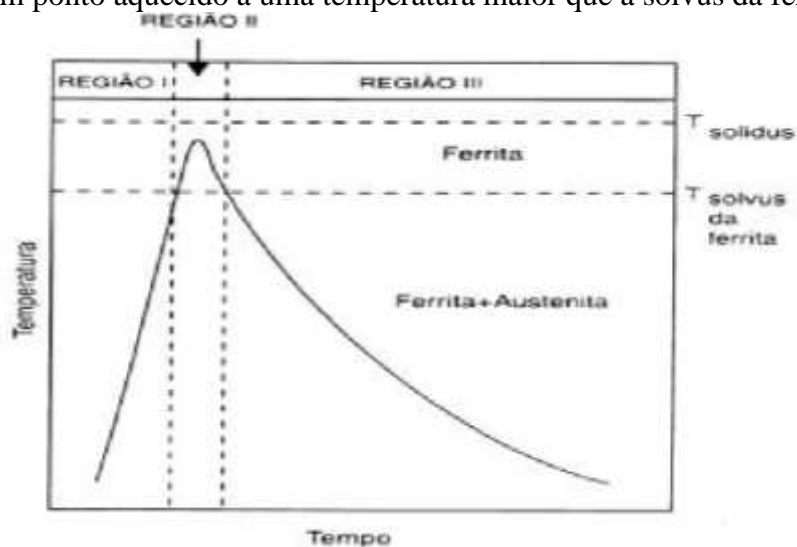


Figura 86 - Ciclo térmico na ZAC para temperatura acima da solvus na ferrita [30].

Na região I, as mudanças microestruturais são dominadas pela dissolução de austenita e os precipitados presentes no material base. Assim, um aquecimento rápido retarda a dissolução da austenita e dos precipitados, enquanto o aquecimento lento permitirá a completa dissolução da austenita em temperaturas próximas à temperatura solvus.

Na região II, representa-se a porção do ciclo térmico que passou completamente ao campo ferrítico, que é adjacente à linha de fusão, e predomina o crescimento de grão ferrítico.

Na região III, onde ocorre o resfriamento abaixo da linha solvus, as mudanças microestruturais incluem a re formação de austenita e a precipitação de fases intermetálicas, como produto da velocidade de resfriamento, que é relacionado ao tempo de resfriamento.

A quantidade de ferrita presente na ZAC na temperatura ambiente é função da velocidade de resfriamento no intervalo de temperatura entre 1200 e 800°C pode ser predito usando-se a mesma equação que se usa para $t_{8/5}$ dos modelos de fluxo de calor existentes, como foi verificado por Terasaki e Gooch [45] o erro é de aproximadamente 15% com relação às medidas experimentais.

Quanto mais altas as temperaturas e maior o tempo de exposição às mesmas, maiores são as possibilidades de transformação da estrutura bifásica dos AID e AISD. Portanto, para a soldagem desses aços, é recomendada a utilização de processos de soldagem de baixa energia térmica, como o Processo de Soldagem TIG.

7. Processo de Soldagem TIG

O processo TIG (Tungsten Inert Gas) utiliza como fonte de calor um arco elétrico mantido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a peça a soldar. A proteção da região da soldagem é feita por um fluxo de gás inerte. A soldagem pode ser feita com ou sem metal de adição.

Os equipamentos necessários para a soldagem manual pelo processo TIG são mostrados na Figura 87. A fonte de energia é sempre de corrente constante e pode ser gerador, retificador ou transformador, dependendo do metal a ser soldado. A unidade de alta frequência é fundamental para a soldagem em corrente alternada, e deve ter intensidade regulável e controle de pré e pós-vazão do gás inerte, quando não incluído na fonte de energia. A tocha TIG é o dispositivo que fixa o eletrodo de tungstênio, conduz a corrente elétrica e proporciona a proteção gasosa necessária à região circundante do arco elétrico e à poça de fusão [25].

As variáveis do processo para a qualificação conforme a norma ASME – Seção IX que são consideradas essenciais: metal-base, metal de adição, pré-aquecimento, tipo de gás de proteção [23].



Figura 87 – Ponta da tocha do processo de soldagem TIG [25].

A energia de soldagem está relacionada com a Tensão, a Corrente e a Velocidade de soldagem. No caso de corrente contínua o calor fornecido é dado pela equação 4 [23]:

$$H = \frac{60 \cdot V \cdot I}{v} \quad (\text{Equação 8})$$

onde: H = Energia de soldagem (J/cm)
 V = Tensão de soldagem (V)
 I = Corrente de soldagem (A)
 v = velocidade de soldagem (cm/min)

a) Gases de proteção

Os gases mais utilizados na soldagem TIG são o argônio, o hélio ou suas misturas. A pureza do gás de proteção de ser 99,99% para qualquer dos gases. A Tabela 39 mostra a características desses gases.

Tabela 39 - Características dos gases de proteção utilizados no processo TIG [23].

Argônio	Hélio
- Baixa tensão de arco	- Elevada tensão de arco
- Menor penetração	- Maior penetração
- Adequado à soldagem de chapas finas	- Adequado à soldagem de grandes espessuras
- Soldagem manual devido ao pequeno gradiente de tensão	- Soldagem automática
- Maior ação de limpeza	- Menor ação de limpeza
- Arco mais estável	- Arco menos estável
- Fácil abertura do arco	- Dificuldade na abertura do arco
- Utilizado em CC e CA	- Custo elevado
- Custo reduzido	- Vazão para proteção de 2 a 3 vezes maior que argônio
- Vazão para proteção pequena	- Menor resistência à corrente de ar lateral
- Maior resistência à corrente de ar lateral	

Para soldagem de aços inoxidáveis utilizando o processo TIG, utiliza-se o gás argônio com corrente contínua polaridade direta ou hélio também com corrente contínua polaridade direta. A característica da soldagem é um arco estável e de fácil controle, apresentando uma grande penetração [26].

b) Metal de Adição

A escolha do metal de adição deve levar em consideração alguns fatores. Por exemplo, o metal de adição deve ser de composição química próxima à do metal base. A Tabela 39 mostra a composição química de arames e varetas de algumas classes de aço inoxidável conforme a AWS A5.9-93 [28].

Tabela 39 - Composição química de arames e varetas conforme a AWS A5.9-93 [28].

AWS	Composição química (% em peso)									
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	N	Cu
ER209	0,05	21-24	9,5-12	1,5-3	4-7	0,9	0,03	0,03	0,1-0,3	0,75
ER218	0,1	16,0-18,0	8,0-9,0	0,75	7,0-9,0	3,4-4,5	0,03	0,03	0,08-0,18	0,75
ER307	0,04-0,14	19,5-22,0	8,0-10,7	0,5-1,5	3,3-4,75	0,3-0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER308	0,08	19,5-22,0	9,0-11,0	0,75	1,0-2,5	0,3-0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER308H	0,04-0,08	19,5-22,0	9,0-11,0	0,50	1,0-2,5	0,3-0,65	0,03	0,03	-	0,75
<u>ER308L</u>	0,03	19,5-22,0	9,0-11,0	0,75	1,0-2,5	0,3-0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER308Mo	0,08	18,0-21,0	9,0-12,0	2,0-3,0	1,0-2,5	0,3-0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER308Si	0,08	19,5-22,0	9,0-11,0	0,75	1,0-2,5	0,3-0,65	0,03	0,03	-	0,75
<u>ER309</u>	0,12	23,0-25,0	12,0-14,0	0,75	1,0-2,5	0,3-0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER309L	0,03	23,0-25,0	12,0-14,0	0,75	1,0-2,5	0,3-0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER310	0,08-0,15	25,0-28,0	20,0-22,5	0,75	1,0-2,5	0,3-0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER312	0,15	28,0-32,0	8,0-10,5	0,75	1,0-2,5	0,3-0,65	0,03	0,03	-	0,75
ER316	0,08	18,0-20,0	11,0-14,0	2,0-3,0	1,0-2,5	0,3-0,65	0,03	0,03	-	0,75
<u>ER317</u>	0,08	18,5-20,5	13,0-15,0	3,0-4,0	1,0-2,5	0,30-0,65	0,03	0,03	-	0,75

A Tabela 40 mostra as propriedades mecânicas do metal da solda para os aços ao Cr e Cr-Ni.

Tabela 40 - Propriedades mecânicas do metal de solda para aços ao cromo e Cr-Ni [28].

Classificação AWS	Limite de resistência (MPa)	Alongamento min. (%)
E209	690	15
E219	620	15
E240	690	15
E307	590	30
E308	550	35
E308H	550	35
E308L	520	35
E308Mo	550	35
E308MoL	520	35
E309	550	30
E309L	520	30
E309Cb	550	30
E309Mo	550	30
E310	550	30
E310H	620	10
E310Cb	550	25
E310Mo	550	30
E312	660	22
E316	520	30
E317	550	30

8. Guia para seleção de aços inoxidáveis

Nas páginas seguintes estão dois diagramas [9] (um para aços austeníticos e outro para aços martensíticos) que auxiliam a seleção de um aço inoxidável de acordo com a propriedade mecânica e a resistência à corrosão, conforme o teor de carbono e elementos de liga.

8.1. Seleção de um aço inoxidável para um dado meio corrosivo

Para aços inoxidáveis, diferente dos aços galvanizados, encontra-se facilmente tabelas complexas e detalhadas sobre a velocidade de corrosão para os mais diversos meios.

O objetivo da

Tabela 41 é apenas de exemplificar a resistência à corrosão destes aços e fazer uma pré-seleção dos mesmos.

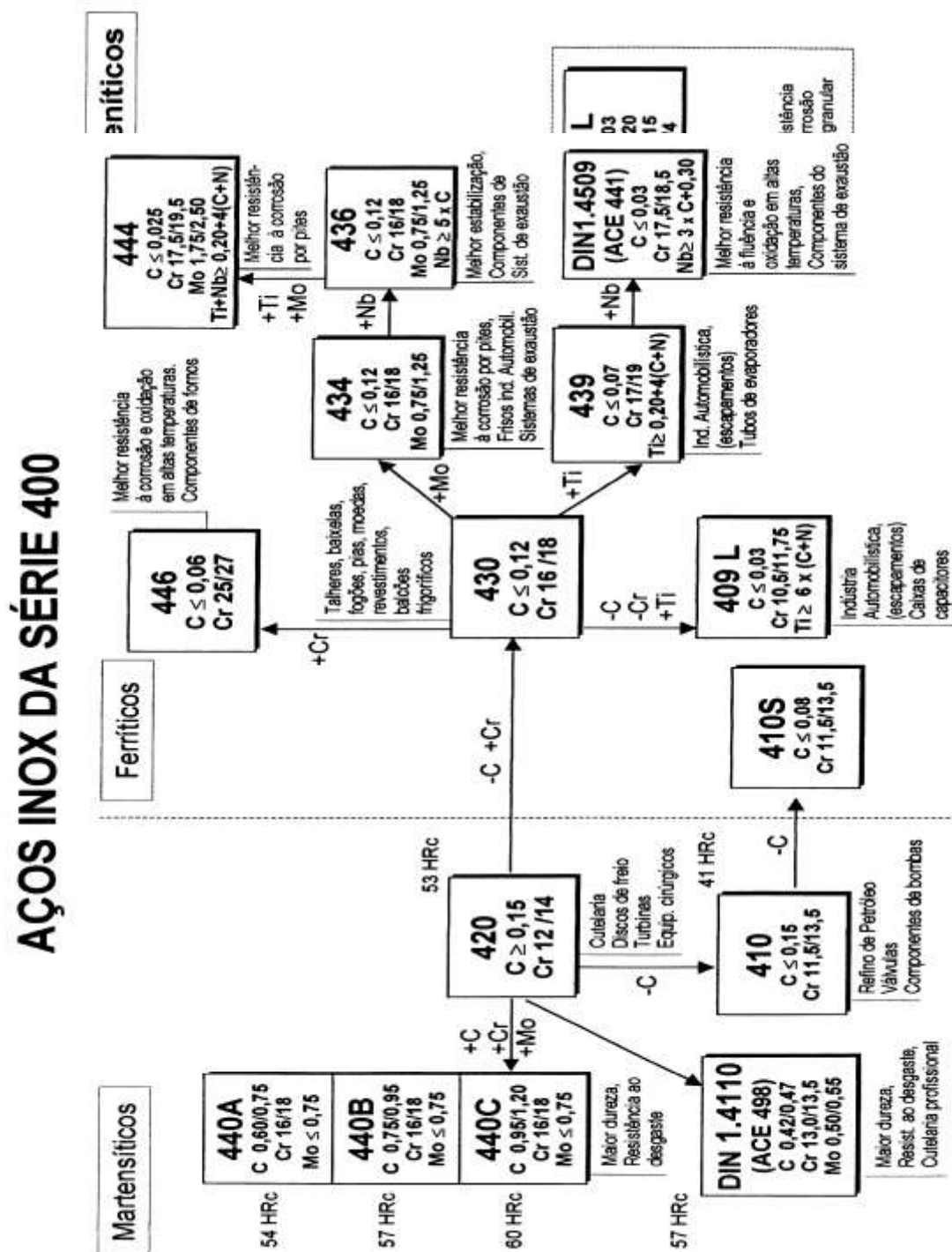


Tabela 41 – Pré-seleção de aços inoxidáveis para diferentes tipos de atmosferas.

ABNT TIPO (TP)	Atmosfera branda e água fresca	Atmosfera industrial	Atmosfera marinha	Água salina	Química branda	Química oxidante	Química redutora
301	X	X	X		X	X	
302	X	X	X		X	X	
302B	X	X	X		X	X	
303	X	X	X		X		
304	X	X	X		X	X	
304L	X	X	X		X	X	
305	X	X	X		X	X	
308	X	X	X		X	X	
309	X	X	X		X	X	
310	X	X	X		X	X	
314	X	X	X		X	X	
316	X	X	X	X	X	X	X
316L	X	X	X	X	X	X	X
317	X	X	X	X	X	X	X
321	X	X	X		X	X	
347	X	X	X		X	X	
403	X				X		
405	X				X		
409	X				X		
410	X				X		
416	X						
420	X						
430	X	X			X	X	
440A	X				X		
440B	X						
440C	X				X	X	
442	X	X			X	X	
446	X	X	X		X	X	

9.Nomenclatura para aços inox

9.1.ABNT

O sistema de classificação de aços empregado pela ABNT (NBR 6006) é basicamente o mesmo usado pelo AISI (American Iron and Steel Institute).

9.2.AISI

A nomenclatura AISI contém 3 séries de 3 dígitos:

Série 200 (Cr, Ni, Mn)

Série 300 (Cr, Ni)

Série 400 (Cr)

As séries 200 e 300 são austeníticas

A série 400 contém as ligas ferríticas e martensíticas

9.3.UNS

A nomenclatura UNS tem o prefixo S seguido do número de série AISI e mais dois dígitos, em geral 00.

9.4 DIN

A norma DIN classifica os materiais de três modos distintos, podendo ser pela composição química pela resistência mecânica (utilizando-se a tensão de ruptura ou a tensão de escoamento) e, ainda, por meio de números.

9.5.Classificação segundo a composição química

Os aços e ferros fundidos alta liga, como os aços inoxidáveis, apresentam um X na frente da especificação. A presença deste X anula os fatores de multiplicação considerados no caso dos aços baixa-liga. São classificados pelo teor de carbono multiplicado por 100, seguido dos elementos de liga presentes e seus respectivos teores. Exemplos:

- Aço DIN X 7 Cr 13: aço inoxidável ferrítico com 0,07%C e 13%Cr.
- Aço DIN X 15 CrNiSi 25 20: aço inoxidável austenítico com 0,15%C , 25%Cr, 20%Ni e traços de Si.

9.6.Classificação segundo a resistência

Esta classificação especifica o aço através do seu limite de resistência a tração (tensão de ruptura) ou do seu limite de escoamento, dados em N/mm^2 (ou Mpa). Algumas letras usadas na especificação desta norma, para aços em geral, são: R = aço acalmado, Ro = aço no estado bruto de fusão, RR = aço super acalmado, U = aço não acalmado, St = tensão de ruptura, Ste = tensão de escoamento. Exemplos:

- Aço DIN St 37: aço com tensão de ruptura = 370 Mpa;
- Aço DIN RoSt 33: aço no estado bruto de fusão, com tensão de ruptura = 330 Mpa.

9.7.Classificação por números

Esta classificação utiliza sete números, sendo o primeiro referente ao tipo de material, os quatro números seguintes indicando o tipo de aço e a composição química e os dois últimos números sendo utilizados para dados complementares. Esta forma de especificação torna-se mais complicada uma vez que necessita de tabela para consulta, não sendo auto-explicativa como nos casos anteriores. Forma genérica: aço DIN X.XXXX.XX

Nas últimas páginas será apresentada uma tabela de equivalência entre normas de nomenclatura de diversos países (Tabela 42).

Tabela 42 - Tabela de conversão de normas de aços inoxidáveis.

Tabela de Conversão de Aços Inoxidáveis											
U.S.A.	Alemanha		França	Japão	Itália	Suécia	U.K.	U.E.	Rússia	U.S.A.	Internacional
AISI	DIN 17006	W.N.1 7007	AFNOR	JIS	UNI	SIS	BSI	EURONO RM	GOST	UNS	ISO
201				SUS 201						S2010 0	683/XIII Type A-2
301	X 12 CrNi 17 7	1.4310	Z 12 CN 17-07	SUS 301	X 12 CrNi 1707	23 31	301S21	X 12 CrNi 17 7		S3010 0	
302	X 5 CrNi 18 7	1.4319	Z 10 CN 18-09	SUS 302	X 10 CrNi 1809	23 31	302S25	X 10 CrNi 18 9	12KH1 8N9	S3020 0	683/XIII Type 12
303	X 10 CrNiS 18 9	1.430 5	Z 10 CNF 18-09	SUS 303	X 10 CrNiS 1809	23 46	303S21	X 10 CrNiS 18 9			
303 Se			Z 10 CNF 18-09	SUS 303 Se	X 10 CrNiS 1809		303S41		12KH1 8N10E		
304	X 5 CrNi 18 10 X 5 CrNi 18 12	1.4301 1.4303	Z 6 CN 18-09	SUS 304	X 5 CrNi 1810	23 32	304S15 304S16	X 6 CrNi 18 10	08KH18 N10 06KH18 N11	S3040 0	683/XIII Type 11
304 N				SUS 304N1	X 5 CrNiN 1810						
304 H				SUS F 304H	X 8 CrNi 1910						
304 L	X 2 CrNi 18 11	1.430 6	Z 2 CN 18-10	SUS 304L	X 2 CrNi 1911	23 52	304S11	X 3 CrNi 18 10	03KH1 8N11	S3040 3	683/XIII Type 10
305			Z 8 CN	SUS	X 8 CrNi	23 33	305S19	X 8 CrNi		S3050	683/XIII Type

			18-12	305	1812			18 12		0	13
309	X 15 CrNiS 20 12	1.482 8	Z 15 CN 24-13	SUH 309	X 16 CrNi 2314		309S24	X 15 CrNi 23 13		S3090 0	
309 S				SUS 309S	X 6 CrNi 2314			X 6 CrNi 22 13			
310	X 12 CrNi 25 21	1.484 5		SUH 310	X 22 CrNi 2520		310S24		20KH2 3N18	S3100 0	
310 S	X 12 CrNi 25 20	1.484 2	Z 12 CN 25-20	SUS 310S	X 5 CrNi 2520	23 61		X 6 CrNi 25 20	10KH2 3N18		
314	X 15 CrNiSi 25 20	1.484 1	Z 12 CNS 25-20		X 16 CrNiSi 2520			X 15 CrNiSi 25 20	20KH2 5N20S2	S3140 0	
316	X 5 CrNiMo 17 12 2	1.440 1	Z 6 CND 17-11	SUS 316	X 5 CrNiMo 1712	23 47	316S31	X 6 CrNiMo 17 12 2		S3160 0	683/XIII Type 20
316	X 5 CrNiMo 17 13 3	1.443 6	Z 6 CND 17-12	SUS 316	X 5 CrNiMo 1713	23 43	316S33	X 6 CrNiMo 17 13 3			
316 F	X 12 CrNiMoS 18 11	1.442 7									
316 N				SUS 316N							
316 H				SUS F 316H	X 8 CrNiMo 1712						
316 H					X 8 CrNiMo 1713						
316 L	X 2	1.440	Z 2 CND	SUS	X 2	23 48	316S11	X 3	03KH1	S3160	683/XIII Type

	CrNiMo 17 13 2	4	17-12	316L	CrNiMo 1712			CrNiMo 17 12 2	7N14M 2	3	19
316 L	X 2 CrNiMo 18 14 3	1.443 5	Z 2 CND 17-13		X 2 CrNiMo 1713	23 53	316S13	X 3 CrNiMo 17 13 3	03KH1 6N15M 3		
317				SUS 317	X 5 CrNiMo 1815	23 66	317S16			S3170 0	683/XIII Type 25
317 L	X 2 CrNiMo 18 16 4	1.443 8	Z 2 CND 19-15	SUS 317L	X 2 CrNiMo 1815	23 67	317S12	X 3 CrNiMo 18 16 4		S3170 3	
317 L	X 2 CrNiMo 18 16 4	1.443 8	Z 2 CND 19-15	SUS 317L	X 2 CrNiMo 1816	23 67	317S12	X 3 CrNiMo 18 16 4			
321	X 6 CrNiTi 18 10 X 12 CrNiTi 18 9	1.454 1 1.487 8	Z 6 CNT 18-10	SUS 321	X 6 CrNiTi 1811	23 37	321S31	X 6 CrNiTi 18 10	08KH1 8N10T	S3210 0	683/XIII Type 15
321 H				SUS 321H	X 8 CrNiTi 1811		321S20		12KH1 8N10T		
329	X 8 CrNiMo 27 5	1.446 0		SUS 329J1		23 24				S3290 0	
330	X 12 NiCrSi 36 16	1.4864	Z 12NCS 35-16	SUH 330						N0833 0	
347	X 6 CrNiNb 18 10	1.455 0	Z 6 CNNb 18- 10	SUS 347	X 6 CrNiNb 1811	23 38	347S31	X 6 CrNiNb 18 10	08KH1 8N12B	S3470 0	683/XIII Type 16
347 H				SUS F	X 8						

				347H	CrNiNb 1811						
403	X 6 Cr 13 X 10 Cr 13 X 15 Cr 13	1.400 0 1.400 6 1.402 4	Z 12 C 13	SUS 403	X 12 Cr 13	23 02	403S17	X 10 Cr 13 X 12 Cr 13	12Kh13	S4030 0	683/XIII Type 3
405	X 6 CrAl 13	1.4002	Z 6 CA 13	SUS 405	X 6 CrAl 13		405S17	X 6 CrAl 13		S4050 0	683/XIII Type 2
409	X 6 CrTi 12	1.451 2	Z 6 CT 12	SUH 409	X 6 CrTi 12		409S19	X 5 CrTi 12		S4090 0	

Tabela de Conversão de Aços Inoxidáveis (Continuação)										
U.S.A.	Alemanha		França	Japão	Itália	Suécia	U.K.	U.E.	Rússia	U.S.A.
AIISI	DIN 17006	W.N. 17007	AFNOR	JIS	UNI	SIS	BSI	EURONO RM	GOST	UNS
403	X 6 Cr 13 X 10 Cr 13 X 15 Cr 13	1.4000/1.4006 /1.4024	Z 12 C 13	SUS 403	X 12 Cr 13	23 02	403S17	X 10 Cr 13 X 12 Cr 13	12Kh13	S40300
405	X 6 CrAl 13	1.4002	Z 6 CA 13	SUS 405	X 6 CrAl 13		405S17	X 6 CrAl 13		S40500
409	X 6 CrTi 12	1.4512	Z 6 CT 12	SUH 409	X 6 CrTi 12		409S19	X 5 CrTi 12		S40900
410	X 6 Cr 13 X 10 Cr 13 X 15 Cr 13	1.4000/1.4006/ 1.4024	Z 10 C 13 Z 12 C 13	SUS 410	X 12 Cr 13	23 02	410S21	X 12 Cr 13	12Kh13	S41000
410 S	X 6 Cr 13	1.4000	Z 6 C 13	SUS 410S	X 6 Cr 13	23 01	403S17	X 6 Cr 13	08Kh13	S41008
416			Z 12 CF 13	SUS 416						S41600
416 Se				SUS 416 Se		23 04				S41623
422				SUS 422						S42200
430	X 8 Cr 17	1.4016		SUS 430	X 12 C 17	23 20				S43000

430 Cb	X 8 Cr Nb 17	1.4511	Z 8 C 17	SUS 430 Cb					
430 F				SUS 430 F					S43020
430 FSe				SUS430FSe					S43023
430 Ti	X 8 Cr Ti 17	1.4510		SUS 430Ti	X 8 C Ti 17				
438				SUS 438					
439				SUS 439					S44002
440 A				SUS 440 A					S44003
440 B	X 90 Cr Mo V 18	1.4112		SUS 440 B					S44004
440 C	X 105 Cr Mo 17		Z 100 CD 17	SUS 440 C					S44200
443				SUS 443					
446	X 18 Cr N 28	1.4749		SUH 446	X 25 C 26	23 22			S44600
501	G-S 12 Cr Mo 19-5		Z 20 CD 5	SUS 501					S50100
502	12 Cr Mo 19-5		Z 12 CD 5	SUS 502					S50200

10. Referências Bibliográficas

- [1] Pipesystem - Aços Inoxidáveis - Ciro de Toledo Piza Tebecherani
http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/Artigo_para_pipesystem_sobre_inox1.pdf
- [2] Aços e Ferros Fundidos – Vicente Chiaverini - 7ª. Edição - 1996
- [3] Ferrous Alloys Stainless Steels – Dr James Marrow - Manchester Materials Science Centre
<http://www.umist.ac.uk/MatSci/teaching/year3/ml323/ferrous/ferrous.htm>
- [4] Tese de Doutorado - Avaliação das Propriedades Mecânicas do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803 Submetido à Soldagem por Arco Submerso – Karin Soldatelli Borsato – 1998
- [5] Corrosão - Vicente Gentil - 3ª. Edição – 1996
- [6] Apostila de Soldagem - Prof. Ramón S. Cortés Paredes - 1999
- [7] Instituto Superior Técnico - Materiais II – Arlindo Silva http://www.dem.ist.utl.pt/~m_mII/Download/02-Acos_carbono_baixa_liga2.ppt
- [8] CIGWELD – Technical and Trade Information – Welding of Stainless Steel
http://www.cigweld.com.au/pages/images/techinfo/consumtech/st_steel.pdf
- [9] Apostila Acesita Aços Inoxidáveis – Hector Mário Carbó
- [10] Aceros Inoxidables y Aceros Resistentes al Calor – Adrián Inchaurreza Zabala - 1ª. Edição – 1981.
- [11] Apostila de Seleção de Materiais da Petrobrás – Márcio de Almeida Ramos
- [12] Aços Inoxidáveis Austeníticos Microestruturas e Propriedades – Ângelo Fernando Padilha e Luis Carlos Guedes – 1994
- [13] Apostila de Tratamentos Térmicos - Prof. Silvio F. Brunatto

- [14] Böhler Thyssen Welding - Soldagem Multipasse do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803 por Eletrodo Revestido - Ricardo Alexandre Fedele, Sérgio Duarte Brandi, Susana Giampietri Lebrão <http://www.btwbr.com.br/boletim2.htm>
- [15] Key-to-Steel -Influence of Alloying Elements on Steel Microstructure <http://www.key-to-steel.com/articles/art50.htm>
- [16] TWI - Weldability of materials, Stainless steel - 1999 http://www.twi.co.uk/j32k/protected/band_3/jk20.html
- [17] International Starch Institute_ Stainless Steel Table <http://home3.inet.tele.dk/starch/isi/tables/steels.htm>
- [18] MEsteeel - Qualities Equivalents Stainless Steel http://www.mesteeel.com/info/carbon/qualities_equivlent_steel.htm
- [19] Maryland Metrics - INTERNATIONAL STANDARDS CONVERSION TABLE FOR STAINLESS STEEL <http://mdmetric.com/tech/ssgradetable.htm>