

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

ESTUDO DA FORMAÇÃO DA FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS
AUSTENÍTICOS – Foco nas ligas 317, 317L e 317LN

Rafael Carlos Ferreira

Dissertação para obtenção de título de
Mestre em Engenharia
Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos

Porto Alegre - RS

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

ESTUDO DA FORMAÇÃO DA FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS
AUSTENÍTICOS – Foco nas ligas 317, 317L e 317LN

RAFAEL CARLOS FERREIRA
Engenheiro de Materiais

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de *Mestre em Engenharia*, especialidade *Engenharia de Inspeção de Equipamentos*.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre - RS
2009

II

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de *Mestre em Engenharia*, especialidade *Engenharia de Inspeção de Equipamentos* e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Eng. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker, PPGEM/UFRGS

Dr. Rodrigo de Sá Lisboa, CENPES/PETROBRAS

Dr. Carlos Bruno Eckstein, CENPES/PETROBRAS

Prof. Dr. Ing. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo cuidado em todos os momentos, sejam bons ou ruins.

A minha família, pelo apoio incondicional, mesmo que a distância.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que nos proporcionou esse mestrado profissional com todo o auxílio necessário.

Ao orientador Carlos E. Fortis Kwietniewski pelas atividades de orientação desse trabalho.

A PETROBRAS pela valiosa capacitação profissional oferecida através desse curso de formação.

Ao tutor das atividades, Dr. Carlos Bruno Eckstein, pela orientação e proposta do tema.

Aos colegas da Engenharia Básica, Rodrigo Lisboa, Janyne Hammerle e Cristia Vianna pela ajuda complementar.

Ao pessoal do curso de formação, Srs. Márcio Humberto e Henrique Garcia da Silva, bem como professores, e colegas, em especial ao colega de vivencial Raphael P. Loureiro.

À gerência setorial do campus Rio - São Paulo através do Sr. Vladimir Silva Alves, por nos ceder uma sala na UP para efetuar as atividades do vivencial que culminaram nesse trabalho.

A todos aqueles que direta ou indiretamente, me auxiliaram no trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Os aços inoxidáveis	3
2.1.1 Efeito dos Elementos de liga	3
2.1.2 Tipos de aços inoxidáveis	5
2.1.3 Resistência à corrosão	6
Tipos de corrosão nos aços inoxidáveis	6
2.2 Os Aços inoxidáveis austeníticos	8
2.2.1 Propriedades mecânicas	9
Tenacidade	9
2.2.2 Solidificação das Ligas Fe-Cr-Ni	9
2.2.3 Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Austeníticos	12
2.3 Características do aço inoxidável austenítico 317 (UNS S31700)	13
2.3.1 Características do aço inoxidável austenítico AISI 317L (UNS S31703)	15
2.3.2 Características do aço inoxidável austenítico 317LN (UNS S31753)	16
2.4 Características da fase sigma nos aços inoxidáveis austeníticos	17
2.4.1 Estrutura da fase sigma (σ)	17
2.4.2 Precipitação da fase- σ em condições de equilíbrio nos sistemas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni	19
2.4.3 Influência dos principais elementos típicos na precipitação da fase- σ	20
Molibdênio	20
Nitrogênio	21
Silício	21

Manganês.....	21
2.5 Cinética de precipitação da fase- σ : diagramas de transformação (TTT).....	22
2.5.1 Nucleação	22
2.5.2 Crescimento	22
2.5.3 Coalescimento dos precipitados.	23
2.5.4 Diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT)	23
2.5.5 Precipitação da fase- σ nos aços inoxidáveis austeníticos.....	24
2.6 Precipitação de outras fases intermetálicas nos aços inoxidáveis austeníticos.....	31
2.6.1 Fase chi (χ).....	31
2.6.2 Fase Laves (η).....	31
2.6.3 Carbonetos	32
2.6.4 Nitretos	32
2.7 Efeito da fase- σ nas propriedades mecânicas	33
2.7.1 Redução das propriedades de tenacidade e ductilidade.....	33
2.7.2 Contribuição da fase- σ no trincamento.....	37
2.8 Efeito da fase- σ na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos.....	37
3 DISCUSSÃO	41
3.1 A cinética de precipitação da fase- σ no aço AISI 317.....	41
3.2 Fragilização devido à presença da fase- σ	43
3.3 Queda na resistência à corrosão devido à presença da fase- σ	44
3.4 Recomendações para mitigação da precipitação da fase- σ na indústria do petróleo	44
4 Conclusões.....	47
5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49
6 BIBLIOGRAFIA	50
7 ANEXOS	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis austeníticos à temperatura ambiente.....	09
Tabela 2.2 Valores das constantes das expressões de níquel equivalente (A a E) e cromo equivalente (F a L) apresentados por diversos autores.....	11
Tabela 2.3 Faixa de composição química para os aços inoxidáveis austeníticos 316, 317, 317L e 317 LN.....	14
Tabela 2.4 Estrutura cristalina e composição da fase- σ	19
Tabela 3.1 Cálculos de Cr_{eq} e Ni_{eq} nas composições mínima e máxima através da forma Schaeffler - De Long. O modo de solidificação numerado é descrito na seção 2.2.2.	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Influência do teor de cromo na taxa de corrosão atmosférica de uma liga ferro-cromo.....	4
Figura 2.2: Composição típica dos principais aços inoxidáveis austeníticos (somente elementos químicos principais)	8
Figura 2.3: Diagrama ternário Fe-Cr-Ni, evidenciando um corte em 70% de ferro. Todas as porcentagens são dadas em peso.....	10
Figura 2.4: Efeito da composição química no modo de solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos	12
Figura 2.5: Microestrutura de alguns aços inoxidáveis austeníticos com presença de ferrita- δ em forma de veios finos (stringers) (a) aço 203 atacado com reagente de Ralph. (b) 302-HQ atacado com reagente de Kalling. (c) 316L atacado com glicerégia. (d) 304 atacado com uma solução eletrolítica de 20% NaOH a 3 V por 20 s.....	13
Figura 2.6: Taxa de corrosão de vários aços inoxidáveis a 20 °C em ácido sulfúrico desaerado.	14
Figura 2.7: Micrografia de uma solda de aço AISI 317L evidenciando a presença de ferrita-delta no centro das dendritas de austenita. Modo III de solidificação	15
Figura 2.8: Micrografia de uma solda de aço 317L fundido evidenciando a presença de ferrita-delta no espaço interdendrítico. Modo II de solidificação.....	16
Figura 2.9: Microestruturas do aço inoxidável austenítico 317LN. (a) Microestrutura totalmente austenítica; (b) Austenita com presença de 2% de ferrita-delta indicada pelas setas. Ataque (2.5% ácido pícrico + 2.5% HCl em álcool).....	17
Figura 2.10: (a) Estrutura cristalina da fase- σ na composição ordenada. Nas ligas Fe-Cr, “A” corresponde ao cromo e “B” ao ferro.; (b) Representação esquemática de um dos sítios tetraédricos presentes.....	18
Figura 2.11: Diagrama de fases ferro-cromo	19

Figura 2.12: Diagrama Fe-Cr-Ni evidenciando a faixa de temperatura e composições que formam a fase sigma.....	20
Figura 2.13: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Mo seccionado na isoterma de 650 °C. Na figura (Fe,Cr) é uma solução sólida e a fase Fe ₇ Mo ₆ corresponde à fase μ	21
Figura 2.14: Porcentagem de uma fase no estado sólido transformada em função do tempo. (1) Nucleação; (2) Crescimento e (3) Coalescimento.	23
Figura 2.15: Diagrama TTT genérico, evidenciando as curvas de início (0 % ou 1 %), metade (50%) e reação completa (99%). O eixo da temperatura está em unidade arbitrária.....	24
Figura 2.16: Curvas TTT (ou TTP) para a formação da fase-σ numa chapa do aço UNS S34700. Os números no gráfico referem-se ao percentual volumétrico de fase-σ, determinado metalograficamente.....	25
Figura 2.17: Micrografia da chapa do material da figura anterior mostrando fase-σ coalescida (plaquetas escuras) e uma região livre de precipitados na superfície. O material foi envelhecido a 760 °C por 8000 horas.	26
Figura 2.18: Diagrama TTT do aço 316 homogeneizado a 1,5 h a 1260 °C e temperado a água antes do envelhecimento. As regiões de estabilidade das várias fases precipitadas estão representadas pelas curvas “C”. η = fase Laves.....	27
Figura 2.19: Diagrama TTT do aço inoxidável de composição aproximada 20% Cr, 25% Ni e 0,7% Nb.....	27
Figura 2.20: Detecção da fase-σ nos contornos e nos pontos triplos dos grãos. Aço UNS S31653 (AISI 316LN). Envelhecimento de 85000 horas a 550 °C. Ataque V2A-Beize.....	28
Figura 2.21: Micrografias do aço 316L solubilizado a água antes da precipitação da fase-σ, Evidencia-se a presença de ferrita-δ numa matriz austenítica. Em (a), imagem obtida via microscopia ótica com ataque V2A-Beize. Em (b), imagem obtida por MEV com ataque de água régia.....	29
Figura 2.22: Representação esquemática da precipitação da fase-σ num aço inoxidável austenítico contendo ferrita-δ. A seqüência indicada pelas letras refere-se a tempos crescentes. A temperatura, não representada, está na faixa da formação da fase-σ.	29

Figura 2.23: Precipitação da fase- σ dentro da ferrita numa amostra de ensaio de fluência do aço 316LN submetida a 150 MPa a temperatura de 550°C por 85000 horas. Ataque V2A Beize. Comparar com o esquema da figura anterior. Microscopia eletrônica de varredura.....	29
Figura 2.24: Diagramas TTT de precipitação da fase- σ no aço 308L, solubilizado com (a) número de ferrita (FN) igual a 8 e (b) com uma quantidade de ferrita entre 24 a 27%. Nas figuras, (A) é o início da precipitação a partir da ferrita e (B) a partir da austenita..	30
Figura 2.25: Diagrama TTT de precipitação das fases intermetálicas no aço inoxidável austenítico 316L, com 2,66% de Mo	30
Figura 2.26: Efeito da fragilização e transformação da ferrita- δ em fases intermetálicas em soldas de 08 aços inoxidáveis austeníticos comerciais. Os materiais foram envelhecidos por 10 horas na faixa de temperatura indicada na abscissa dos gráficos	34
Figura 2.27: Efeito de fragilização e transformação da ferrita δ em fases intermetálicas em soldas de 04 aços inoxidáveis austeníticos comerciais não-estabilizados. Os materiais foram envelhecidos por 10 horas na faixa de temperatura indicada na abscissa dos gráficos.	34
Figura 2.28: Efeito de fragilização e transformação da ferrita- δ em fases intermetálicas em soldas de 03 aços inoxidáveis austeníticos comerciais estabilizados. Os materiais foram envelhecidos por 10 horas na faixa de temperatura indicada na abscissa dos gráficos.	35
Figura 2.29: Superfície de fratura do aço inoxidável austenítico AISI 304H com 4,4% de fase- σ . Através de análise por EDS pontual, estimou-se que (1) = fase- σ ; (2) = carbonetos de cromo e (3) = matriz austenítica.	35
Figura 2.30: (a) Deformação para ruptura versus porcentagem de fase- σ de um aço inoxidável austenítico AISI 310H solubilizado. (b) Cinética de formação da fase- σ obtido via medições magnéticas, assumindo que a ferrita- δ originalmente presente no material se converteu unicamente em fase- σ	36
Figura 2.31: Microestruturas do material da figura anterior na condição de (a) Solubilizado com aproximadamente 1,3 % de ferrita- δ que aparece na figura em forma de veios longitudinais; (b) Amostra parcialmente transformada, com os veios de ferrita- δ escuros e fase- σ claros. (c) Amostra com transformação de 100% de fase- σ (veios claros).....	36

Figura 2.32: Deflexão na trinca por fadiga numa solda de 316LN a 600 °C. Ataque reagente modificado de Murakami (30 g KOH, 30 g $K_3Fe(CN)_6$, 150 ml H_2O) a 80–100 °C. FN = 3,68.	37
Figura 2.33: Micrografias mostrando em (a) e (b) pites (c) e (d) locais de iniciação de pites em locais adjacentes à precipitação de fase- σ a partir da ferrita δ . Amostras de aço AISI 316 soldado e envelhecido a 850 e 750 °C. Microscopia eletrônica de varredura.....	38
Figura 2.34: Pites iniciados na austenita numa amostra de aço 316H, numa solução de 6% $FeCl_3$ a 75 °C. FN = 4,5	38
Figura 2.35: (a) Porcentagem de ferrita- δ transformada vs. tempo de envelhecimento a 750 e 850 °C. (b) Potencial crítico para a formação de pites (E_{pp}) medida em relação a semicélula de calomelano saturado vs. tempo de envelhecimento. Amostras da Figura 2.33	39
Figura 2.36: Micrografia do aço UNS N08637 mostrando a formação de banda de precipitação de fase- σ formada no resfriamento do material a partir da solidificação. Notar a ausência de ferrita- δ nessa liga.....	40
Figura 3.1: Microscopia ótica de amostras de soldas de aço 317L. (a) soldado; (b) envelhecido; (c) soldado com 0,1% N em peso; (d) 0,1% N em peso e envelhecido.	42
Figura 3.2: Diagrama TTT de precipitação da fase- σ no aço inoxidável austenítico 316 com dois teores de nitrogênio.....	43
Figura 3.3: Aço inoxidável austenítico 304H com 14 anos de operação na temperatura nominal de 716 °C. Amostra retirada de um ciclone regenerador do FCC. Ataque eletrolítico com hidróxido de potássio.....	45
Figura 3.4: Morfologia do trincamento na Zona Afetada pelo Calor de uma solda de aço AISI 347. A trinca é intergranular e segue através de uma fina rede de fase- σ . Ataque eletrolítico com hidróxido de potássio.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
C	Carbono
CCC	Cúbico de corpo centrado
Cl ⁻	Íon cloreto
Cr	Cromo
Cr _{eq}	Cromo equivalente
CST	Corrosão sob tensão
E _{pp}	Potencial crítico de (corrosão por) pite ou potencial crítico de quebra da passividade
J	Joules
Mn	Manganês
Mo	molibdênio;
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
Ni _{eq}	Níquel equivalente
P	Fósforo
PRE	Equivalente de corrosão por pite
PREN	Número equivalente de corrosão por pite
S	Enxofre
Si	Silício
TCC	Tetragonal de corpo centrado
Ti	Titânio
T _{liq}	Temperatura liquidus
V	Vanádio
ZAT ou ZAC	Zona termicamente afetada ou zona afetada pelo calor
α	Fase alfa, ferrita alfa
γ	gama
δ	delta, ferrita-delta
η	Fase Laves
σ	Fase sigma

χ Fase chi

RESUMO

A corrosão provocada por ácidos naftênicos é um problema preocupante nas instalações de processamento de petróleo ácido ao redor do mundo. Atuar na metalurgia dos materiais empregados na construção dos equipamentos, através da adequação das ligas, é uma solução interessante. Nesse contexto, os aços inoxidáveis com alta resistência à corrosão por pites e, mais especificamente, os aços com teor de molibdênio superior a 2,5% são os mais adequados em um ambiente que envolva a corrosão naftênica. Diante desse fato, os aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de Mo, como UNS S31700 (AISI 317), com 3-4% de Mo e suas variantes, isto é, o AISI 317L (UNS S31703) e o AISI 317LN (UNS S31753) são definitivamente candidatos em potencial. Apesar de suas qualidades inerentes, o uso desses materiais na indústria esbarra em problemas de ordem metalúrgica, como por exemplo, a formação de uma quantidade considerável de ferrita- δ em condições de fabricação e, particularmente, na soldagem. A própria ferrita- δ pode ter um efeito negativo nas propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos, como é o caso para a resistência à corrosão. Ainda mais grave é a sua decomposição para fases intermetálicas frágeis, sendo a fase sigma a de maior preocupação. Por isso, estudar a cinética de precipitação da fase- σ e sua influência nas propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos, em todos os seus aspectos, é de particular interesse no projeto e análise de integridade na operação de equipamentos na indústria do petróleo. O objetivo desse trabalho é apresentar os conceitos mais fundamentais e descrever a estrutura e formação da fase- σ em aços inoxidáveis austeníticos, com foco nos aços 317 (UNS S31700), 317L (UNS S31703) e 317LN (UNS S31753). Como objetivo adicional pretende-se apresentar algumas alternativas recomendadas na literatura que visam mitigar os efeitos prejudiciais da precipitação da fase- σ relacionando-a com a composição química e presença de ferrita-delta no material.

ABSTRACT

The corrosion caused by naphthenic acids is a serious problem in the acid oil processing installations around the world. Work with equipment metallurgy used in the construction, through the alloy fitness is an interesting solution. In this context, the stainless steels with high pitting corrosion resistance and, more specifically, the steel with amount of molybdenum superior than 2.5% are adjusted in a naphthenic corrosion environment. As a result, the austenitic stainless steel with high Mo, such as S31700 (AISI 317), with 3-4% Mo and its variants, 317L (a S31703) and 317LN (a S31753) are definitively potential candidates. Although its inherent qualities, the use of these materials in industry is limited by problems of metallurgic cause, for instance, the formation of a considerable amount of δ -ferrite in manufacture conditions and mainly in the welding. The δ -ferrite can cause a negative effect in the austenitic stainless steel properties, as in the case of corrosion resistance. The decomposition in brittle intermetallics is even more serious and it is the sigma phase which demands great concern. Therefore, to study σ -phase precipitation kinetics and its influence in the austenitic stainless steel properties, in all aspects, is a particular interest in the equipment project and integrity analysis in the oil industry. The objective of this work is to describe the σ -phase structure and formation in austenitic stainless steel, focusing on the 317 (UNS S31700), 317L (UNS S31703) and 317LN (UNS S31753) stainless steels. Plus the main objective, some alternatives recommended by literature to mitigate the damaging effects of sigma phase precipitation are showed. These alternatives are related with the stainless steel chemical composition and presence of δ -ferrite.

1 INTRODUÇÃO

A corrosão provocada por ácidos naftênicos é um problema preocupante nas instalações de processamento de petróleo e cada vez mais importante nos anos recentes devido ao aumento da exploração e processamento de petróleos ácidos ao redor do mundo (WU, et al. 2004), (SLAVCHEVA et al. 1999). Atuar na metalurgia do material através do projeto de ligas apropriadas para resistirem à corrosão naftênica é uma interessante solução. Nesse contexto os aços inoxidáveis com alta resistência à corrosão por pites (*pitting resistance equivalent* ou PRE) como os aços duplex, ferríticos e austeníticos com molibdênio seriam os materiais mais apropriados para operar em ambientes com ácidos naftênicos.

Os aços ferríticos, como o UNS S43000, por exemplo, são extremamente suscetíveis a corrosão por pites. Os duplex, por sua vez, são susceptíveis à formação de diversas fases intermetálicas a temperaturas relativamente baixas e, por isso, limitados para operar na faixa de temperaturas onde ocorre a corrosão naftênica (API 938 2005). Reporta-se na literatura que os aços austeníticos com teor de Mo superior a 2,5% são os mais adequados a suportar a corrosão naftênica (JOHNSON et al. 2003) (BERNARDES 2005). Como uma primeira alternativa, está o emprego do aço inoxidável austenítico AISI 316, que originalmente tem 2,0 – 3,0 % de Mo, porém modificado para restringir o teor mínimo de 2,5% de Mo, o que acarreta em altos custos de fabricação por ser um aço de composição química customizada. Diante desse fato, o foco volta-se a procura por um aço comercial de composição química superior, no caso, o UNS S31700 (317), que possui 3-4% de Mo em sua composição química. Esse material, aplicado inicialmente na indústria de papel, celulose e química, já é citado como sendo um material adequado para suportar a corrosão naftênica (JOHNSON et al. 2003) (BABAIAN-KIBALA 1999), devido à alta resistência química e a corrosão quando comparado com outros materiais de engenharia.

Apesar das qualidades inerentes ao aço UNS S31700, seu uso na indústria esbarra em problemas de ordem metalúrgica, sendo o principal, a formação de uma quantidade considerável de ferrita- δ em condições de fabricação e, particularmente na soldagem, e a partir dela e reporta-se na literatura que em condições específicas, elas se transformam em várias fases intermetálicas, em destaque a formação da fase- σ (SONG et al. 1996). Por isso, estudar

a influência da fase- σ em todos os seus aspectos é de particular interesse na indústria do petróleo.

Os conceitos mais fundamentais sobre a estrutura e a cinética de formação da fase- σ em aços inoxidáveis austeníticos são abordados nesse trabalho, nos itens 2.4 e 2.5. O efeito dos elementos de liga e de outras fases intermetálicas na formação da fase- σ será abordado nos itens 2.4.3 e 2.6, respectivamente. A influência da fase- σ na resistência mecânica e principalmente, na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos serão focados nos itens 2.7 e 2.8. Esse estudo visa abordar os aços com teor substancial de molibdênio, e desses, focar nos aços 317 (UNS S31700), 317L (UNS S31703) e 317LN (UNS S31753), cujas características básicas, microestrutura e modo de solidificação serão abordados nos itens 2.1 ao item 2.3. Como objetivo adicional pretende-se apresentar algumas alternativas recomendadas por alguns autores para mitigar os efeitos prejudiciais da precipitação da fase- σ nos aços inoxidáveis austeníticos emprego usual na indústria de processamento do petróleo, no item 3.4.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Os aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro com teores de cromo superiores a 10,5% em peso (SILVA 2005). A adição desse elemento confere propriedades de resistência à corrosão superior aos aços carbono em vários meios onde esses materiais são empregados. Para atingirem a condição que os torna inoxidáveis, os aços inoxidáveis formam um filme de óxido de pequena espessura à superfície do metal, invisível e aderente (ASM HANDBOOK 2002).

Comumente, os aços inoxidáveis são classificados com base na sua microestrutura em 05 grupos: os aços inoxidáveis ferríticos, martensíticos e austeníticos, duplex e endurecíveis por precipitação. Esses grupos serão descritos na seção 2.1.2.

2.1.1 Efeito dos Elementos de liga

A adição de elementos de liga visa conferir aos aços inoxidáveis propriedades como resistência à corrosão, resistência mecânica, além de outras. Enquanto alguns são adicionados intencionalmente, outros são inerentes do processo de obtenção das ligas. (SMITH 1981).

A adição de **cromo** é reportada como sendo o principal responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Ele é um elemento menos nobre que o ferro nas séries eletroquímicas, e por isso forma uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) mais facilmente que o óxido de ferro. Essa camada é denominada camada passivadora ou passivante (SCHWEITZER 1996). O efeito favorável do cromo na resistência à corrosão existe mesmo em quantidades menores que 11%, sendo este valor considerado com necessário para garantir uma razoável resistência à corrosão atmosférica, por exemplo (MODENESI 2001) (ver Figura 2.1). Obviamente, para meios mais agressivos, teores maiores de cromo são necessários. Porém, em altas adições, o cromo pode afetar negativamente as propriedades mecânicas do material, particularmente a tenacidade, além da soldabilidade e da aplicação em meios com altas temperaturas. Isto ocorre devido à formação de fases intermetálicas, notadamente da fase sigma (σ), objeto do estudo deste trabalho.

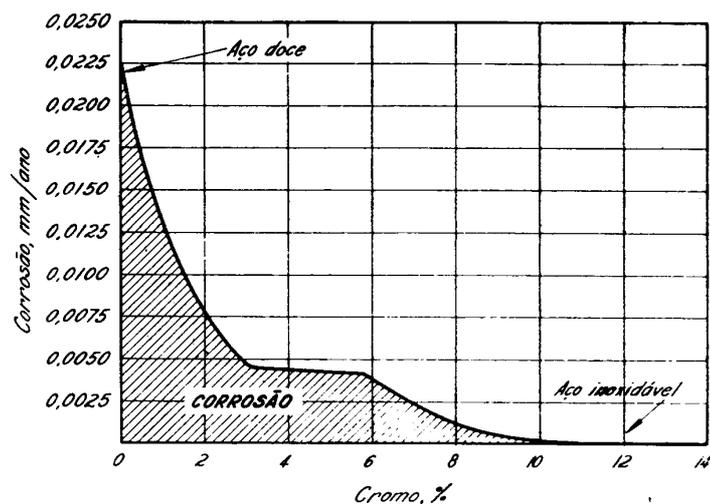


Figura 2.1 Influência do teor de cromo na taxa de corrosão atmosférica de uma liga ferro-cromo (MODENESI 2001).

A adição de **níquel** favorece a formação do filme de óxido, especialmente em ambientes redutores, além de melhorar a resistência à corrosão em alguns meios ácidos. Quando adicionado em quantidade suficiente, o níquel estabiliza a estrutura austenítica. (ASM HANDBOOK 2002). O **manganês** também favorece a formação da austenita e, quando adicionado em quantidades moderadas, tem efeito similar ao do níquel, mas por formar sulfetos na microestrutura do aço susceptíveis à corrosão seletiva, seu uso é limitado (SMITH 1981).

O **carbono**, conhecido por conferir aumento na resistência mecânica ao aço, pode ser prejudicial à resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Isto pode ser explicado devido à combinação do carbono com o cromo formando carbonetos ($Cr_{23}C_6$) que se formam preferencialmente nos contornos de grão. As regiões adjacentes são empobrecidas de cromo e em determinadas condições apresentam comportamento anódico com relação à matriz da microestrutura e são sujeitas à corrosão. Este processo é conhecido como sensitização. Além disso, o carbono também causa redução da tenacidade nas ligas de aços inoxidáveis (FOLKHARD 1988).

O **cobre** aumenta a resistência à corrosão aos aços inoxidáveis em meios sulfurosos. O **titânio** e o **nióbio** formam carbonetos mais estáveis que o carboneto de cromo e reduzem a tendência à sensitização da liga. O **molibdênio** (Mo) é um elemento de efeito ferritizante quando adicionado na microestrutura que estabiliza o filme de óxido de cromo na superfície do aço inoxidável, melhorando substancialmente a resistência à corrosão por pites e por frestas. (FOLKHARD 1988).

O **nitrogênio** quando adicionado aos aços inoxidáveis, estabiliza a fase austenítica, aumenta a resistência mecânica, melhora a resistência à corrosão por pites e pode retardar a formação de fases intermetálicas. (FOLKHARD 1988).

Outros elementos que podem ser adicionados aos aços inoxidáveis para melhorar certas características específicas: enxofre, selênio, chumbo, alumínio, silício, vanádio, zircônio, boro e terras raras (ASM HANDBOOK 2002).

2.1.2 Tipos de aços inoxidáveis

São definidos como **ferríticos**, os aços inoxidáveis cuja microestrutura consiste, essencialmente, de ferrita (ferrita- α , CCC) em todas as temperaturas até a fusão (T_{liq}) (SMITH 1981). Na prática, entretanto, nota-se a formação de austenita a alta temperatura, que por sua vez se transforma em ferrita em condições de resfriamento adequadas. Quando soldados, aços ferríticos normalmente são suscetíveis ao crescimento de grão na Zona Termicamente Afetada (ZAT ou ZAC) e precipitação nos contornos de grão, o que compromete a tenacidade e resistência a corrosão dessas ligas. Também podem formar martensita em reduzidas quantidades. Os aços inoxidáveis ferríticos custam menos que os austeníticos, já que não possuem níquel na composição. Contudo, seu uso é limitado devido à sua baixa tenacidade, ductilidade e soldabilidade. O mais popular dos aços ferríticos é o 430 (UNS S43000) e deste aço originam-se os demais através de adições de elementos químicos específicos (SMITH 1981).

Os aços martensíticos possuem destacadamente alta temperabilidade e dureza. Usado na forma temperada e revenida, a adição de cromo tem por benefício aumentar a resistência ao amolecimento do revenimento, além de promover um endurecimento secundário devido à formação de carbonetos. A soldabilidade desses materiais é limitada justamente pela sua alta temperabilidade e pelo teor de carbono e a baixa tenacidade limita seu uso. Entre os aços inoxidáveis martensíticos o mais conhecido é o tipo 420 (UNS S42000) sendo os demais, variantes deste aço. O aço 410 (UNS S41000) possui uma quantidade máxima de carbono de 0,15%.

Os aços inoxidáveis **austeníticos** serão descritos na seção 2.2.

Os aços **inoxidáveis ferrítico-austeníticos (dúplex)** apresentam uma microestrutura composta basicamente por frações iguais ou semelhantes de ferrita e austenita. Possuem, em sua maioria elementos como cromo (18 - 27%), níquel (4 - 7%) e molibdênio (1-4%) e outros

elementos, com destaque para o nitrogênio. Apresentam tenacidade e resistência mecânica muito superior à dos aços austeníticos e ferríticos. A presença da ferrita contribui para o aumento da resistência mecânica e contribui para refinar do grão austenítico. Já a presença da austenita promove alta resistência à corrosão à liga (SILVA 2006). Por outro lado, o teor elevado de elementos de liga favorece a cinética de precipitação de várias fases intermetálicas, como a fase sigma (σ), chi (χ), Laves (η), carbonetos e nitretos. Dentre os principais aços inoxidáveis dúplex, têm-se UNS S32304, S31803, S32760, S32900, AISI 329 e outros.

Os aços inoxidáveis **endurecíveis por precipitação** são classificados em três famílias: martensíticos, austeníticos e ferríticos. O destaque dessas ligas é a adição de elementos que, com um tratamento térmico adequado, precipitam finamente na matriz, conferindo propriedades mecânicas ao material. Comumente, os o cobre e o alumínio são adicionados para esse fim.

2.1.3 Resistência à corrosão

A camada passivadora de óxido de cromo é responsável por conferir a resistência à corrosão aos aços inoxidáveis. Em geral, ela é aderente, contínua, não-porosa, insolúvel e auto-regeneradora em presença de oxigênio. A passividade desta camada existe sob certas condições ambientais e depende fortemente das características da liga. Se a passividade for quebrada sob condições que não permitam a restauração do filme passivo, o aço inoxidável é corroído em taxas relativamente altas (SCHWEITZER 1996). Com a seleção adequada, os aços inoxidáveis poderão suportar longos períodos em ambientes corrosivos, porém a seleção inadequada de uma liga os pode tornar susceptíveis a vários tipos de corrosão.

Tipos de corrosão nos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis, apesar de o nome sugerir, são susceptíveis a diversos tipos de ataques corrosivos e na correta seleção do seu uso deve-se considerar todas as possibilidades de ocorrência no meio onde o material for ser solicitado.

A **corrosão uniforme** dos aços inoxidáveis ocorre em meios capazes de romper a camada passivadora e impedir a sua regeneração. A **corrosão galvânica**, que ocorre quando dois metais dissimilares são postos em contato elétrico em um meio corrosivo, pode ocorrer nos aços ao carbono quando em contato com aços inoxidáveis. (ASM HANDBOOK 2002).

A **corrosão localizada alveolar e puntiforme** são formas de corrosão normalmente comuns nos aços inoxidáveis, especialmente a última que também é conhecida como corrosão

por pites (proveniente do termo em inglês *pitting corrosion*). Esta forma de ataque corrosivo penetra na superfície do metal e se aprofunda, podendo resultar na perfuração do metal, sendo a perda de material muito pequena se comparada à massa da estrutura. A formação de pites está associada a descontinuidades no filme passivo, como imperfeições mecânicas (inclusões ou danos superficiais) ou agressões químicas localizadas. Os íons cloreto (Cl⁻) são capazes de iniciar a corrosão por pites no aço inoxidável austenítico, embora possa vir associado com outras espécies químicas. A resistência à corrosão por pites é melhorada com a adição de Cr e Mo e N no aço, e uma relação empírica foi desenvolvida para comparar a resistência de diversos materiais à corrosão por pites. Essa relação gera um valor chamado número equivalente resistência à corrosão (PRE ou PREN, do inglês *pitting resistance number equivalent*) (SCHWEITZER 1996).

$$PRE = (\% Cr) + (3,3x \% Mo) + (16 x \% N) \quad (2.1)$$

A formação de pites também é influenciada pelo acabamento superficial do metal, pela presença de depósitos na superfície e pela temperatura do meio. (ASM HANDBOOK 2002).

A **corrosão por frestas** ocorre baseada numa diferença de potencial entre a superfície livre do metal e as regiões que se encontram em restrições geométricas devido à diferença de concentração de espécies químicas entre as duas regiões. É também chamada de corrosão por aeração diferencial (ASM HANDBOOK 2002).

A **corrosão intergranular** nos aços inoxidáveis se manifesta através de um ataque preferencial nas regiões de contornos de grãos, e ocorre na maior parte das vezes devido ao fenômeno da sensitização.

A **corrosão sob tensão** (CST) é um mecanismo de corrosão no qual a combinação de uma liga susceptível, com uma tensão aplicada de forma constante e um meio específico resulta no trincamento do material. (ASM HANDBOOK 2002).

Os aços inoxidáveis também são susceptíveis a uma forma de corrosão conhecida como **corrosão-erosão**. Nesta forma de ataque, a corrosão do material é acelerada pela remoção abrasiva da camada protetora de óxido, o que resulta num ataque relativamente rápido e preferencialmente localizado em regiões de desvio de fluxo de algum fluido no meio externo.

2.2 Os Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais comuns dentre os aços inoxidáveis, e são caracterizados pela alta tenacidade, resistência à corrosão e boa soldabilidade comparado com os aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos. A estrutura austenítica é estabilizada à temperatura ambiente através da adição de níquel e manganês, basicamente. Por não sofrer transição dúctil-frágil, os aços inoxidáveis austeníticos são particularmente interessantes para aplicações em ambientes criogênicos (SILVA 2006). Esses materiais apresentam geralmente teor de níquel superior a 8%.

A resistência a corrosão desses aços aumenta, de uma forma geral, com o teor de cromo e molibdênio, enquanto que a resistência à corrosão sob tensão aumenta com o teor de molibdênio e níquel. Um destaque na redução da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos é a sensitização. Dentre as estratégias principais para reduzir esse fenômeno tem-se a redução do teor de carbono da matriz, seja por fabricação de ligas com teor reduzido de carbono (*low carbon*), seja por adicionar elementos estabilizadores, como o Ti e o Nb, que formam carbonetos mais estáveis que o carboneto de cromo. A grande maioria dos aços inoxidáveis austeníticos é denominada comercialmente de “aços da série 300”. O aço 304 (UNS S30400) foi um dos primeiros a serem fabricados e deste surgiram várias outras composições, como mostra a Figura 2.2.

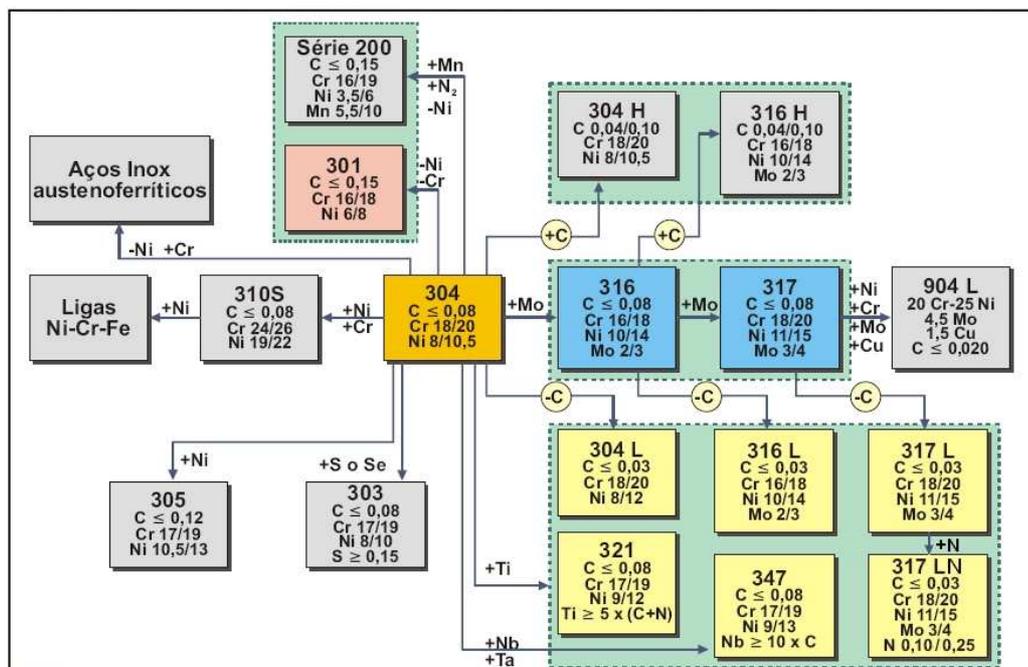


Figura 2.2: Composição típica dos principais aços inoxidáveis austeníticos (somente elementos químicos principais) (CARBÓ 2001).

2.2.1 Propriedades mecânicas

Os aços inoxidáveis austeníticos normalmente possuem limite de escoamento na faixa de 200 a 250 N/mm², limite de resistência na faixa de 450 a 550 N/mm² e alongamento total na faixa de 35 a 45% no estado recozido (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis austeníticos à temperatura ambiente, conforme norma ASTM A240.

Material	Designação UNS	LR (MPa)	LE (MPa)	ε (%) em 50 mm mín	HB máx
AISI TP 301	UNS S30100	515	205	40	217
AISI TP 304	UNS S30400	515	205	40	201
AISI TP 316	UNS S31600	515	205	40	217
AISI TP 316L	UNS S31603	485	170	40	217
AISI TP 316LN	UNS S31653	515	205	40	217
AISI TP 317	UNS S31700	515	205	40	217
AISI TP 317L	UNS S31703	515	205	40	217
AISI TP 317LN	UNS S31753	550	240	40	217
AISI TP 321	UNS S32100	515	205	40	217
AISI TP 347	UNS S34700	515	205	40	201
AISI TP 904L	UNS N08904	420	220	35	

Tenacidade

O teste de impacto Charpy é usado para avaliar a tenacidade dos materiais de engenharia e serve como uma medida qualitativa e comparativa do comportamento dos materiais a carregamentos de grande velocidade. Os aços inoxidáveis austeníticos são considerados entre os aços inoxidáveis, os de melhor resistência ao impacto, com energias de impacto Charpy da ordem de 135 J a temperatura. Porém, a presença de fases muitas vezes indesejadas na microestrutura do material pode reduzir a tenacidade, que é manifestada através da queda da energia ao impacto. (ASM HANDBOOK 2002).

2.2.2 Solidificação das Ligas Fe-Cr-Ni

Os aços inoxidáveis austeníticos, como afirmado anteriormente, são ligas Fe-Cr-Ni e sua microestrutura pode ser compreendida através do estudo dos diagramas pseudo-binários com composições próximas aos aços inoxidáveis austeníticos comerciais. Um exemplo desse tipo de diagrama é o representado na Figura 2.3, onde destaca-se um corte com composição 70% em peso de ferro. Nesse diagrama se verifica a existência de três fases principais: a ferrita (α) e a austenita (γ) e a fase- σ .

A solidificação das ligas do sistema Fe-Cr-Ni pode se iniciar com a formação de ferrita, austenita ou ambas as fases (Figura 2.3), e é regido pelo balanço entre os elementos alfa-gênicos e gama-gênicos. PADILHA (1994) descreve a existência de quatro modos possíveis de solidificação nas ligas Fe-Cr-Ni com 70% de ferro: I – Início com a formação de dendritas de austenita e termina com a formação apenas desta fase; II – Formação de dendritas de austenita, e formação de ferrita entre os braços das dendritas, por efeito de segregação de elementos que promovem a formação; III – A ferrita é a primeira fase a se solidificar, na forma de dendritas. A austenita se forma posteriormente na interface ferrita/líquido, por intermédio de uma reação peritética ou uma reação eutética envolvendo três fases ($L + \delta + \gamma$). IV – A ferrita é a única fase formada na solidificação, tendo-se formação de austenita somente no estado sólido.

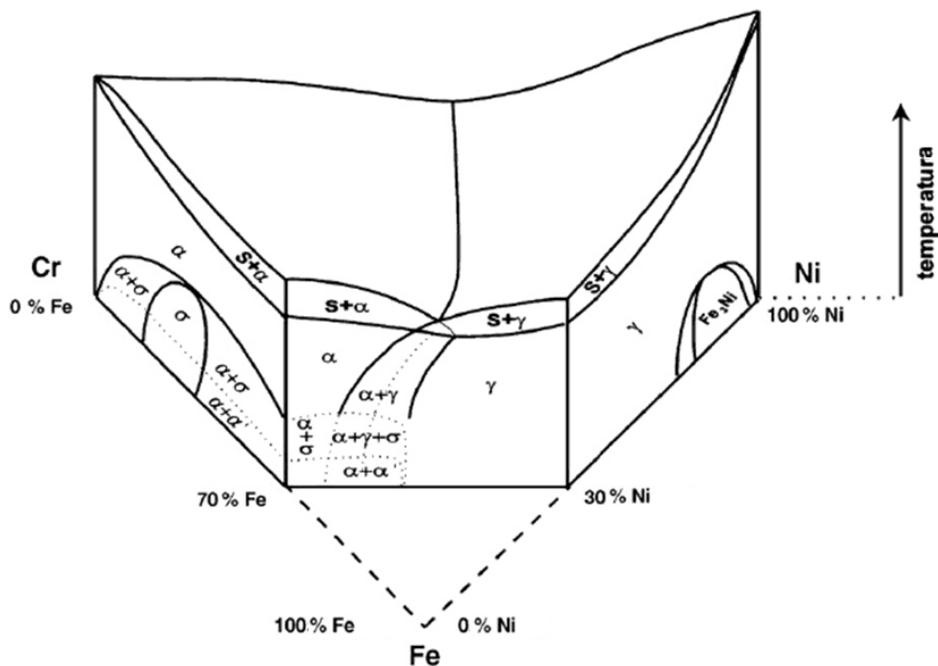


Figura 2.3: Diagrama ternário Fe-Cr-Ni, evidenciando um corte em 70% de ferro. Todas as porcentagens são dadas em peso. (FOLKHARD 1988)

O balanço de elementos químicos alfa-gênicos e gama-gênicos pode ser quantificado através dos conceitos de Cromo equivalente (Cr_{eq}) e Níquel equivalente (Ni_{eq}). Várias expressões para calcular Cr_{eq} e Ni_{eq} já foram propostas e podem ser descritas genericamente pelas equações 2.1 e 2.2 (PADILHA 1994).

$$Ni_{eq} = \%Ni + A (\%Mn) + B (\%C) + C (\%N) + D (\%Cu) + E (\%Co) \quad (2.1)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + F (\%Si) + G (\%Mo) + H (\%Al) + I (\%Nb) + J (\%Ti) + K (\%W) + L (\%V) \quad (2.2)$$

Onde A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K e L representam constantes definidas por estudos de vários autores e estão sumarizados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Valores das constantes das expressões de Ni_{eq} (A a E) e Cr_{eq} (F a L) apresentados por diversos autores (PADILHA 1994).

Autor	Constantes												Condições	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L		
Delong Schäffler	0,5	30	30	-	-	1,5	1	-	-	-	-	-	-	soldagem
Delong Ostram Szumachowsky	0,5	30	-	-	-	1,5	1	-	-	-	-	-	-	-
Schäffler	0,5	30	-	-	-	1,5	1	-	0,5	-	-	-	-	soldagem
Guiraldeng	-	30	20	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Schneider	0,5	30	25	3	1	2	1,5	5,5	1,75	1,5	0,75	5	-	-
Pryce Andrew	0,5	21	11,5	-	-	3	2	-	-	-	-	-	-	-
Jerkontoret	0,3	22	14,2	1	-	1,5	1,37	-	2	3	-	-	-	análise térmica
Hammar Svensson	0,31	22	14,2	-	-	-	1,37	-	-	-	-	-	-	análise térmica
Avery	-	17	11	-	-	1,6	-	-	2,8	-	-	-	-	fundidos
Guiraldeng	-	30	20	-	-	1,5	2	3	-	4	-	-	-	fundidos
Hull	0,11	24,5	18,4	0,44	0,41	0,48	1,21	2,8	0,14	2,2	0,72	2,27	-	fundidos

A Figura 2.4 apresenta o diagrama de Schaeffler, construído a partir de amostras soldadas de aços inoxidáveis, e atualmente utilizado para, dentre outras coisas, prever a quantidade de ferrita que irá se formar em regiões soldadas (KUJANPA et al. 1980). Nesse gráfico em particular, foram traçadas três retas teóricas que separam os quatro campos das diferentes seqüências possíveis, e foram calculadas as respectivas equações. A equação (2.3) divide a transição entre as seqüências II e III:

$$Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1,5 \quad (2.3)$$

Já a equação (2.4) de transição entre as seqüências III e IV:

$$Cr_{eq}/Ni_{eq} = 2,0 \quad (2.4)$$

Assim, de acordo com as relações Cr_{eq}/Ni_{eq} o aço AISI 310 teria a austenita como a primeira fase formada na solidificação, uma vez que apresentam relações $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1,0-1,2$, enquanto para os aços AISI 309 e 316 as relações Cr_{eq}/Ni_{eq} estariam na faixa 1,3-1,6, havendo, portanto, a possibilidade da solidificação ter início com a formação de austenita ou ferrita, em função da combinação dos elementos Cr e Ni e outros. Já os aços AISI 304, que possuem relações Cr_{eq}/Ni_{eq} de 1,6-1,8, iniciam a solidificação com a formação de ferrita.

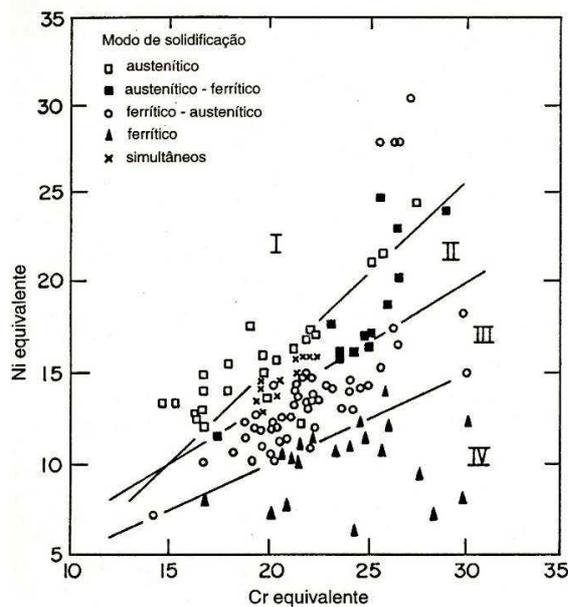


Figura 2.4: Efeito da composição química no modo de solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos (PADILHA 1994).

2.2.3 Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

A microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos como abordado, pode não ser formada somente por austenita, mas também por ferrita e outros microconstituintes. Na verdade, uma vez iniciada a solidificação da liga, a seqüência com que este processo ocorre irá determinar a distribuição dos elementos de liga que compõem as ligas do grupo Fe-Cr-Ni e conseqüentemente a microestrutura do aço (PADILHA 1994). Com a formação de ferrita, haveria uma partição dos elementos concentrados no líquido interdendrítico entre a fase primária, austenita, e a fase sólida interdendrítica, no caso a ferrita, que fica mais rica em cromo e empobrecida em níquel.

Dessa forma, um aço inoxidável austenítico pode ter microestrutura completamente austenítica ou austenita com ferrita- δ , como exemplificado nas micrografias da Figura 2.5.

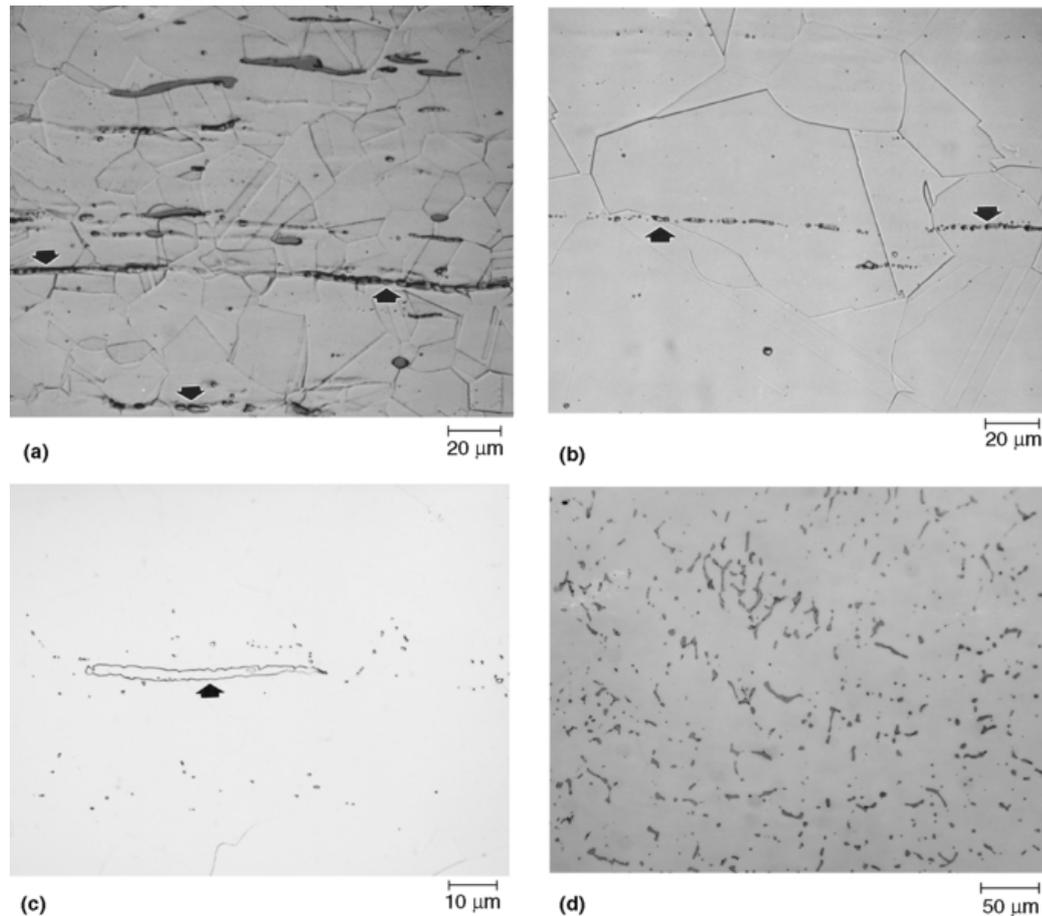


Figura 2.5: Microestrutura de alguns aços inoxidáveis austeníticos com presença de ferrita- δ em forma de veios finos (*stringers*) (a) aço 203 atacado com reagente de Ralph. (b) 302-HQ atacado com reagente de Kalling. (c) 316L atacado com glicerégia. (d) 304 atacado com uma solução eletrolítica de 20% NaOH a 3 Volts por 20 segundos. (ASM METALS HANDBOOK 2002)

2.3 Características do aço inoxidável austenítico 317 (UNS S31700)

O aço AISI 317 (UNS S31700) é um aço inoxidável austenítico cromo-níquel com adições de molibdênio. Origina-se do aço AISI 316 (UNS S31600) cujo principal diferencial é o aumento do teor de Mo, Cr e Ni (Tabela 2.3). Como resultado do aumento da quantidade de elementos de liga, esse aço oferece maior resistência à corrosão por pites e por frestas (*crevice corrosion*) do que o aço AISI 316 em vários processos industriais. Um destaque é sua resistência superior em ambientes com alta concentração de ácido sulfúrico (ver Figura 2.6), motivo pelo qual seu uso é adequado na fabricação de tanques para armazenamento de ácidos na indústria química. Entretanto, ele é sujeito a corrosão sob tensão em ambiente com cloreto (SCHWEITZER 1996).

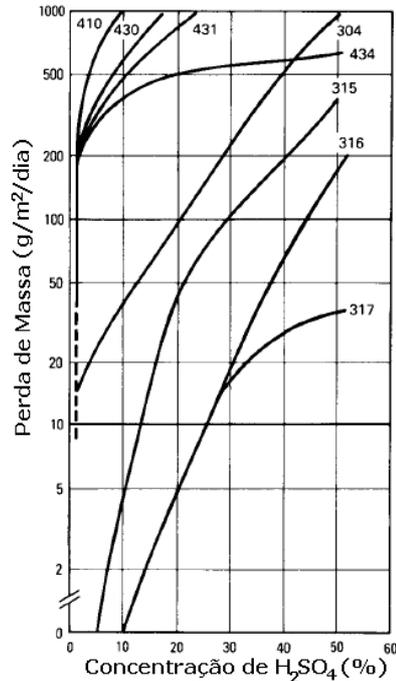


Figura 2.6. Taxa de corrosão de vários aços inoxidáveis a 20 °C em ácido sulfúrico desaerado. (ASM HANDBOOK 2002).

O aço AISI 317 é empregado na indústria na forma de chapas, forjados, fundidos ou consumíveis de soldagem. Contudo, seu uso em soldas é limitado, pois o teor de carbono limitado a 0,08% em peso deixa a liga susceptível ao fenômeno da sensitização quando exposta em ciclos térmicos favoráveis. Quando fornecido, ele deve ser solubilizado, que consiste na permanência do material de 1040 a 1105°C e não é necessário resfriamento a água, somente ao ar, mas tomando o cuidado de evitar a permanência por mais de 2 horas na faixa da temperatura 815 – 427°C. O tratamento de estabilização também pode ser realizado. Nesse caso, o material permanece na temperatura de 885°C por duas horas (ASTM A262C).

O aço AISI 317 não é fabricado no Brasil atualmente, sendo importado na forma de chapas ou tubos, conforme as normas ASTM A240 e ASTM A312, respectivamente.

Tabela 2.3. Faixa de composição química para os aços inoxidáveis austeníticos 316, 317, 317L e 317 LN.

UNS class.	Grade	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
UNS S31600	TP 316	0,08	2,0	0,75	0,045	0,03	16,0	2,00	8,0	-
		-	-	-	-	-	18,0	3,00	10,0	0,10
UNS S31700	TP 317	Min	-	-	0	-	18,0	3,00	10,0	-
		Max	0,08	2,0	0,75	0,045	0,03	20,0	4,00	15,0

UNS class.	Grade		C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
UNS S31703	TP 317L	Min	-	-	-	-	-	18,0	3,00	10,0	-
		Max	0,030	2,0	0,75	0,045	0,03	20,0	4,00	15,0	0,10
UNS S31753	TP 317LN	Min	-	-	0	-	-	18,0	3,00	10,0	0,10
		Max	0,030	2,0	0,75	0,045	0,03	20,0	4,00	15,0	0,25

2.3.1 Características do aço inoxidável austenítico AISI 317L (UNS S31703)

O aço inoxidável austenítico AISI 317L (UNS S31703) corresponde ao aço AISI 317 com teor de carbono limitado a 0,03 % em peso (L vem de *low carbon*) (Tabela 2.3) que, assim como nos outros aços versão “L”, adiciona a vantagem de mitigar a tendência à sensitização e, conseqüentemente à tendência à corrosão intergranular (NAGE et al. 2007). Devido ao teor reduzido de carbono, esse aço apresenta soldabilidade superior que o UNS S31700. Contudo, o carbono em menor quantidade aumenta a tendência à formação de ferrita- δ , no processamento ou mesmo na soldagem.

NAGE et al. (2006) afirmaram que o aço AISI 317 pode se solidificar no modo de ferrita primária (Modo III). A partir de análises metalográficas ele observou a presença de ferrita-delta retida no centro das dendritas tendo morfologia vermicular (ver Figura 2.7). MATAYA, et al. (2003), estudando AISI 317L fundido, reportou que esse material tem predominantemente o modo de solidificação II (austenita primária e ferrita interdendrítica) (ver Figura 2.8). Porém, ele reporta vários cálculos de Cr_{eq} e Ni_{eq} e afirma que o AISI 317L pode se solidificar pelos modos II e III.

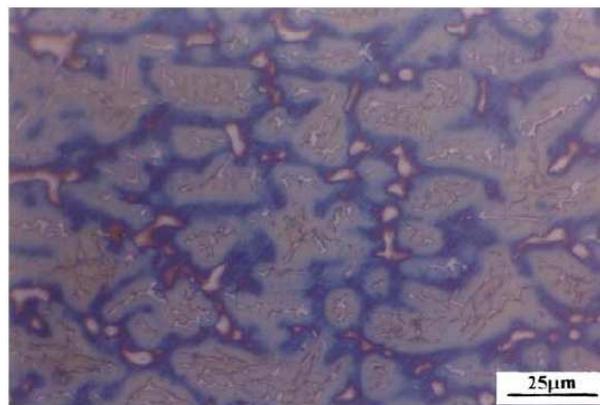


Figura 2.7. Micrografia de uma solda de aço 317L evidenciando a presença de ferrita-delta no centro das dendritas de austenita. Modo III de solidificação. (NAGE et al. 2006).

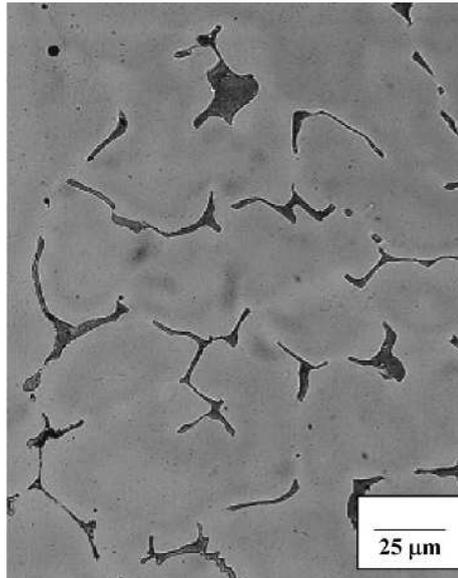


Figura 2.8. Micrografia do aço AISI 317L fundido evidenciando a presença de ferrita-delta no espaço interdendrítico. Modo II de solidificação. (MATAYA et al. 2003).

2.3.2 Características do aço inoxidável austenítico 317LN (UNS S31753)

O aço inoxidável austenítico 317LN (UNS S31753) apresenta teor de nitrogênio entre 0,10 e 0,25 % em peso (Tabela 2.3). O nitrogênio, como descrito anteriormente, estabiliza a fase austenítica, aumenta a resistência mecânica, melhora a resistência à corrosão por pites e retarda a formação de fases intermetálicas. Este elemento é essencial para a fabricação dos aços dúplex e, nestes materiais, atua estabilizando e melhorando a resistência à corrosão da fração austenítica e diminuindo a segregação do cromo e do molibdênio. (NAGE et al. 2004).

O aço inoxidável austenítico 317LN pode apresentar microestrutura totalmente austenítica ou austenítica com ferrita-delta, conforme o modo de solidificação da liga. OÑORO (2009) analisou a resistência à corrosão por fadiga dois aços 317LN com composições praticamente iguais e microestruturas diferentes, enfatizando a presença de ferrita-delta numa das microestruturas (ver Figura 2.9). A microestrutura austenítica mostrou-se ser mais resistente à corrosão que a microestrutura com teor de ferrita delta.

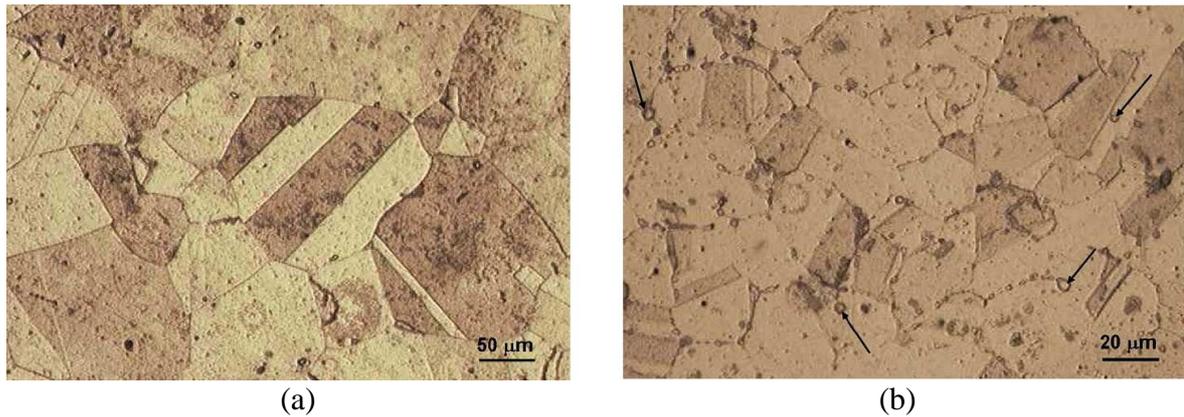


Figura 2.9. Microestruturas do aço inoxidável austenítico 317LN. (a) Microestrutura totalmente austenítica; (b) Austenita com presença de 2% de ferrita-delta indicada pelas setas. Ataque (2.5% ácido pícrico + 2.5% HCl em álcool). (OÑORO 2009).

2.4 Características da fase sigma nos aços inoxidáveis austeníticos

2.4.1 Estrutura da fase sigma (σ)

A fase sigma (σ) é um composto com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) com 30 átomos por célula unitária (FOLKHARD 1988) (JOUBERT 2008). A fase- σ é uma fase rica em elementos estabilizadores de ferrita (basicamente cromo, molibdênio e silício), fazendo com que a formação da mesma nos aços com ferrita δ se dê basicamente a partir da ferrita, como será descrito mais tarde. Além disso, a difusão de elementos formadores da fase- σ , particularmente cromo, é 100 vezes mais rápida na ferrita que na austenita, fato esse que acelera sua formação (RAMÍREZ-LONDOÑO 1997). A precipitação dessa fase se inicia nos contornos de grão ou nas regiões de interface e é intensificada pela exposição à temperaturas da ordem de 700 a 900°C. Adições de tungstênio, vanádio, titânio e nióbio também promovem a formação da fase- σ . (FOLKHARD 1988). Sua formação nos aços inoxidáveis austeníticos ocorre com comprometimento da resistência à corrosão devido ao empobrecimento do Cr e do Mo presente ao redor da fase- σ formada na matriz (FOLKHARD 1988). Quando precipitada no aço, a fase- σ compromete sua tenacidade e ductilidade, resultando em falhas frágeis nos equipamentos muitas vezes em serviço na indústria.

A formação de um composto no sistema Fe-Cr com cinética de precipitação lenta foi sugerida em 1907 e em 1927, estabeleceram a existência de uma fase muito frágil no sistema Fe-Cr-Ni e deram o nome de “constituente B”, do termo brittleness (fragilidade) por Bain e Griffiths, citados por PADILHA (2007). Somente em 1936 o nome “fase- σ ” foi designado

para esse composto e, finalmente em 1951, Bergmann e Shoemaker, citados por RAMÍREZ-LONDOÑO (1997), estudaram a fase- σ em detalhes reportando sua estrutura cristalográfica no sistema Fe-Cr.

A fase- σ é um composto presente em diversos sistemas binários, e é formada por dois elementos de transição da tabela periódica, denominados comumente de A e B. Tipicamente, A é pobre em elétrons da camada eletrônica “*d*” e tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), de uma forma geral maior raio atômico que o segundo elemento e preferência por sítios com menor número de coordenação (número total de átomos vizinhos mais próximos ou em contato que cada átomo possui dentro de determinada estrutura cristalina); por sua vez, o elemento B é rico em elétrons “*d*”, tem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) ou hexagonal compacta (HC). A Figura 2.10 mostra os elementos A e B dispostos numa estrutura cristalográfica complexa denominada Fases de Frank-Kasper, a qual se caracteriza por ser tetragonal de corpo centrado (TCC) com trinta átomos por célula unitária e composta por interstícios tetraédricos com estequiometria de A_2B . Essa estrutura cristalina está presente também de forma similar nas fases intermetálicas chi (χ), mu (μ) e Laves (η). Nos sistemas binários, nem todos os sítios da fase- σ são ocupados e a estequiometria não é fixa e depende do sistema, decorrentes, dentre outros fatores, da razão atômica A/B, que mesmo que centrada em 1,05, varia entre 0,96 e 1,11 (JOURBERT 2008).

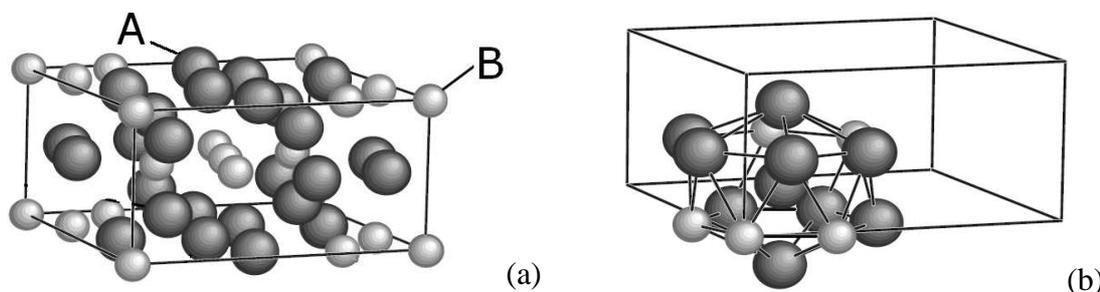


Figura 2.10. (a) Estrutura cristalina da fase- σ na composição ordenada. Nas ligas Fe-Cr, “A” corresponde ao cromo e “B” ao ferro.; (b) Representação esquemática de um dos sítios tetraédricos presentes. (JOURBERT 2008).

Dentre os vários sistemas que formam a fase- σ , para esse trabalho somente interessa conhecer o sistema Fe-Cr, cuja importância advém dos aços inoxidáveis. No sistema Fe-Cr, a faixa de composição de cromo (constituente A) na fase- σ varia entre 45 e 50% em peso (FOLKHARD 1988).

Tabela 2.4: Estrutura cristalina e composição da fase sigma (PADILHA 2007).

Fase	Célula Unitária	Átomos por célula	Parâmetros de rede (nm)	Composição
<i>Sigma</i>	tcc	30	a = 0,87 - 0,92 c = 0,45554 - 0,48	(Fe,Ni) _x (Cr,Mo) _y

2.4.2 Precipitação da fase- σ em condições de equilíbrio nos sistemas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni

O estudo da formação da fase- σ partindo de diagramas de equilíbrio, apesar de útil, geralmente é limitado pelo tempo necessário para o equilíbrio e pela composição das ligas comerciais existentes, que não permitem sua formação diretamente (FOLKHARD 1988).

No diagrama de equilíbrio Fe-Cr da Figura 2.11 verifica-se que a solidificação se inicia com a formação da ferrita- δ , que é uma fase CCC. Por ter efeito ferritizante, o Cr reduz o campo de existência da austenita (γ), estabilizando a ferrita para teores superiores a 13% de cromo. Em temperaturas inferiores a 850 °C atinge-se o ponto de formação da fase- σ no diagrama de equilíbrio, em ligas contendo 20 – 70% de Cr quando expostas a temperaturas entre 500 e 850°C. Com altos teores de cromo, a fase- σ começa se a precipitar a partir da ferrita- δ a aproximadamente 820°C (PADILHA 1994).

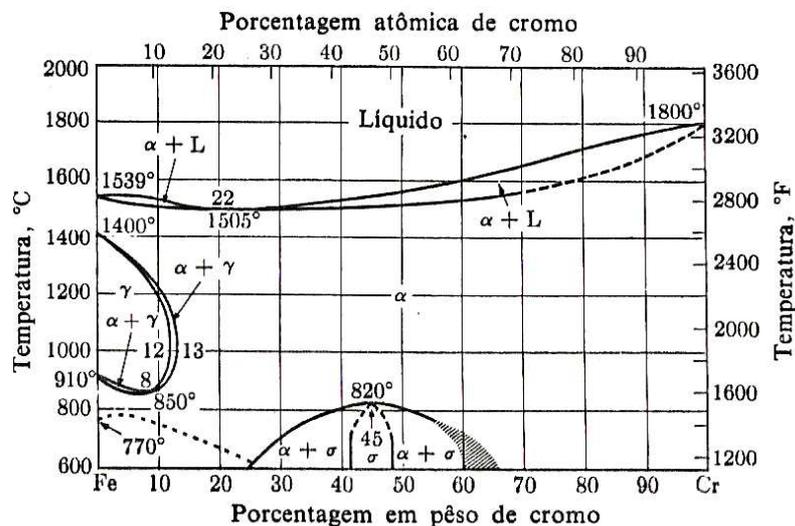


Figura 2.11: Diagrama de fases ferro-cromo (ASM HANDBOOK 2002).

A formação da fase sigma nos aços inoxidáveis austeníticos, por possuírem níquel em sua composição, podem ser melhor descritos pelo o sistema ternário Fe-Cr-Ni do que pelo diagrama Fe-Cr. Analisando o diagrama Fe-Cr-Ni da Figura 2.12, observa-se que basicamente quatro fases sólidas são formadas neste sistema. Três são soluções sólidas: austenita (γ), de estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CCC); ferrita (α ou δ), cúbica de corpo centrado

e α' (que não aparece nesse diagrama), também cúbica de corpo centrado, porém rica em cromo. A quarta fase sólida é a fase- σ , presente com teores de cromo cada vez crescentes, mas deixa de existir com teores crescentes de Ni. Os diagramas binários Fe-Ni e Cr-Ni não formam fase- σ .

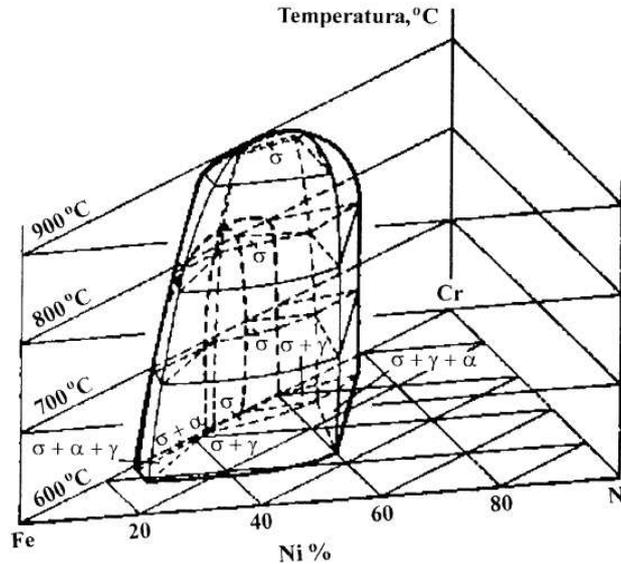


Figura 2.12: Diagrama Fe-Cr-Ni evidenciando a faixa de temperatura e composições que formam a fase sigma. (PADILHA 2002)

A formação da fase- σ , até aqui restrita nas lentas condições de equilíbrio, nem sempre reproduz as condições industriais. A presença de fases e outros fatores atuam na cinética de sua formação, e a descrição da precipitação da fase- σ é melhor realizada através de diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT), abordada na seção 2.5.

2.4.3 Influência dos principais elementos típicos na precipitação da fase- σ

Molibdênio

O molibdênio (Mo) é um elemento ferritizante e em aços inoxidáveis austeníticos, é um potencial formador da fase δ e também de inúmeras fases intermetálicas. A mais importante é a fase Laves (Fe_2Mo) e a fase chi (χ), esta última presente em teores elevados de Mo, geralmente acima de 3 a 4% (FOLKHARD 1988).

O diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Mo presente na Figura 2.13 evidencia que o molibdênio desloca a faixa de formação da fase- σ para teores mais baixos de cromo, além de formar uma fase rica em Mo denominada fase chi (χ) (FOLKHARD 1988).

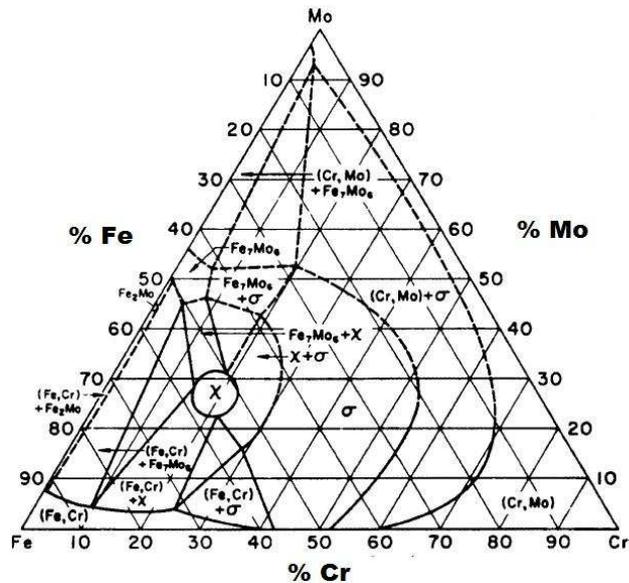


Figura 2.13: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Mo seccionado na isoterma de 650 °C. Na figura (Fe,Cr) é uma solução sólida e a fase Fe_7Mo_6 corresponde à fase μ . (PADILHA 2002)

Nitrogênio

O nitrogênio (N) é um forte austenitizante e por isso reduz a tendência de formação da fase- σ . Quando solubilizado intersticialmente na matriz, o N melhora as propriedades mecânicas da liga sem prejudicar a sua ductilidade (EISINGER et al. 2003).

Silício

FOLKHARD (1988) afirma que o silício (Si) desloca a faixa de formação de fase- σ para teores reduzidos de cromo. O Si também tem por efeito expandir a faixa de temperaturas de precipitação da fase- σ .

Manganês

O manganês (Mn) é um fraco austenitizante, comparado com o níquel, e dessa forma, pode substituí-lo parcialmente. Como benefício, o Mn aumenta a solubilidade do nitrogênio na austenítico. FOLKHARD (1988) afirma que o Mn retarda a formação da fase sigma tal qual o níquel, mas de forma menos expressiva.

Nióbio

Quando adicionado ao aço, o nióbio forma carbonetos, nitretos e uma fase Laves de composição Fe_2Nb . Contudo, a influência do Nb na formação da fase- σ ainda não é bem

esclarecida, mas acredita-se que seu efeito seja similar ao molibdênio, mas com menor significância (FOLKHARD 1988).

Titânio e vanádio

O titânio (Ti) e o vanádio (V), elementos ferritizantes, possuem afinidade com o carbono. O Ti tem efeito similar ao do Nb e do Mo e promove a formação da fase- σ elevando a faixa de precipitação para temperaturas maiores (FOLKHARD 1988). De forma semelhante, ocorre para o V, mas seu efeito carece de estudos mais conclusivos.

2.5 Cinética de precipitação da fase- σ : diagramas de transformação (TTT)

A precipitação da fase- σ nos aços inoxidáveis é uma transformação de fase no estado sólido e como tal, sua cinética depende basicamente da difusão atômica substitucional dos elementos formadores dessa fase (Cr, Fe e Mo). Basicamente, na difusão substitucional, os átomos se valem de uma lacuna (vacância), que os permite movimentar (PHILLIPS 2006).

2.5.1 Nucleação

Define-se nucleação como a formação dos primeiros grupos de átomos de uma determinada fase na microestrutura. É a primeira etapa da transformação do estado sólido. Dependente da redução da energia livre de Gibbs do sistema, a nucleação da fase- σ nos materiais caracteriza-se por ser predominantemente heterogênea e depende da difusão atômica descrita acima. Defeitos como contornos de grão, falhas de empilhamento e discordâncias são locais energeticamente favoráveis para a nucleação por serem caminhos preferenciais para a difusão (PHILLIPS 2006).

2.5.2 Crescimento

Depois de nucleados, os precipitados começam a crescer. De forma similar ao processo de nucleação, a taxa de crescimento depende da taxa de difusão. Porém, existe um efeito adicional do superresfriamento aplicado ao material partindo da temperatura de equilíbrio. Quanto maior o superresfriamento, maior a taxa de crescimento das partículas.

O crescimento das partículas numa fase também pode assumir uma direção preferencial, governada pelo tipo de interfaces entre os precipitados e as fases vizinhas. De uma forma geral, o crescimento é favorecido na direção das interfaces incoerentes em detrimento das semi-coerentes com a matriz. O crescimento também depende da concentração

dos elementos necessários à sua formação na matriz adjacente, o que determina a quantidade e tamanho da fase- σ precipitada no material. (PHILLIPS 2006).

2.5.3 Coalescimento dos precipitados.

O coalescimento de uma nova fase na microestrutura ocorre baseado na premissa que um sistema é sempre instável se a energia interfacial do sistema pode ser reduzido, atingindo um valor menor. Assim, os precipitados menores podem se unir em maiores reduzindo a área superficial dos mesmos e conseqüentemente a energia livre do sistema. Para isso ocorrer, o tempo e a temperaturas são excedidas na etapa de crescimento.

2.5.4 Diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT)

A combinação de nucleação e crescimento é o que determina as condições da precipitação de uma fase formada no material nas condições industriais. Por sua vez, o coalescimento acontece somente quando as condições de equilíbrio são alcançadas. Através de um gráfico plotando porcentagem volumétrica da nova fase formada em função do tempo ou temperatura pode-se observar quanta fração é transformada (ver Figura 2.14) (PHILLIPS 2006).

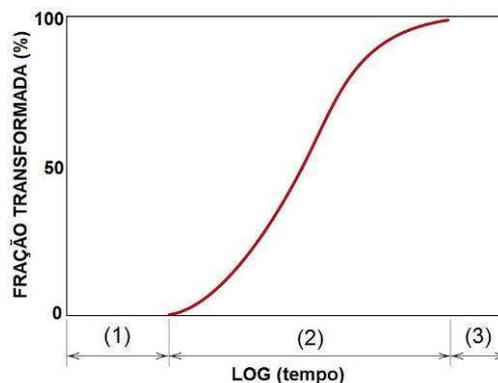


Figura 2.14: Porcentagem de uma fase no estado sólido transformada em função do tempo. (1) Nucleação; (2) Crescimento e (3) Coalescimento. Adaptado de (CALLISTER 2006).

De visualização mais prática e originado dos gráficos da Figura 2.14 aplicado a várias temperaturas, são as chamadas “curvas-C” e referidas como diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT), ou tempo-temperatura-precipitação (TTP) ou também de transformação isotérmica (IT) (FOLKHARD 1988). Os diagramas TTT são obtidos através da permanência do material a uma temperatura alta o suficiente para ocorrer homogeneização completa na sua microestrutura e resfriamento rápido subsequente em algum meio a uma dada temperatura,

onde fica por um determinado tempo. A esta segunda etapa, dá-se o nome de envelhecimento. O envelhecimento é, via de regra, a representação do que ocorre com microestrutura de um material quando presente em um equipamento que opera a temperaturas de operação acima da ambiente. A precipitação da fase sigma, bem como de outras fases intermetálicas e carbonetos, tende a ocorrer na etapa de envelhecimento. Quando realizado de forma controlada, em condições de tempo e temperatura diferentes, pode-se montar um diagrama TTT esquematizado da Figura 2.15. A porcentagem da fase formada é estimada ou calculada geralmente via análise microestrutural e associada com a análise de imagens ou outro método quantitativo ou semi-quantitativo. O diagrama TTT é o “mapa” que tem utilidade na necessidade de se determinar o quanto de fase se formará em uma dada combinação de temperatura e tempo. A taxa de transformação crítica, ou tempo mínimo de transformação, é encontrada no nariz (cotovelo) da curva.

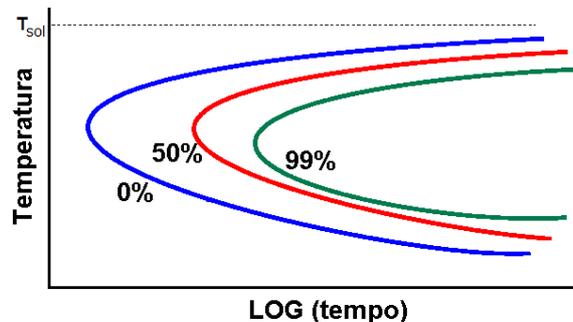


Figura 2.15: Diagrama TTT genérico, evidenciando as curvas de início (0 % ou 1 %), metade (50%) e reação completa (99%). O eixo da temperatura está em unidade arbitrária. Adaptado de CALLISTER (2006).

2.5.5 Precipitação da fase- σ nos aços inoxidáveis austeníticos

Quando se aborda a formação da fase- σ em aços inoxidáveis comerciais, evidencia-se a interação conjunta dos vários elementos de liga e das segregações e microsegregações na microestrutura do material. O enriquecimento local de cromo e formação de ferrita- δ em condições de aquecimento, resfriamento e/ou solidificação são os principais fenômenos que favorecem a precipitação da fase- σ nos aços inoxidáveis austeníticos. Outros fatores de grande importância são a precipitação de outras fases intermetálicas, que, conforme o caso pode favorecer ou não a formação da fase- σ .

A literatura reporta que a precipitação da fase- σ tem cinética muito lenta em aços inoxidáveis com estrutura totalmente austenítica. A formação de precipitados pode levar

centenas ou milhares de horas (LAI 1983) (FOLKHARD 1988). Discute-se que há três razões para isso (PADILHA 2002):

(i) O carbono e o nitrogênio são insolúveis na fase- σ e, como consequência, a fase- σ é precipitada via de regra depois da precipitação de carbonetos e/ou nitretos;

(ii) A fase- σ possui uma estrutura cristalina complexa (a célula unitária da fase- σ possui 30 átomos) e via de regra requer formação mais lenta;

(iii) Por ser formada por elementos que formam soluções sólidas substitucionais no aço (menores coeficientes de difusão), requer longos tempos de difusão.

STRUTT (1999) estudou a precipitação da fase- σ no aço inoxidável UNS S34700 (AISI 347) estabilizado com nióbio. O material, que inicialmente possuía uma microestrutura 100% austenítica, precipitou fase- σ quando o material for mantido a 760 °C por 200 horas. A Figura 2.16 mostra do gráfico TTT do aço AISI 347. Analisando metalograficamente, observa-se que depois de 8000 horas a 760 °C, a morfologia da fase- σ aparece coalescida em forma de plaquetas (ver Figura 2.17) com uma porcentagem volumétrica estimada em mais de 10%.

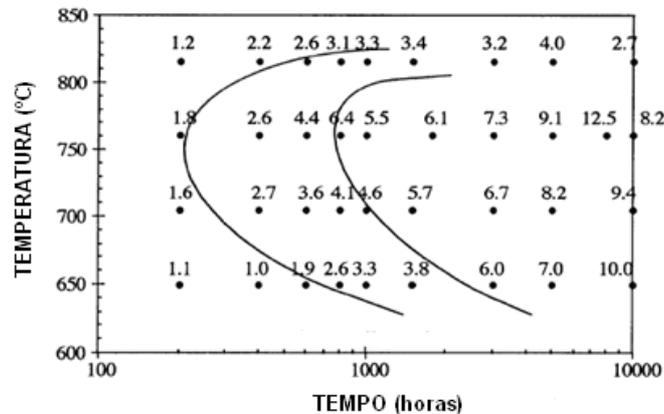


Figura 2.16: Curvas TTT (ou TTP) para a formação da fase- σ numa chapa do aço UNS S34700. Os números no gráfico referem-se ao percentual volumétrico de fase- σ , determinado metalograficamente. (STRUTT 1999).

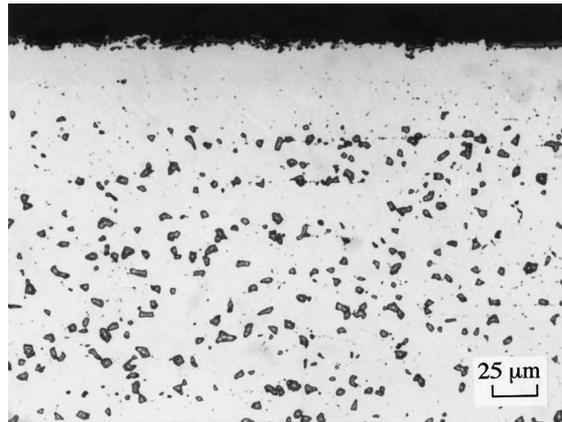


Figura 2.17: Micrografia da chapa do material da figura anterior mostrando fase- σ coalescida (plaquetas escuras) e uma região livre de precipitados na superfície. O material foi envelhecido a 760 °C por 8000 horas. (STRUTT, 1999)

A formação da fase- σ num aço AISI 310 foi estudada por TAVARES et al. (2008). Os autores não apresentaram diagrama TTT, mas observaram precipitação da fase- σ nos contornos de grão em 210 horas à temperatura de 600 a 700 °C. Em temperaturas maiores (750 – 800 °C) ocorre um crescimento das partículas precipitadas.

LAI (1983) apresentou um diagrama TTT do aço inoxidável AISI 316 onde uniu a precipitação da fase- σ , dos carbonetos $M_{23}C_6$, da fase chi (χ) e da fase Laves (η) na Figura 2.18. Esse diagrama permite fazer um comparativo da cinética de formação dessas fases no aço. Por exemplo, observa-se que os carbonetos se formam antes que qualquer outra fase. A fase chi (χ) se forma em temperaturas maiores que fase Laves (η) enquanto a fase- σ se forma em tempos superiores a 1000 horas. Esse mesmo diagrama é usado por padrão por FOLKHARD (1988) e PADILHA (2002) para citar a cinética de precipitação de intermetálicos no aço AISI 316 .

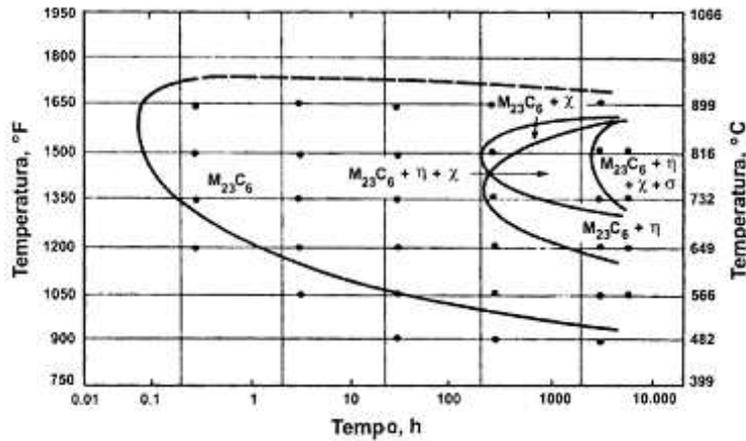


Figura 2.18: Diagrama TTT do aço AISI 316 homogeneizado a 1,5 h a 1260 °C e temperado a água antes do envelhecimento. As regiões de estabilidade das várias fases precipitadas estão representadas pelas curvas “C”. η = fase Laves (LAI 1983).

POWELL (1988), plotou um gráfico TTT de fases intermetálicas em um aço com composição típica 20%Cr/25%Ni estabilizado com nióbio (Nb) (ver Figura 2.19). As principais fases formadas nesse aço foram a fase G ($\text{Ni}_6\text{Nb}_6\text{Si}_7$) e carbonetos e nitretos de Nb e fase- σ . A fase- σ formada no contorno de grão precipitou em tempos maiores que 100 horas. Em tempos mais longos (10000 horas), fase- σ foi detectada também no interior do grão.

PLAUT et al. (2007), em seus trabalhos, detectaram a presença de fase- σ em amostras de AISI 316LN submetidas à fluência por 85000 horas com carregamento de 150 MPa a 550 °C. A fase- σ foi observada nos contornos de grão, notadamente nos pontos triplos (ver Figura 2.20). O início da precipitação foi em aproximadamente 80 horas.

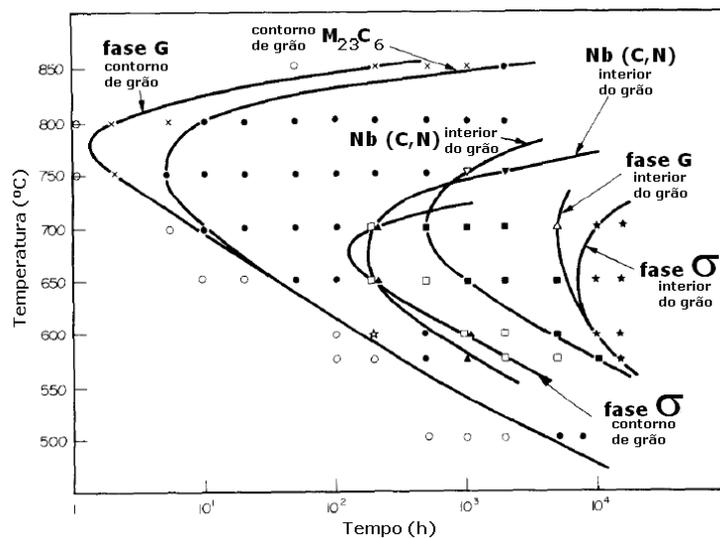


Figura 2.19: Diagrama TTT do aço inoxidável de composição aproximada 20%Cr, 25% Ni e 0,7% Nb. (POWELL 1988).

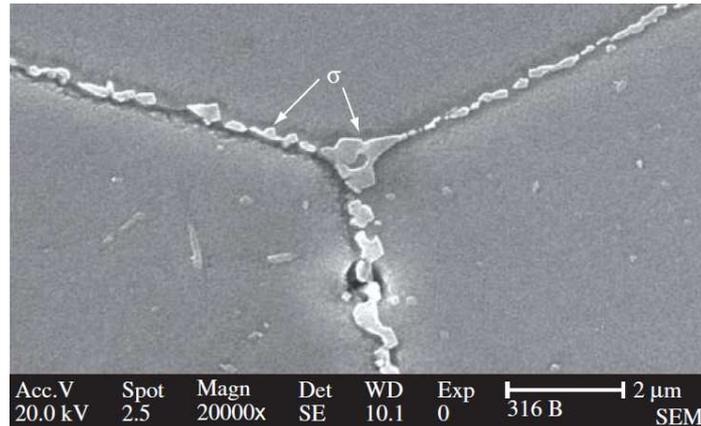


Figura 2.20: Detecção da fase- σ nos contornos e nos pontos triplos dos grãos. Aço UNS S31653 (AISI 316LN). Envelhecimento de 85000 horas a 550 °C. Ataque V2A-Beize. (PLAUT et al. 2007).

FOLKHARD (1988) reporta que a difusão do cromo é a que determina a menor temperatura limite de precipitação da fase- σ . Também por causa do alto potencial difusional do cromo, a precipitação da fase- σ é mais rápida na ferrita do que na austenita. O efeito do carbono, por formar carbonetos no aço, “rouba” Cr da matriz e pode retardar a formação da fase- σ . Mas se esse carbono for retido através da adição de elementos estabilizantes como o nióbio e o titânio, seu efeito pode ser insignificante.

Focando mais nos aços inoxidáveis austeníticos com adições substanciais de molibdênio (como o AISI 316 e o AISI 317, dentre outros) a literatura não aponta estudos conclusivos sobre o efeito conjunto dos elementos e das outras fases intermetálicas na formação da fase- σ . PLAUT et al. (2007) e VILLANUEVA et al. (2006) abordaram o fenômeno da precipitação da fase- σ no aço AISI 316L, com certa quantidade de ferrita- δ , sendo que foi elaborada uma seqüência de precipitação. A ferrita- δ apareceu de forma alongada e geralmente paralela à direção de laminação, como mostra a Figura 2.21. Quando o material alcança temperaturas superiores a 550 °C ocorre a formação da fase- σ num mecanismo diferente do apresentado em microestruturas totalmente austeníticas. Toda a ferrita- δ se decompõe através de uma reação eutetóide (ferrita- δ = fase- σ + γ secundária) (ver Figuras 2.22 e 2.23) e não por uma precipitação contínua, como mostrado anteriormente. Isso ocorre porque a ferrita- δ é rica em elementos facilitadores da formação da fase- σ como Cr, Mo e Si, e também que a composição química da fase- σ formada a partir da ferrita é mais rica nesses elementos do que formada a partir da γ nos contornos de grão (ver Figura 2.20) (VILLANUEVA et al. 2006).

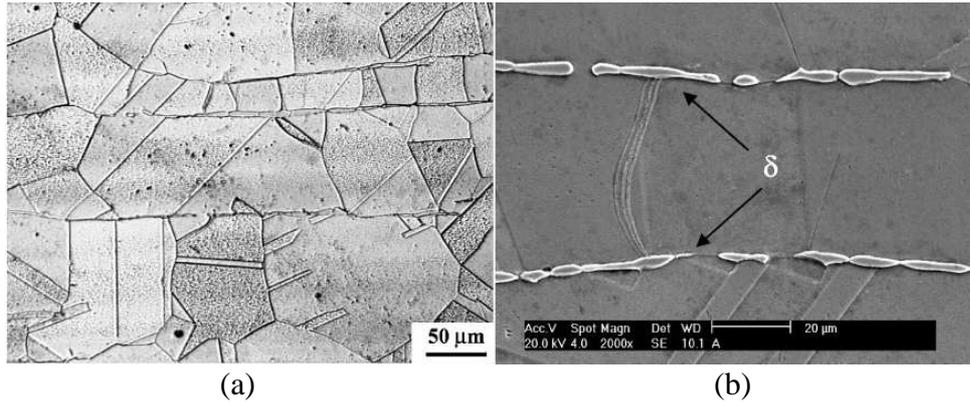


Figura 2.21: Micrografias do aço AISI 316L solubilizado a água antes da precipitação da fase- σ . Evidencia-se a presença de ferrita- δ numa matriz austenítica. Em (a), imagem obtida via microscopia ótica com ataque V2A-Beize. Em (b), imagem obtida por MEV com ataque de água régia. (VILLANUEVA et al. 2006).

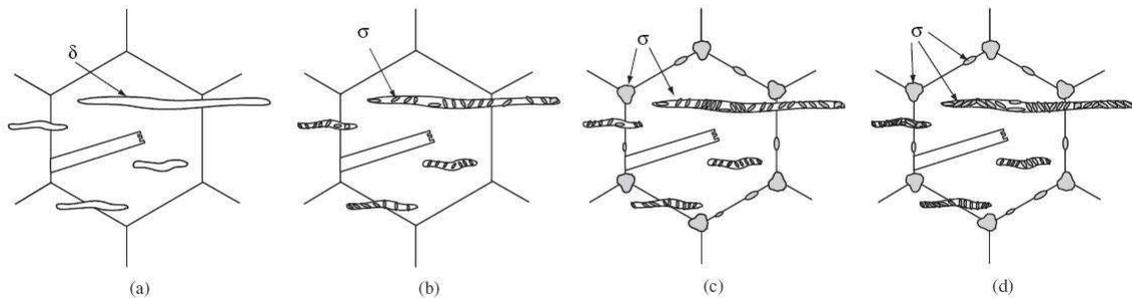


Figura 2.22: Representação esquemática da precipitação da fase- σ num aço inoxidável austenítico contendo ferrita- δ . A seqüência indicada pelas letras refere-se a tempos crescentes. A temperatura, não representada, está na faixa da formação da fase- σ . (PLAUT et al. 2007).

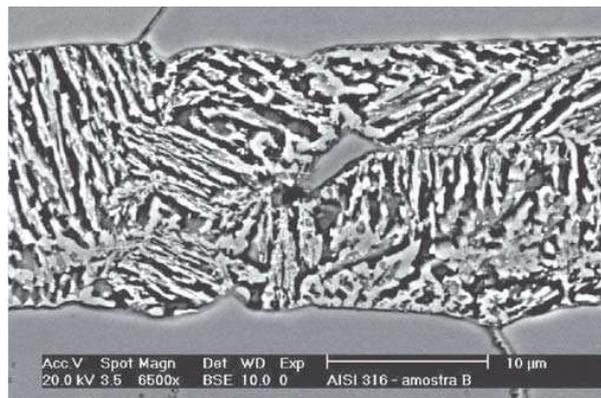


Figura 2.23: Precipitação da fase- σ dentro da ferrita numa amostra de ensaio de fluência do aço 316LN submetida a 150 MPa a temperatura de 550°C por 85000 horas. Ataque V2A Beize. Comparar com o esquema da figura anterior. Microscopia eletrônica de varredura (VILLANUEVA et al. 2006).

Estudos em soldas do aço AISI 308L com teor de ferrita de 8%, mostraram que a precipitação da fase- σ ocorre em tempos menores do que 0,3 horas (20 minutos) a 800 °C (ver

Figura 2.24). Já partindo da austenita, o tempo é muito superior a 30 horas. Para um aço com 24 a 27% de ferrita- δ (Figura 2.24, gráfico da direita), a formação da fase sigma ocorre em menos de 10 minutos, tempo obviamente muito inferior ao da precipitação na matriz austenítica (comparar as Figuras 2.16, 2.17 e 2.18 com a Figura 2.24) (FOLKHARD 1988).

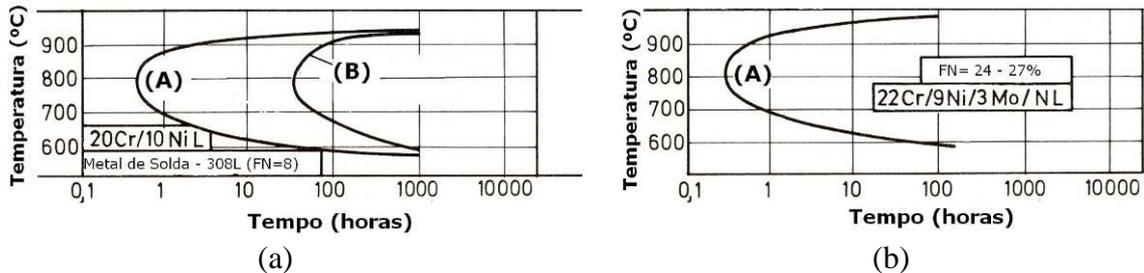


Figura 2.24: Diagramas TTT de precipitação da fase- σ no aço 308L, solubilizado com (a) número de ferrita (FN) igual a 8 e (b) com uma quantidade de ferrita entre 24 a 27%. Nas figuras, (A) é o início da precipitação a partir da ferrita e (B) a partir da austenita. (FOLKHARD 1988).

A precipitação em um aço 316L, que possui molibdênio, pode ser precedida pela formação de fase- χ em temperaturas maiores, carbonetos e fase Laves a temperaturas menores como está mostrado na Figura 2.25. A fase- χ pode se formar antes da fase- σ , que por sua vez é formada em aproximadamente 10 horas (FOLKHARD 1988).

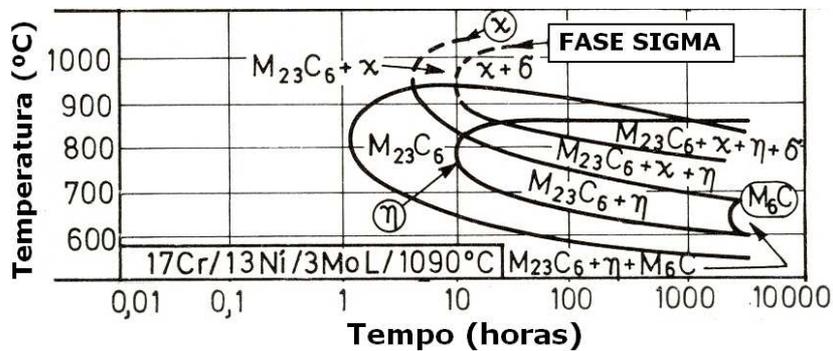


Figura 2.25: Diagrama TTT de precipitação das fases intermetálicas no aço inoxidável austenítico AISI 316L, com 2,7% de Mo (FOLKHARD 1988).

Reporta-se a deformação a frio acelera o início da precipitação da fase- σ particularmente se acontece recristalização durante o recozimento da liga. Um aumento da temperatura de recozimento, pelo contrário, reduz o começo da precipitação da fase- σ a menos que ferrita- δ é formada no tratamento. (PADILHA 2002).

2.6 Precipitação de outras fases intermetálicas nos aços inoxidáveis austeníticos

Através dos estudos da literatura, verifica-se que precipitação de intermetálicos nos aços inoxidáveis se dá de forma complexa e dependente de vários fatores, como composição química, presença de certos elementos, temperatura e outros. Observa-se que outras fases se formam nos aços além da fase- σ , e as mais observadas são a fase- χ , Laves, além dos carbonetos e nitretos.

2.6.1 Fase chi (χ)

A fase chi (χ) tem estrutura cúbica e estequiometria $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ ou $\text{Fe}_{35}\text{Ni}_3\text{Cr}_{13}\text{Ti}_7$. A faixa de precipitação da fase χ é relativamente mais estreita e mais alta que a fase- σ (550 to 900 °C) e depende do teor de Mo do aço. A composição da fase- χ é similar a da fase- σ , mas ao contrário desta, a fase χ pode dissolver o carbono. Devido a essa propriedade, a fase χ foi classificada no passado como um carboneto do tipo M_{18}C (PADILHA 2002). Curvas TTT de formação da fase- χ para os aços AISI 316 e AISI 316L foram apresentadas nas Figuras 2.18 e 2.25.

A fase- χ é observada precipitando principalmente nos contornos de grão, contornos de maclas incoerentes com a matriz, e discordâncias, quando o material é deformado a frio. Devido à habilidade de dissolver carbono e também sua fácil nucleação, a fase- χ se precipita antes da fase- σ em determinadas condições (SONG et al. 1996). A fase χ não é tão estudada do que a fase- σ , apesar de que sua presença também fragilizar o aço inoxidável (PADILHA 2002).

2.6.2 Fase Laves (η)

A fase Laves (η) são formadas basicamente por dois elementos químicos e são caracterizadas por possuírem uma estrutura hexagonal compacta e estequiometria A_2B . A fase Laves mais presentes são Fe_2Mo , Fe_2Nb e Fe_2Ti , ou uma combinação das três fases, por exemplo, $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ti})$ (PADILHA 2002).

A fase Laves são estáveis em temperaturas abaixo de 815 °C sua estabilidade depende do teor de Mo, Nb e Ti. PADILHA (2002) afirma que um excesso de apenas 0,07% em peso de Nb elemento em relação a estequiometria necessária para formar os carbonetos de nióbio pode formar Fe_2Nb em recozimentos longos. Curvas TTT da fase Laves para os aços AISI 316 e AISI 316L foram apresentadas nas Figuras 2.18 e 2.25.

2.6.3 Carbonetos

Nos aços inoxidáveis austeníticos, o carbono tem pouca solubilidade na austenita e como consequência, em condições adequadas, ocorre a precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, onde M representa Cr, Fe, Mo e Ni ou de carbonetos do tipo MC, onde M representa o Ti, Nb e/ou V. Outros carbonetos que podem se formar com menos frequência, são os M_6C e M_7C_3 . O carboneto mais comum, $M_{23}C_6$ tem estrutura CCC. PADILHA (2002) cita que, para o aço AISI 316, a composição química do carboneto precipitado foi de 63% Cr; 18% Fe; 14% Mo e 5% Ni, que corresponde aproximadamente a $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$.

Os locais mais favoráveis à precipitação de carbonetos são os contornos de grão, seguidos de contornos de macla, e discordâncias. A precipitação dos carbonetos também pode ser favorecida por altas temperaturas de solubilização bem como deformação a frio (FOLKHARD 1988).

Normalmente, os carbonetos se precipitam mais rápido que as fases intermetálicas por causa da alta difusividade intersticial do carbono, sendo fortemente influenciada pelo seu teor na liga. Via de regra, ocorre na faixa de 650 a 750 °C em poucos minutos (ver Figura 2.18). Porém, se houver alguma fase intermetálica já precipitada, ocorre empobrecimento do Cr e Mo na matriz, desfavorecendo a formação dos carbonetos.

A presença do carboneto é normalmente indesejável, pois sua presença é associada com o fenômeno da sensitização e conseqüentemente da corrosão intergranular. Por outro lado, a presença dos carbonetos nos contornos de grão pode dificultar o escorregamento dos grãos aumentando a resistência à fluência.

2.6.4 Nitretos

Os nitretos podem aparecer nos aços inoxidáveis austeníticos de duas formas: (a) nitretos primários do tipo MN (M podendo ser Zr, Ti, Nb e V) formados em aços estabilizados contendo quantidades residuais de nitrogênio (0,1 % em peso); e (b) nitretos secundários do tipo M_2N (M podendo ser Cr, Fe), que precipita nos aços inoxidáveis contendo teores de nitrogênio na ordem de 0,1 to 0,9 % em peso (PADILHA 2002).

Os nitretos MN têm a mesma estrutura cristalina que os carbonetos MC, mas são mais estáveis e normalmente não dissolvem durante a solubilização. Os nitretos podem também dissolver alguns elementos da matriz, como Fe, Cr e Ni. Os nitretos podem se precipitar em contornos de grão, dentro dos grãos e nas discordâncias. O empobrecimento de nitrogênio da

matriz devido à formação dos nitretos pode desestabilizar a austenita, favorecendo a formação de ferrita- δ e precipitação de outras fases intermetálicas, por isso sua presença nos aços inoxidáveis austeníticos é na maioria das vezes prejudicial.

2.7 Efeito da fase- σ nas propriedades mecânicas

Como mencionado anteriormente, a presença da fase- σ é largamente estudada devido ao seu efeito prejudicial na tenacidade e na ductilidade e geralmente intolerância à deformação a temperatura ambiente nas ligas (HAU & SEIJAS 2006). A redução drástica da resistência ao impacto a temperatura ambiente também é evidenciada (FOLKHARD 1988) o que leva a crer que seu efeito fragilizante é mais evidenciado em solicitações na temperatura ambiente (SHARGAY 2002).

2.7.1 Redução das propriedades de tenacidade e ductilidade

A queda da tenacidade, também denominada fragilização, é o principal efeito prejudicial da fase- σ nos aços inoxidáveis austeníticos e pode ser verificada através da queda da energia absorvida nos ensaios de impacto com entalhe a temperatura ambiente (*Charpy V-notch* ou simplesmente, *CVN*). FOLKHARD (1988) avaliou o efeito da composição química de soldas de vários aços inoxidáveis na tenacidade ao impacto. Estas soldas foram submetidas a um envelhecimento por 10 h em diferentes temperaturas. Os resultados indicaram, claramente, a fragilização das soldas quando envelhecidas dentro da faixa crítica de temperatura, sendo que apenas aços com FN=0 não apresentaram fragilização tão acentuada (ver Figuras 2.26, 2.27 e 2.28). De fato, tudo indica que na faixa de temperatura certa, a ferrita- δ se transformou para fase- σ , fragilizando o material. O risco de fratura frágil desses materiais aparece depois de um resfriamento abaixo de 260 °C (SHARGAY 2003).

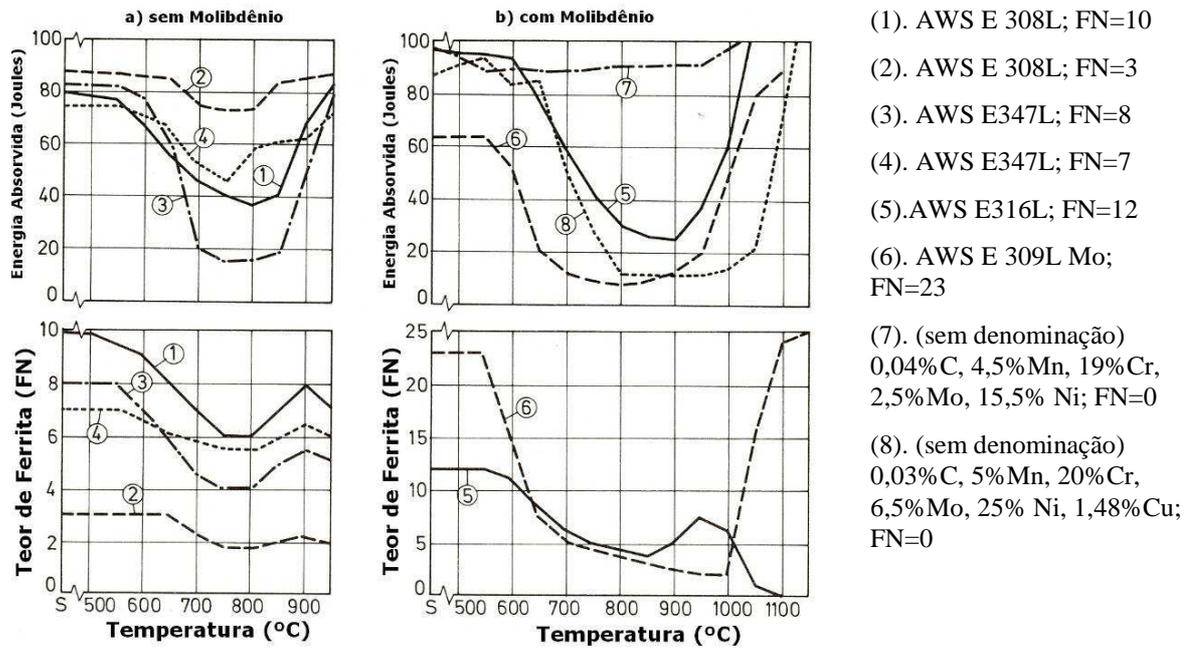


Figura 2.26: Efeito da fragilização e transformação da ferrita- δ em fases intermetálicas em soldas de 08 aços inoxidáveis austeníticos comerciais. Os materiais foram envelhecidos por 10 horas na faixa de temperatura indicada na abscissa dos gráficos. (FOLKHARD 1988).

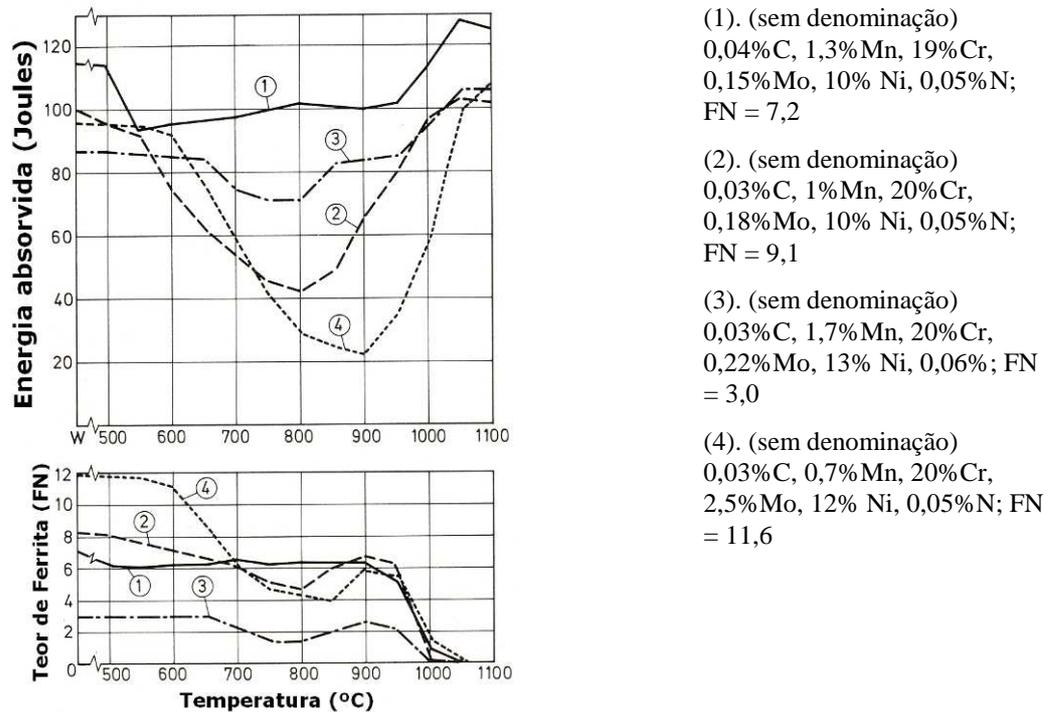
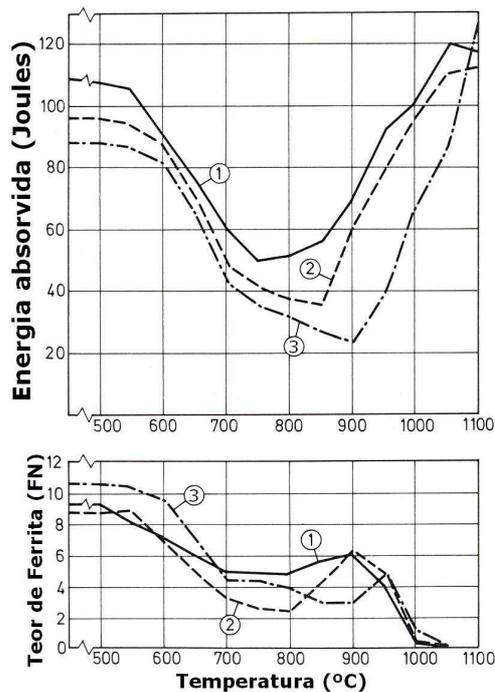


Figura 2.27: Efeito de fragilização e transformação da ferrita δ em fases intermetálicas em soldas de 04 aços inoxidáveis austeníticos comerciais não-estabilizados. Os materiais foram envelhecidos por 10 horas na faixa de temperatura indicada na abscissa dos gráficos. (FOLKHARD 1988).



- (1). AWS E 347; FN = 9,1
- (2). AWS E 347L; FN = 8,6
- (3). AWS E 347L com 2,8% Mo; FN = 10,5

Figura 2.28: Efeito de fragilização e transformação da ferrita- δ em fases intermetálicas em soldas de 03 aços inoxidáveis austeníticos comerciais estabilizados. Os materiais foram envelhecidos por 10 horas na faixa de temperatura indicada na abscissa dos gráficos. (FOLKHARD 1988).

A análise fractográfica de aços inoxidáveis austeníticos fragilizados pela fase- σ mostra uma fratura frágil com dois aspectos diferentes (HAU & SEIJAS 2006): a) dimples de pequeno tamanho referentes à matriz austenítica; b) clivagem, geralmente relacionado à precipitação da fase- σ (ver Figura 2.29).

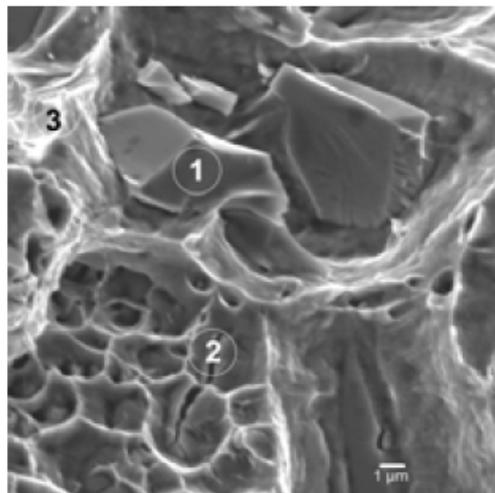


Figura 2.29: Superfície de fratura do aço inoxidável austenítico AISI 304H com 4,4% de fase- σ . Através de análise por EDS pontual, estimou-se que (1) = fase- σ ; (2) = carbonetos de cromo e (3) = matriz austenítica. (HAU & SEIJAS 2006).

O efeito da fase- σ na ductilidade dos aços inoxidáveis austeníticos foi estudado por KINGTON (1991) em chapas de aço AISI 310 solubilizadas a 1100 °C por meia hora depois da laminação e envelhecidas a 700 °C por 2, 4, 6, 8 e 10 horas. O material apresentava 1,3 % de ferrita- δ . Os ensaios mecânicos foram conduzidos na direção longitudinal e transversal ao sentido de laminação. Foi verificada uma queda abrupta da deformação na ruptura com o aumento da fase- σ . (ver Figura 2.30), em ambas as direções de extração do corpo-de-prova. Com base em medições de natureza magnética, verificou-se a formação da fase- σ a partir da ferrita δ , confirmado também via microscopia ótica das amostras (ver Figura 2.31).

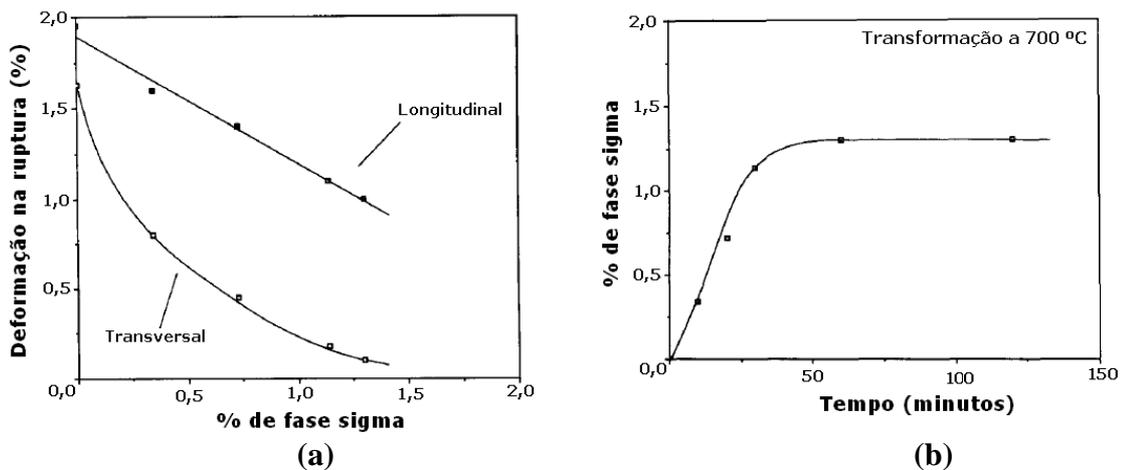


Figura 2.30: (a) Deformação para ruptura versus porcentagem de fase- σ de um aço inoxidável austenítico AISI 310H solubilizado. (b) Cinética de formação da fase- σ obtido via medições magnéticas, assumindo que a ferrita- δ originalmente presente no material se converteu unicamente em fase- σ . (KINGTON 1991)

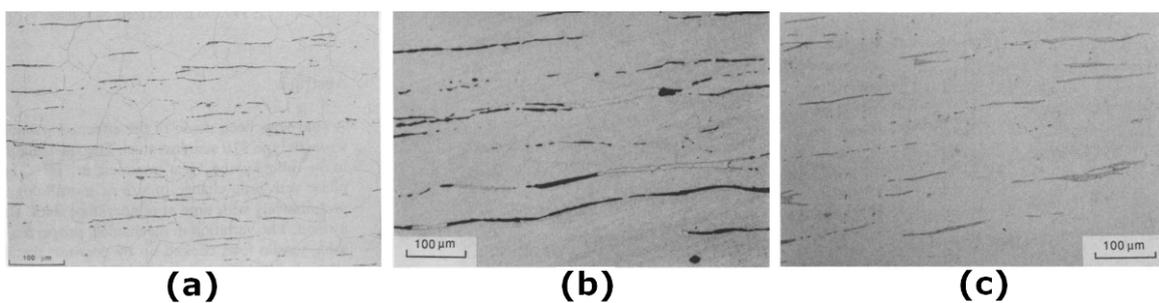


Figura 2.31: Microestruturas do material da figura anterior na condição de: (a) Solubilizado com aproximadamente 1,3 % de ferrita- δ que aparece na figura em forma de veios longitudinais; (b) Amostra parcialmente transformada, com os veios de ferrita- δ escuros e fase- σ claros. (c) Amostra com transformação de 100% de fase- σ (veios claros) (KINGTON 1991).

2.7.2 Contribuição da fase- σ no trincamento

REDDY (2008) estudou o trincamento por fadiga em soldas do aço AISI 316LN (UNS S31653) e registrou que as transformações ocorridas na ferrita- δ no metal de solda eram benéficas por intencionalmente alterarem a propagação da trinca de fadiga e conseqüentemente a vida em fadiga do componente soldado. Foi observado que a quantidade expressiva de interfaces entre a austenita e a ferrita parcialmente alterava a trajetória da trinca de fadiga, causando deflexão no seu caminho (*crack path*) e por isso a grande resistência a sua propagação (Figura 2.32). Também a deflexão da trinca leva a redução do fator de intensidade de tensões na ponta da trinca propiciando diminuição da taxa de propagação.

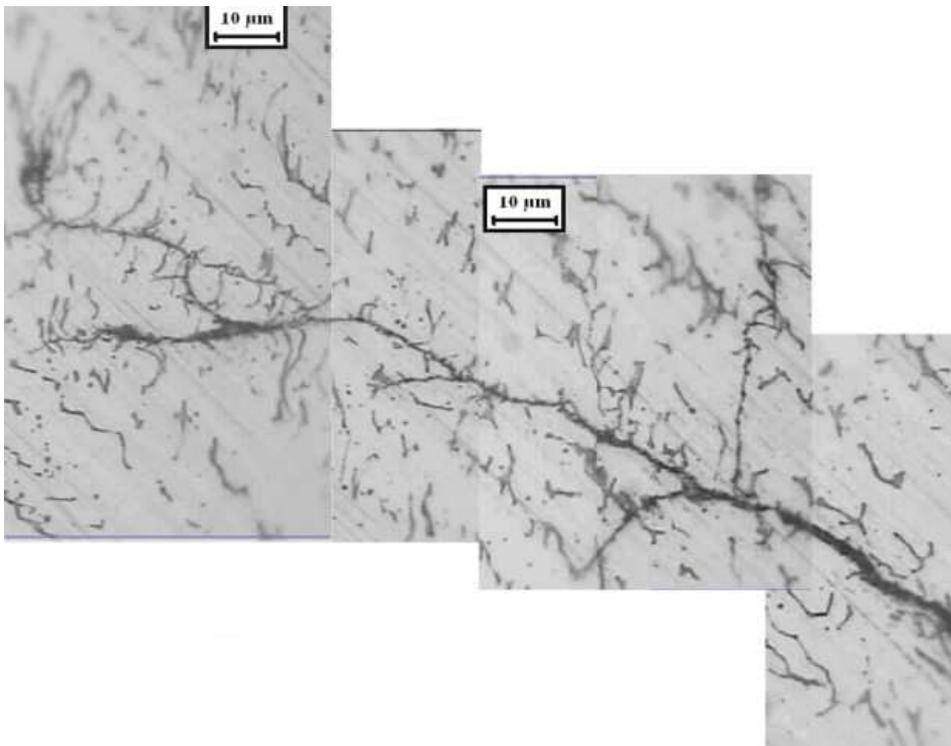


Figura 2.32: Deflexão na trinca por fadiga numa solda de 316LN a 600 °C. Ataque reagente modificado de Murakami (30 g KOH, 30 g $K_3Fe(CN)_6$, 150 ml H_2O) a 80–100 °C. FN = 3,68. (REDDY et al. 2008)

2.8 Efeito da fase- σ na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos

Os elementos de liga devem estar em solução sólida para conferir máxima resistência à corrosão aos aços inoxidáveis austeníticos. Com a precipitação da fase- σ , formam-se regiões adjacentes a esta fase “empobrecidas” destes elementos (fundamentalmente, cromo e molibdênio), produzindo o que se pode chamar de áreas anódicas (FOLKHARD 1988). A corrosão nestas áreas anódicas se dá de uma forma localizada, isto é, através da formação de

pites de corrosão, adjacentes aos precipitados de fase- σ (ver Figura 2.33). Os pites crescem em direção à fase austenítica, fato esse já conhecido em aços contendo ferrita- δ , como mostra a Figura 2.34 (CUI 2007). Em aços austeníticos com microestrutura bifásica, a austenita sofre ataque preferencial.

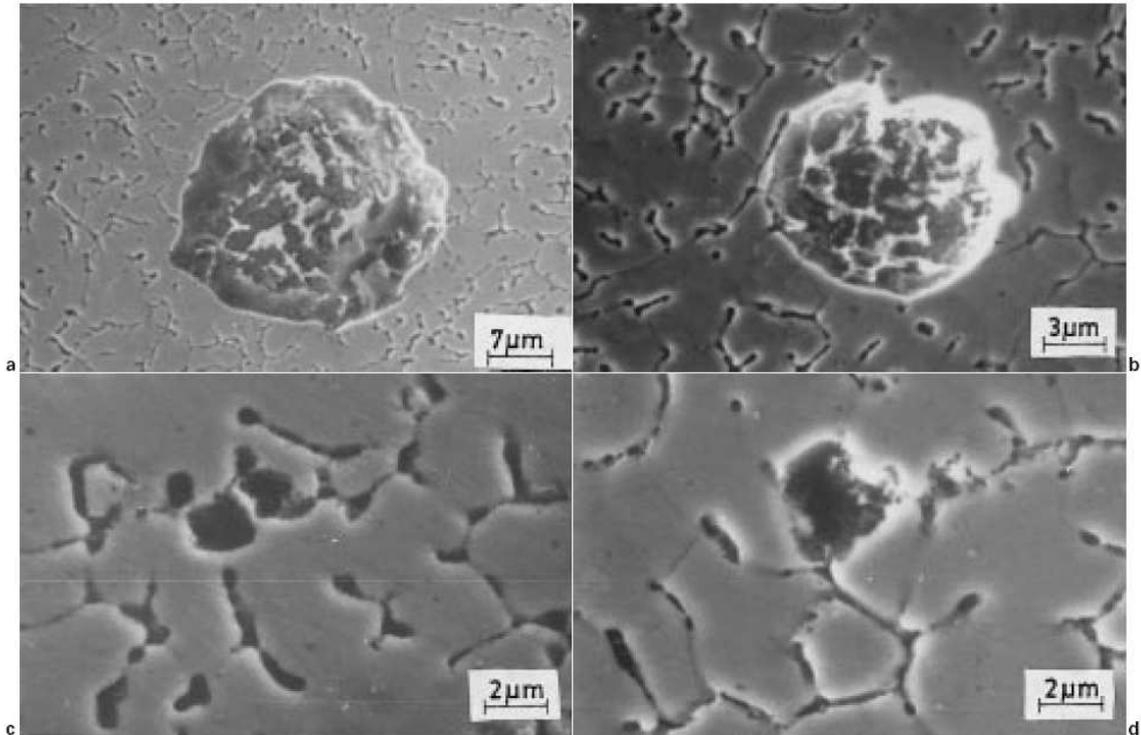


Figura 2.33: Micrografias mostrando em (a) e (b) pites (c) e (d) locais de iniciação de pites em locais adjacentes à precipitação de fase- σ a partir da ferrita δ . Amostras de AISI 316 soldado e envelhecido a 850 e 750 °C. Microscopia eletrônica de varredura. (MUDALI & DAYAL 2000).

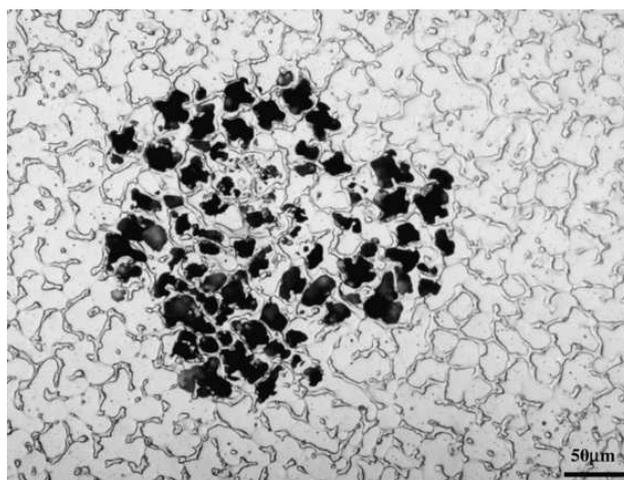


Figura 2.34: Pites iniciados na austenita numa amostra de aço 316H, numa solução de 6% FeCl_3 a 75 °C. FN = 4,5. (CUI 2007).

Com a formação da fase- σ , a partir da ferrita- δ , forma-se também austenita secundária, com teor menor de Cr e Mo que a austenita original. Essa austenita secundária empobrecida desses elementos também é susceptível à corrosão.

Considerando a grande quantidade de testes e parâmetros empregados na avaliação da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos, existe um teste que se destaca porque pode ser relacionado com a precipitação de fases intermetálicas. De fato, o teste para a determinação do potencial crítico de pite ou potencial de quebra da passividade (E_{pp}) pode ser empregado para tal fim. Esse parâmetro mede o potencial a partir do qual ocorre a nucleação e propagação estável de pites de corrosão. É caracterizado pelo aumento abrupto da densidade de corrente de corrosão anódica; quanto maior (mais nobre) o valor deste potencial, menor a suscetibilidade à corrosão por pites do material. A ação da fase- σ e de outras fases intermetálicas pode ser observada através do trabalho de MUDALI & DAYAL (2000) apresentados na Figura 2.35. De uma forma geral, a precipitação da fase- σ causa uma redução do E_{pp} , fato esse auxiliado com avaliações metalográficas e por análise química através de Energia Dispersiva no MEV.

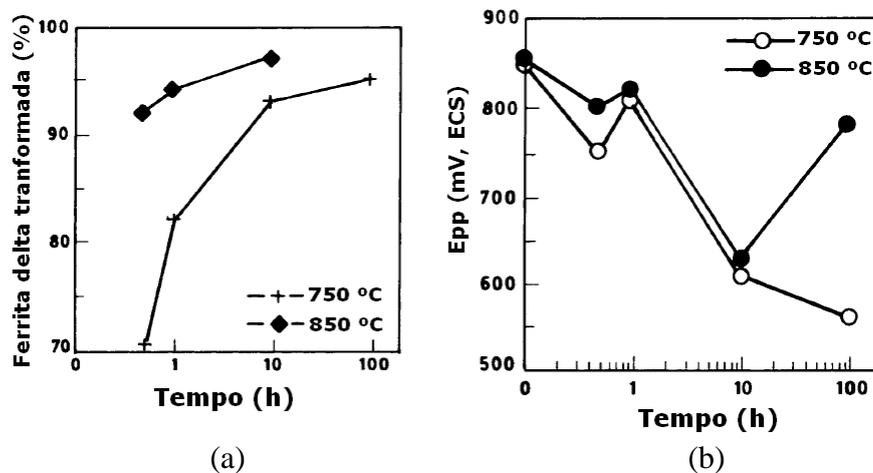


Figura 2.35: (a) Porcentagem de ferrita- δ transformada vs. tempo de envelhecimento a 750 e 850 °C. (b) Potencial crítico para a formação de pites (E_{pp}) medida em relação a semicélula de calomelano saturado vs. tempo de envelhecimento. Amostras da Figura 2.33 (MUDALI & DAYAL 2000).

Por fim, os aços inoxidáveis fundidos, devido a sua baixa taxa de resfriamento, podem precipitar fase- σ durante a solidificação da liga. A precipitação ocorre facilitada pelo fenômeno de segregação, muito comum no processo de fundição, pode ser observada em “bandas” ou em regiões específicas no componente fundido (ver Figura 2.36). As “bandas” de fase- σ precipitada podem se interligar e assim, criar caminhos preferenciais para a propagação

de trincas de corrosão sob tensão. Se existentes na superfície a formação de pites de corrosão é favorecida (AHLUWALIA 2007).

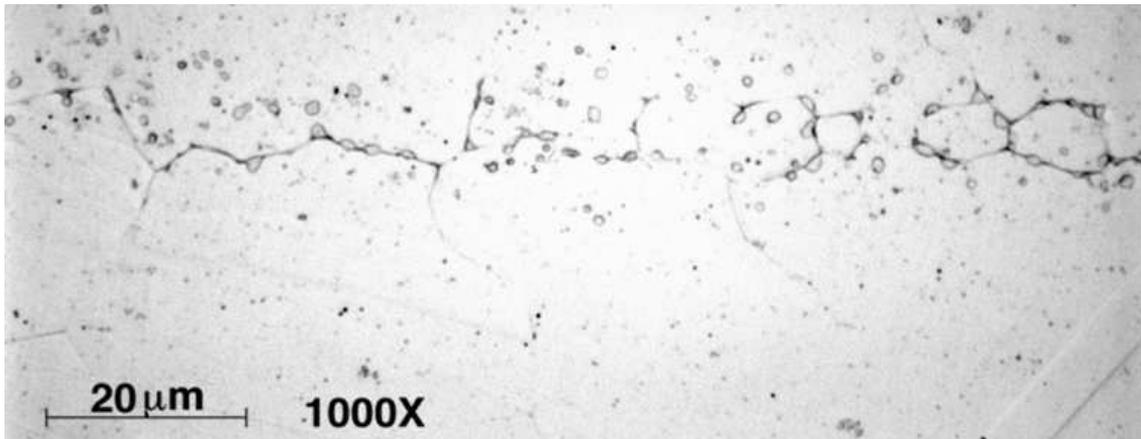


Figura 2.36: Micrografia do aço UNS N08637 mostrando a formação de banda de precipitação de fase- σ formada no resfriamento do material a partir da solidificação. Notar a ausência de ferrita- δ nessa liga (AHLUWALIA 2007).

3 DISCUSSÃO

3.1 A cinética de precipitação da fase- σ no aço AISI 317

A inexistência de uma curva que detalhe as condições de precipitação da fase- σ nos aços AISI 317, 317L e 317LN torna necessária a análise do comportamento de outros materiais similares, como o AISI 316, por exemplo. Independente disso, verifica-se que a cinética de formação da fase- σ depende da microestrutura inicial do material que, por sua vez, depende do modo de solidificação da liga (SONG et al. 1996). Para o aço AISI 317, o valor de Cr_{eq} e Ni_{eq} (Tabela 3.1) indica que o modo de solidificação do material varia muito, desde a formação da austenita primária até ferrita primária com transformação parcial para austenita no estado sólido. Predominantemente se observa a formação do modo (II), ou seja, formação de dendritas de austenita, e formação de ferrita no espaço interdendrítico (comparar a Figura 2.8 com a Figura 2.4).

Tabela 3.1. Cálculos de Cr_{eq} e Ni_{eq} nas composições mínima e máxima do aço AISI 317 através da forma Schaeffler-De Long. O modo de solidificação numerado é descrito na seção 2.2.2.

UNS class.	Grade		Cr eq	Ni eq	Cr eq / Ni eq	Modo de Solidificação
UNS S31700	TP 317	Min	22,2	11	2,0	(IV)
		Max	32,6	21	1,6	(II) - (III)
UNS S31703	TP 317L	Min	22,2	11	2,0	(IV)
		Max	32,6	19,9	1,6	(II) - (III)
UNS S31753	TP 317LN	Min	22,2	14	1,6	(II) - (III)
		Max	32,6	24,4	1,3	(I)

Obter dados quantificados da formação da fase- σ no aço AISI 317 não é possível devido a inexistência de gráficos e diagramas com a informação direta. Porém, sabendo da existência de ferrita- δ no aço 317, pode-se inferir nos diagramas das Figuras 2.24 e 2.25, que a formação da fase- σ pode ocorrer tempos menores que uma hora e esse tempo é menor quanto maior o teor de ferrita δ na liga. Para o aço 316L (Figura 2.25) a fase- σ foi detectada em aproximadamente 10 horas. Para microestruturas totalmente austeníticas, observa-se na figura 2.18 que a fase- σ se forma em tempos substancialmente maiores.

NAGE et al. (2004) estudaram o efeito do tratamento térmico na corrosão por pites e CST do aço inoxidável austenítico AISI 316L com 0,1% de N soldado com eletrodo de AISI 317L. Verificaram que a presença de nitrogênio reduz o teor de ferrita- δ nas soldas, verificado qualitativamente com microscopia ótica (ver Figura 3.1) e quantitativamente com ferritoscópio. A adição de N também modificou o modo de solidificação em soldas de aço AISI 317L: de ferrita primária (III) se torna austenita primária (II). O teor de ferrita- δ na solda foi reduzido de 7,8 para 2,0 com a adição de 0,1% de nitrogênio.

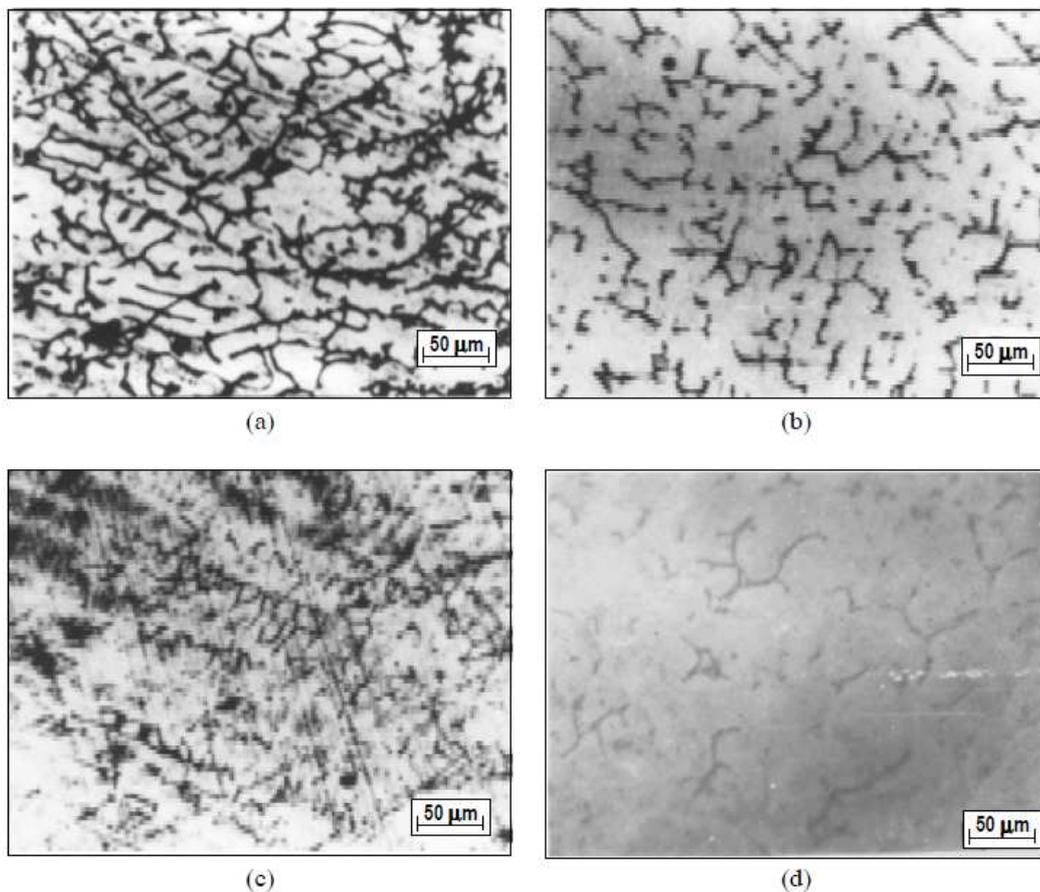


Figura 3.1: Microscopia ótica de amostras de soldas de aço AISI 317L. (a) soldado; (b) envelhecido; (c) soldado com 0,1% N em peso; (d) 0,1% N em peso e envelhecido (NAGE et al. 2004).

SONG et al. (1996) observou a precipitação de fase- σ e fase- χ em soldas multipasse AISI 316L e AISI 317L. O material originalmente apresentava teor de ferrita de 6,1 a 11,2 % e a fase χ tinha composição de 53.5% Fe; 27.8% Cr; 4.7% Ni, 14% Mo enquanto a fase- σ detectada tinha composição de 55% Fe; 31% Cr; 6.3% Ni e 7.8% Mo. Os carbonetos $M_{23}C_6$ não foram observados neste trabalho. Ainda conforme FOLKHARD (1988), a fase χ pode se precipitar antes da fase- σ nos aços inoxidáveis com Mo, em determinadas condições. Essa

fase χ pode se transformar em fase σ num aquecimento prolongado por motivos ainda não esclarecidos, possivelmente relacionados à estabilidade da fase na liga.

O aço AISI 317LN, por possuir nitrogênio e ter modo de solidificação favorecendo a formação da austenita, pode ser adequado para controle do teor de ferrita- δ nos componentes e soldas (NAGE et al. 2004). Os aços AISI 317 e 317L podem ter teores de ferrita- δ expressivos, inclusive ultrapassando dois dígitos (SONG et al. 1996). De fato, observa-se no diagrama TTT do aço AISI 316 da Figura 3.2 que com a adição de 0,14% de nitrogênio, o tempo para a precipitação dos primeiros cristais de fase- σ passa de menos de 4 horas (0,03% de N) para aproximadamente 100 horas (FOLKHARD 1988).

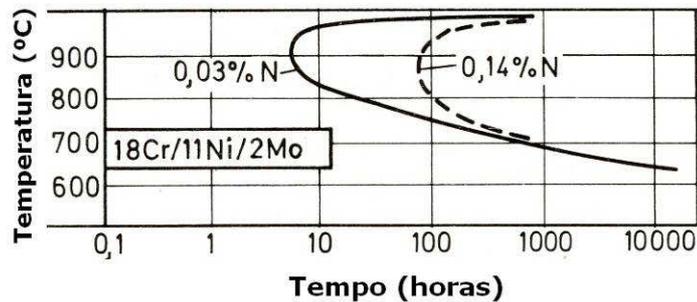


Figura 3.2: Diagrama TTT de precipitação da fase- σ no aço inoxidável austenítico AISI 316 com dois teores diferentes de nitrogênio (FOLKHARD 1988).

3.2 Fragilização devido à presença da fase- σ

As Figuras 2.26, 2.27 e 2.28 mostraram uma redução acentuada da tenacidade (fragilização) de alguns aços inoxidáveis austeníticos com a transformação da ferrita- δ para fase- σ . De fato, como já discutido, este parece ser o ponto chave do problema. Notoriamente, materiais que apresentam ferrita- δ em sua estrutura sofrem reduções mais expressivas de tenacidade, com o envelhecimento na faixa de temperatura entre 600 e 1000°C, com os picos de fragilização ocorrendo entre 750 e 900°C. Abaixo de 600°C, não existe difusão suficiente para que ocorra a precipitação da fase- σ , uma vez que este processo envolve difusão substitucional. Acima de 1000°C, os elementos de liga encontram grande solubilidade na matriz, o que também impede a precipitação dos intermetálicos. O aço de composição química (4) da figura 2.27 tem composição química similar ao aço AISI 317L, salvo pelo teor inferior de Mo (2,5%) e teor de ferrita δ (FN) de 11,5.

MESSER (2001), reportou que a fase- σ geralmente não é formada durante a operação de solda em si porque a ferrita- δ formada na poça de fusão resfria rapidamente. Todavia, se a

zona afetada pelo calor contiver ferrita- δ , esta pode se transformar em fase- σ caso as condições de soldagem não forem cuidadosamente controladas.

3.3 Queda na resistência à corrosão devido à presença da fase- σ

Os testes em laboratório, empregados para avaliarem a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos, em meios e com microestruturas diversas, nem sempre reproduzem as condições reais de operação do material. De qualquer forma, estes testes são importantes porque podem produzir dados comparativos valiosos (ASM HANDBOOK 2002) (SCHWEITZER 1996).

Os aços AISI 316, 317 e 317LN apresentam altos valores de PRE, muito superiores aos aços inoxidáveis mais comuns. Contudo, o cálculo do PREN não leva em conta formação de fases que empobrecem a matriz dos elementos necessários para a resistência a corrosão, nem deixa claro se considera as alterações microestruturais sofridas pelos aços inoxidáveis austeníticos quando expostos a alta temperatura. Para aços inoxidáveis austeníticos com ferrita- δ , ocorre a segregação de elementos estabilizadores desta fase, o que pode tornar um aço de composição superior mais susceptível à corrosão.

Verificou-se certa lacuna na avaliação da queda da resistência à corrosão causada modificações microestruturais nos aços inoxidáveis austeníticos com molibdênio. MUDALI & DAYAL (2000) associaram esses dois fatores na Figura 2.32 avaliando a queda no potencial crítico de pite (E_{pp}) no aço AISI 316 envelhecido. Verificou uma queda acentuada no E_{pp} de uma amostra envelhecida com a decomposição da ferrita- δ para fase- σ .

3.4 Recomendações para mitigação da precipitação da fase- σ na indústria do petróleo

Na indústria de processamento de petróleo, os equipamentos, muitas vezes, operam a temperaturas superiores a 500°C por vários anos ou até décadas. Obviamente, a formação da fase- σ é inevitável, sendo uma necessidade da indústria procurar formas de mitigar o problema e conseqüentemente seus efeitos prejudiciais. Muitas recomendações são reportadas na literatura, sendo algumas apresentadas abaixo.

MESSER (2001) concluiu que a formação da fase- σ pode ser reduzida em soldas mantendo o teor de ferrita δ abaixo de 10% através de um rigoroso controle Cr e Ni equivalentes na soldagem. Por fim ele recomenda usar um consumível com teor de níquel

$\geq 30\%$. Da mesma forma, SHARGAY (2003) reporta que o teor de ferrita (FN) deve ser limitado a 12 para se minimizar o risco de fragilização por fase- σ .

HAU & SEIJAS (2006) analisaram a presença da fase- σ num ciclone de regenerador de craqueamento catalítico fluido fabricado e soldado no aço inoxidável austenítico AISI 304H que operou por 14 anos na temperatura nominal de 716°C. Através de metalografia quantitativa estimaram a existência de 5,0% de fase- σ . Ela foi formada principalmente no metal de solda depois de um ano de serviço na temperatura nominal (ver Figura 3.3). Os autores realizaram ensaios de impacto Charpy à temperatura ambiente e de trabalho e ensaio de tração. Como resultados, houve pouca diferença na tensão de resistência, tensão de escoamento e dureza com relação ao material sem presença da fase- σ . De forma contrária, ductilidade foi menor nos aços envelhecidos. Por fim, os autores recomendaram limitar o teor de ferrita-delta no metal de solda para um máximo de 12 FN.

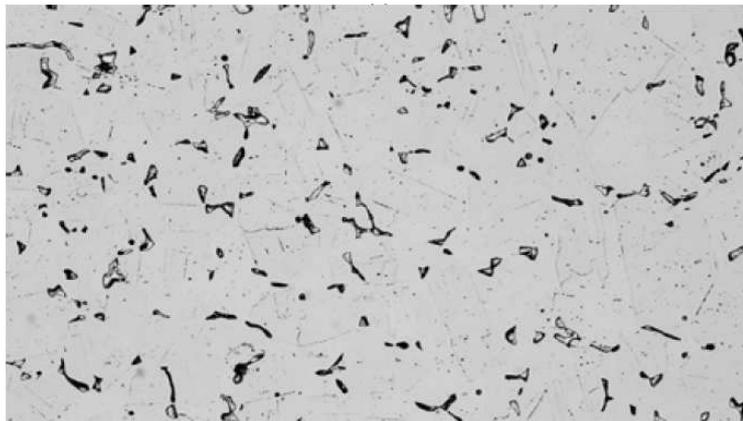


Figura 3.3: Aço inoxidável austenítico 304H com 14 anos de operação na temperatura nominal de 716 °C. Amostra retirada de um ciclone regenerador do FCC. Ataque eletrolítico com hidróxido de potássio (HAU & SEIJAS 2006).

GUAN et al (2005), observaram a formação de fase- σ com um tubo de saída de gases de combustão do sistema de recuperação do craqueamento catalítico fluido soldado com AISI 304 e metal de base de AISI 321. O equipamento operou na faixa de 650 a 700 °C por 60000 horas. Os autores observaram que quando em formato acicular, a fase- σ é mais prejudicial que a em formato de “blocos”. Nesse processo, os componentes estão sujeitos à tensões térmicas, tensões mecânicas dos gases internos (200kPa) e tensões residuais da solda e a presença de tensão é necessária para fragilizar. A respeito da seqüência de precipitação, reportou a formação de carbonetos de cromo é preferencial e podem ser precursores da fase- σ em elevados tempos. Por fim, recomendou adotar práticas de soldagem para reduzir o teor de

ferrita-delta do metal de solda, o teor de carbonetos, que podem ser precursores da fase- σ e uso de materiais estabilizados com Nb e Ti.

Por fim, FAHRION et al (2003) analisaram várias falhas em campo em tubos feitos de aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 321, 321H, 347 e 347 em operação acima de 538 °C. Várias dessas falhas de natureza intergranular foram associadas à presença da fase- σ em redes (Figura 3.4). Os autores recomendaram o uso de metais de adição de solda que produzam baixos teores de ferrita-delta, mas desde que não sejam inferiores que os índices mínimos necessários para mitigar o problema de trincamento a quente. Esses valores seriam aproximadamente 4 a 6 FN para evitar a formação da ferrita interligada por redes.

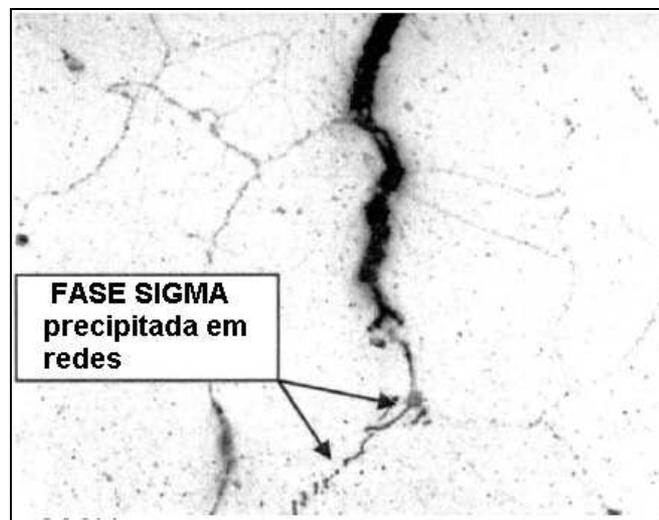


Figura 3.4: Morfologia do trincamento na Zona Afetada pelo Calor de uma solda de aço AISI 347. A trinca é intergranular e segue através de uma fina rede de fase- σ . Ataque eletrolítico com hidróxido de potássio (FAHRION et al. 2003).

4 CONCLUSÕES

A estrutura e a formação da fase- σ , em aços inoxidáveis austeníticos, foram estudadas, com ênfase para aqueles aços com adições substanciais de Mo, como o AISI 317, 317L e 317LN. A inexistência de curvas TTT de precipitação da fase- σ nesses materiais levou à busca de dados para materiais de comportamento similar, como os aços AISI 316, AISI 308 e outros. Os resultados do estudo mostraram que a cinética de precipitação da fase- σ depende não só da composição química da liga, mas também da presença ou não de outras fases, como a ferrita- δ e carbonetos, no material base e no metal de solda. Via de regra, a fase- σ se precipita na microestrutura austenítica em tempos superiores a 100 horas. Porém, se o aço possuir ferrita- δ , um cenário comum em soldas do aço AISI 316 e AISI 317, a cinética de precipitação é significativamente acelerada.

O efeito do nitrogênio, notadamente verificado na curva TTT da Figura 3.2, tem um forte efeito na redução da formação da fase- σ no material, seja por estabilizar a austenita, seja por aumentar a resistência à corrosão por pites do aço caso esteja solubilizado na microestrutura do material. Em contrapartida, a formação de nitretos no material decorrente de altas adições desse elemento, pode reduzir o efeito benéfico do nitrogênio no material.

A fragilização dos aços inoxidáveis austeníticos, devido à formação da fase- σ , inicia com o envelhecimento na temperatura de aproximadamente 600 °C, atingindo o seu patamar crítico na faixa de 750 a 900°C. Em microestruturas que contêm ferrita- δ , envelhecidas nestas faixas de temperatura, a formação da fase- σ é drasticamente acelerada.

Apesar de ser largamente reportado que a presença da fase- σ é prejudicial à resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos, existe uma carência de estudos que representem as reais condições de operação dos componentes e estruturas. De qualquer forma, o parâmetro de potencial crítico para a formação de pite foi capaz, até certo ponto, de avaliar o efeito da fase- σ na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos.

Por fim, as recomendações de vários autores, a respeito da seleção dos aços AISI 317 e variantes, para uso em altas temperaturas e em ambientes corrosivos, inclusive os naftênicos, convergem para o controle do teor de ferrita- δ , tanto no material base quanto no metal de solda. O uso do nitrogênio, forte austenitizante e retardador da precipitação da fase- σ , mostra-

se promissor, indicando assim a seleção do aço AISI 317LN, para as aplicações onde a precipitação de fase- σ é crítica.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a cinética de precipitação da fase- σ usando amostras de aços inoxidáveis 317, 317L e 317LN, para que se preencha a lacuna existente verificada nesse trabalho, específica para os materiais de interesse nesse estudo.

Avançar avaliando o efeito da adição crescente dos elementos químicos na formação da fase- σ nos aços inoxidáveis 317, 317L e 317LN, focando em itens importantes abordados no trabalho, como o modo de solidificação, teor de ferrita- δ e morfologia das fases presentes conjuntamente com a austenita.

Avaliar o efeito da fase- σ na redução do potencial crítico para a formação de pite (E_{pp}) no aço 317, 317L e 317LN, bem como procurar outros parâmetros de avaliação de corrosão para abranger mais o comportamento à corrosão do material quando existir fase- σ precipitada.

Estudar o efeito conjunto da precipitação de outras fases intermetálicas presentes nos aços inoxidáveis (fase chi, fase Laves, carbonetos e nitretos) na formação da fase- σ e buscar como informação principal os elementos que retardam ou que aceleram a sua formação.

Efetuar um controle mais eficiente da formação da ferrita- δ nesses aços, sempre que possível manter seu valor baixo, não excedendo patamares mínimos, obviamente para evitar o trincamento a quente nas soldas de aços inoxidáveis. No caso de metal de base, é interessante se trabalhar com o menor valor possível de FN, desde que suficiente para também suprimir a fissuração à quente.

6 BIBLIOGRAFIA

AHLUWALIA, H. **The influence of microstructure in the fabrication and electropolish finish of corrosion resistant equipment for the biopharmaceutical industry.** NACE Internacional Conference & Expo. 2007. Paper n° 07698.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Use of Duplex Stainless Steels in the Oil Refining Industry.** API Technical Report 938-C, 1° ed. Washington D.C., 2005.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS. **Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys, vol.1. Specialty Steels and Heat-Resistant Alloys, Wrought Stainless Steels,** 2002. Disponível em <<http://products.asminternational.org/hbk/index.jsp>>. Acesso em Junho de 2009.

BABAIAN-KIBALA, E. & NUGENT, M. J. **Naphthenic acid corrosion literature survey.** Corrosion 99. Paper n° 378.

BAUERNFEIND, D. and MORI, G. **Corrosion of Superaustenitic Stainless Steels in Chloride-and Sulfate- Containing Media- Influence of Alloying Elements Cr, Mo, N and Cu.** Corrosion 2003. Paper n° 03257.

BERNARDES, R. **Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência a corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica.** Dissertação (Mestrado). COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2005.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering. An Introduction.** 7th edition. John Wiley and Sons, Inc. 2007.

CARBÓ, H. M.. **Aço Inoxidável: Aplicações e Especificação.** Acesita 2001. Disponível em < <http://www.nucleinox.org.br/biblioteca-apostilas.php>> Acesso em maio de 2009.

CUI, Y. & LUNDIN, C. D. **Austenite-preferential corrosion attack in 316 austenitic stainless steel weld metals.** Materials and Design 28 (2007) 324–328.

CURTIS, J. F. & KOVACH, W. **High Performance Stainless Steel**. Níquel Development Institute, USA, p. 17, 2002. Disponível em: <www.stainless-steel-world.net/pdf/11021.pdf> Acesso em 20 de maio de 2009.

EISINGER, N.C.; CRUM, J.R.; SHOEMAKER, L.E. **An enhanced superaustenitic stainless steel offers resistance to aggressive media**. Corrosion 2003. paper n° 03256.

FAHRION, M. E.; BIRKE, A.; BROWN, J. C.; HASSELL, J. C. **Technical basis for improved reliability of 347H stainless steel heavy wall piping in hydrogen service**. Corrosion 2003. Paper n° 03647.

FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. Springer Verlag, Wien. N.York, 1988.

GUAN, K.S.; XU, X.D.; ZHANG, Y.Y.; WANG Z.W. **Cracks and precipitate phases in 321 stainless steel weld of flue gas pipe**. Engineering Failure Analysis 12 (2005) 623–633.

HASHIZUME, S. & ONO, T. **Effect of PWHT temperature on SCC behaviour of low C 13% Cr steels weld joints in hot acidic production environments**. CORROSION 2005. Paper n° 05094.

HAU, J. & SEIJAS, A., **Sigma phase embrittlement of stainless steel in FCC service**. CORROSION 2006, paper 06578.

JOUBERT, J-M. **Crystal chemistry and Calphad modeling of the sigma phase**. Progress in Materials Science 53 (2008) 528–583.

JOHNSON, D.; McAteer, G.; ZUK, H. **The safe processing of high naphthenic acid content crude oils - refinery experience and mitigation studies**. Corrosion 2003. Paper n°03645.

KINGTON, A. V. & NOBLE, F. W. **σ Phase embrittlement of a type 310 stainless steel**. Materials Science and Engineering, A138 (1991) 259-266.

KUJANPÄÄ, V.P; SUUTALA, N. J.; TAKALO, T. K.; MOISIO, T. J. I. **Solidification cracking - Estimation of the susceptibility of austenitic and austenitic-ferritic stainless steels welds**. Metal Construction 12, n° 6 (1980) 282-285.

LAI, J.K.L. **A Review of Precipitation Behaviour in AISI Type 316 Stainless Steel.** Materials Science and Engineering, 61 (1983) 101-109.

MATAYA, M. C.; NILSSON, E. R.; BROWN, E. L.; KRAUSS, G. **Hot Working and Recrystallization of As-Cast 317L.** Metallurgical and Materials Transactions A volume 34A, december 2003—3021.

MESSER, B.; SEITZ, S.; ROTH, D.; GRAY, A. **Selection of dissimilar metal welds in severe environments for today's petrochemical plants.** 2001 NACE International Corrosion & Expo. Paper n° 07568.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis.** Associação Brasileira de Soldagem, 2001.

MUDALI, U. K. & DAYAL, R. K. **Pitting corrosion resistance of as welded and thermally aged nitrogen containing type 316 stainless steel weld metal.** Materials Science and Technology April 2000 Vol. 16 393-398.

NAGE, D.; MHAISKAR, A. G.; RAMAN, R.; RAJA, V. S. **Effect of 0.1 wt% N on the pitting and SCC behaviour of as-welded and post weld heat treated austenitic stainless steel weld.** Trans. Indian Inst. Met. Vol.57, No. 2, April 2004, pp. 123-132.

OÑORO, J. **Corrosion fatigue behaviour of 317LN austenitic stainless steel in phosphoric acid.** International Journal of Pressure Vessels and Piping xxx (2009) 1–5

PADILHA, A. F. **Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e propriedades.** Editora Hemus, São Paulo, 1994. pag. 95-100.

PLAUT, R. L.; HERRERA, C.; ESCRIBA, D. M.; RIOS, P. R.; PADILHA, A.F. **A Short Review on Wrought Austenitic Stainless Steels at High Temperatures: Processing, Microstructure, Properties and Performance.** Materials Research Vol. 10, No. 4 (2007) pp. 453-460.

PADILHA, A.F. & RIOS, P.R. **Decomposition of Austenite in Austenite Stainless Steels.** ISIJ Internacional, 42 (2002) pp. 325-337

PHILLIPS, N. S. L. **Phase transformations in cast superaustenitic stainless steels.** Dissertação de mestrado. Iowa State University. 2006.

POWELL, D. J.; PILKINGTON, R.; MILLER, D. A.. **The precipitation characteristics of 20% Cr/25% Ni-Nb stabilized stainless steel.** Acta Metal. 36 vol. 3 pp. 713-724, 1988

RAMÍREZ-LONDOÑO, A. J. **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 1997.

REDDY, G.V.P.; SANDHYA, R.; VALSAN, M.; BHANU, K.; RAO, S. **High temperature low cycle fatigue properties of 316(N) weld metal and 316L(N)/316(N) weld joints.** International Journal of Fatigue 30 (2008) 538–546.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of metallic Corrosion. Atmospheric and media Corrosion of Metals.** Corrosion Engineering Handbook. CRC. New York. 1996.

SILVA, A. L. V. da C. e & MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais.** Editora Blucher. São Paulo, 2006.

SHARGAY C. A. & SINGH. A. **Thick wall stainless steels piping in hydroprocessing units – heat treatment issues.** Corrosion 2002. Paper nº02478.

SHARGAY, C.A. & SMITH, A.R.. **Materials Selection for FCCU cyclones.** Corrosion 2003. paper nº03646.

SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL A. **Review of naphthenic acid corrosion in oil refining.** British Corrosion Journal Vol. 34 No. 2 125 (1999).

SMITH, W. F. **Structure and Properties of Engineering Alloys.** McGraw-Hill Publishing Co. 1981.

SONG. Y.; BAKER, T.N.; MCPHERSON, N.A. **Study of precipitation in as-welded 316LN plate using 316L/317L weld metal.** Materials Science and Engineering A , Volume 212 Issue 2 (1996) 228-234.

SOURMAIL, T. & BHADSHIA, H.K.D.H. **Modelling simultaneous precipitation reactions in austenitic stainless steels.** Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 27 (2003) 169–175.

STRUTT, A. J. & VECCHIO, K. S. **Simultaneous Oxidation and Sigma-Phase Formation in a Stainless Steel.** Metallurgical and materials transactions A volume 30A, February (1999) 355 - 362.

TAVARES, S.S.M.; MOURA, V.; COSTA,V.C.; FERREIRA, M.L.R.; PARDAL, J.M. **Microstructural changes and corrosion resistance of AISI 310S steel exposed to 600–800 °C.** Materials Characterization 60 (2009) 573–578.

VILLANUEVA, D. M. E.; JUNIOR F. C. P.; PLAUT R. L. and PADILHA A. F. **Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex.** Materials Science and Technology (2006) 22 n° 9.

WU, X.Q.; JING, H.M.; ZHENG, Y.G.; YAO, Z.M.; KE, W. **Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion–corrosion.** Corrosion Science 46 (2004) 1013–1032.

7 ANEXOS

Composição dos aços inoxidáveis austeníticos mais comuns (ASM HANDBOOK 2002).

Tipo	UNS denominação	Composição, % em peso							
		C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Outros
201	S20100	0.15	5.5-7.5	1.00	16.0-18.0	3.5-5.5	0.06	0.03	0.25 N
202	S20200	0.15	7.5-10.0	1.00	17.0-19.0	4.0-6.0	0.06	0.03	0.25 N
205	S20500	0.12-0.25	14.0-15.5	1.00	16.5-18.0	1.0-1.75	0.06	0.03	0.32-0.40 N
301	S30100	0.15	2.00	1.00	16.0-18.0	6.0-8.0	0.045	0.03	...
302	S30200	0.15	2.00	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.045	0.03	...
302B	S30215	0.15	2.00	2.0-3.0	17.0-19.0	8.0-10.0	0.045	0.03	...
303	S30300	0.15	2.00	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.20	0.15 min	0.6 Mo ^(b)
303Se	S30323	0.15	2.00	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.20	0.06	0.15 min Se
304	S30400	0.08	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03	...
304H	S30409	0.04-0.10	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03	...
304L	S30403	0.03	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-12.0	0.045	0.03	...
304LN	S30453	0.03	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-12.0	0.045	0.03	0.10-0.16 N
302Cu	S30430	0.08	2.00	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.045	0.03	3.0-4.0 Cu

304N	S30451	0.08	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03	0.10-0.16 N
305	S30500	0.12	2.00	1.00	17.0-19.0	10.5-13.0	0.045	0.03	...
308	S30800	0.08	2.00	1.00	19.0-21.0	10.0-12.0	0.045	0.03	...
309	S30900	0.20	2.00	1.00	22.0-24.0	12.0-15.0	0.045	0.03	...
309S	S30908	0.08	2.00	1.00	22.0-24.0	12.0-15.0	0.045	0.03	...
310	S31000	0.25	2.00	1.50	24.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03	...
310S	S31008	0.08	2.00	1.50	24.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03	...
314	S31400	0.25	2.00	1.5-3.0	23.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03	...
316	S31600	0.08	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo
316F	S31620	0.08	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.20	0.10 min	1.75-2.5 Mo
316H	S31609	0.04-0.10	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo
316L	S31603	0.03	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo
316LN	S31653	0.03	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo; 0.10-0.16 N
316N	S31651	0.08	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo; 0.10-0.16 N
317	S31700	0.08	2.00	1.00	18.0-20.0	11.0-15.0	0.045	0.03	3.0-4.0 Mo
317L	S31703	0.03	2.00	1.00	18.0-20.0	11.0-15.0	0.045	0.03	3.0-4.0 Mo
317LN	S31753	0.03	2.00	1.00	18.0-20.0	11.0-15.0	0.045	0.03	3.0-4.0 Mo; 0.10-0.25 N

321	S32100	0.08	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-12.0	0.045	0.03	5 × %C min Ti
321H	S32109	0.04-0.10	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-12.0	0.045	0.03	5 × %C min Ti
330	N08330	0.08	2.00	0.75-1.5	17.0-20.0	34.0-37.0	0.04	0.03	...
347	S34700	0.08	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03	10 × %C min Nb
347H	S34709	0.04-0.10	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03	8 × %C min - 1.0 max Nb
348	S34800	0.08	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03	0.2 Co; 10 × %C min Nb; 0.10 Ta
348H	S34809	0.04-0.10	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03	0.2 Co; 8 × %C min - 1.0 max Nb; 0.10 Ta
384	S38400	0.08	2.00	1.00	15.0-17.0	17.0-19.0	0.045	0.03	...