

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Avaliação da adição de Ti, Nb e (Ti+Nb) na microestrutura e susceptibilidade à
sensitização de aços inoxidáveis ferríticos submetidos à soldagem TIG

Autora: Caroline Nazaré Gonçalves
Orientador: Prof. Dr. Paulo José Modenesi
Co-orientadora: Luíza Esteves

Fevereiro/2019

Caroline Nazaré Gonçalves

Avaliação da adição de Ti, Nb e (Ti+Nb) na microestrutura e susceptibilidade à sensitização de aços inoxidáveis ferríticos submetidos à soldagem TIG

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de Concentração: Metalurgia de Transformação

Orientador: Prof. Dr. Paulo José Modenesi

Co-orientadora: Luíza Esteves

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

2019

- G635a Gonçalves, Caroline Nazaré.
Avaliação da adição de Ti, Nb e (Ti + Nb) na microestrutura e susceptibilidade à sensitização de aços inoxidáveis ferríticos submetidos à soldagem TIG [manuscrito] / Caroline Nazaré Gonçalves. - 2019. xv, 71 f., enc.: il.
- Orientador: Paulo José Modenesi.
Coorientadora: Luiza Esteves.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.
- Bibliografia: f. 65-71.
1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Nióbio - Teses. 3. Titânio - Teses. 4. Metais - Soldabilidade - Teses. I. Modenesi, Paulo José. II. Esteves, Luiza. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.
- CDU: 669(043)

Dedico à minha mãe, pai e irmã por todo apoio ao longo dessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Á Deus, por me guiar e me dar forças em momentos difíceis.

Á minha família! Vocês são meu tudo, meu porto seguro.

Ao Prof. Paulo J. Modenesi. Me sinto honrada por ter sido sua orientada. Meu muito obrigada por ter me acolhido desde o principio.

Ao Prof. Alexandre Bracarense, por ter aberto as portas do grande LRSS, que se tornou minha segunda casa.

Á Luiza, por toda orientação e amizade ao longo dessa caminhada.

Ao Felipe, pela parceria e contribuição durante grande parte do experimento.

Aos meus amigos que me acompanharam, ouviram desabafos e me deram forças, especialmente à Neicinha, Alice e Jéssica.

Aos amigos e colegas do LRSS em especial à “Galera do Bandeco”. Tenho certeza do sucesso de cada um de vocês.

À APERAM, especialmente ao Dr. Tarcísio e Rafael que forneceram o material e todo o apoio técnico.

Ao Prof. Wagner e Dr. Emerson do CDNT por todo apoio e colaboração.

À Patrícia, Cida, Rodrigo e Nelson do PPGEM.

À CAPES pelo apoio financeiro.

E à todos que de alguma forma, contribuíram ao longo dessa caminhada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE NOTAÇÕES	XII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Aços Inoxidáveis	4
3.1.1 Aços Inoxidáveis Ferríticos	5
3.2 Soldagem	9
3.2.1 Soldagem GTAW	9
3.2.2 Soldagem em aços inoxidáveis ferríticos	11
3.3 Elementos de liga para estabilização	13
3.3.1 Aço estabilizado com titânio	14
3.3.2 Aço estabilizado com nióbio	15
3.3.3 Aço estabilizado com (Ti+Nb)	17
3.4 Corrosão	18
3.4.1 Corrosão Intergranular em aços inoxidáveis ferríticos	19
3.4.2 Ensaio de corrosão	22
3.4.2.1 Ensaio por imersão	22
3.4.2.2 Ensaio de reativação eletroquímica (DL-EPR)	24
4 METODOLOGIA	26
4.1 Aspectos Gerais	26
4.2 Materiais e Equipamentos	27
4.2.1 Materiais	27
4.3 Procedimento Experimental	30
4.3.1 Soldagem	30

4.3.2	Corte e preparação metalográfica	32
4.3.3	Caracterização dos metais de base e das soldas	33
4.3.4	Ensaio de corrosão	34
4.3.4.1	Prática W (ASTM 763)	34
4.3.4.2	DL-EPR	34
4.3.5	Microdureza Vickers	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Análise microestrutural metal base	36
5.2	Análise microestrutural região da solda	38
5.3	Microdureza Vickers	47
5.4	Prática W	49
5.5	DL-EPR	57
6	CONCLUSÕES	40
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	42
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Gráfico ilustrando a taxa de corrosão de aços ao cromo expostos por 10 anos a uma atmosfera industrial.....	5
Figura 3.2: Diagrama pseudo binário Fe-Cr	6
Figura 3.3: Deslocamento da linha de separação dos campos γ e (α e γ) no sistema Fe-Cr através de adições de carbono e nitrogênio.	7
Figura 3.4: Representação esquemática do processo de soldagem GTAW (modificada): (a) detalhe da região do arco, (b) montagem usual.....	9
Figura 3.5: Formação da microestrutura da solda de um aço inoxidável ferrítico. MB - metal base; A - região bifásica (ZTA); B - região de crescimento de grão (ZTA); ZF - zona fundida.....	12
Figura 3.6: Temperaturas de formação dos precipitados do tipo MC.	13
Figura 3.7: O tamanho médio do grão variando em função da temperatura de tratamento para dois aços inoxidáveis ferríticos 17% Cr (a) sem adição de Nb (b) com 0,6% de Nb e (C + N) = 0,08%	16
Figura 3.8: Crescimento epitaxial dos grãos de uma solda autógena em um aço inoxidável.....	17
Figura 3.9: Curva de transição Charpy para um aço 18Cr-2Mo com diferentes adições de Nb.	17
Figura 3.10: Perfil de cromo para um aço inoxidável ferrítico sensibilizado ⁽⁴⁵⁾	22
Figura 3.11: Estrutura resultante Prática W. A- Estrutura degrau; B- Estrutura vala; C- Estrutura mista.	23
Figura 3.12: Representação esquemática do sistema empregado para a técnica DL-EPR. 1- Contra-eletrodo; 2- Eletrodo de referência; 3- Eletrodo de trabalho; 4- Amostra; 5- Eletrólito	24
Figura 3.13: Diagrama esquemático do ensaio DL-EPR. E_{corr} : potencial de corrosão; I_r : corrente de reação; I_a : corrente de ativa.....	25
Figura 4.1: Quantidade de cordões de solda realizados.....	26
Figura 4.2: Fluxograma da metodologia realizada no estudo.....	27
Figura 4.3: Montagem do equipamento para soldagem. a) Fonte universal b) Cilindro de gás (Ar) c) Sistema de aquisição de dados d) Tocha acoplada a tartaruga.....	28
Figura 4.4: Fonte utilizada na Prática W.	29

Figura 4.5: Equipamentos utilizados para o ensaio DL-EPR. a) Potenciostato b) Montagem eletrodos e corpo-de-prova na solução 0,5 M de H ₂ SO ₄	29
Figura 4.6: Aparato de microdureza Vickers.....	30
Figura 4.7: Esquema da bancada de teste.	31
Figura 4.8: Esquema do corte do cordão de solda e da região analisada (escalas em mm).....	32
Figura 4.9: Esquema da distância das endentações realizadas transversalmente	34
Figura 4.10: Esquema do arranjo experimental para o ensaio DL-EPR.....	35
Figura 5.1: Microestrutura dos metais base. MO. Ataque: Vilella.	36
Figura 5.2: Microestrutura dos metais base. MEV. Ataque: Vilella.....	37
Figura 5.3: Variação da estrutura ao longo da junta feita com energia de soldagem de 60 kJ/mm. MO. Ataque: Vilella. (A) AISI 430 (B) AISI 430Ti (C) AISI 430Nb (D) AISI 439.....	38
Figura 5.4: Variação da estrutura ao longo da junta feita com energia de soldagem de 120 kJ/mm. MO. Ataque: Vilella. (A) AISI 430(B) AISI 430Ti (C) AISI 430Nb (D) AISI 439.....	39
Figura 5.5: ZF AISI 430.Aumento 100x.MO. Ataque Vilella.....	41
Figura 5.6: Diagrama de equilíbrio do aço AISI 430 simulado por ThermoCalc com a composição química 0,050%C 0,017%Mn 0,035%Si 0,34%P 16,160Cr 0,146%Ni 0,005%Mo 0,002%Al 0,062%N	41
Figura 5.7: Microestruturas previstas no diagrama de Balmforth e Lippold para os quatro aços estudados.	42
Figura 5.8: Diagrama de equilíbrio do aço AISI 430Ti simulado por ThermoCalc com a composição química 0,017%C 0,190%Mn 0,400%Si 0,023%P 16,32%Cr 0,276%Ni 0,011%Mo 0,003%Al 0,011%N 0,130%Ti.....	43
Figura 5.9: Diagrama de equilíbrio do aço AISI 430Nb simulado por ThermoCalc com a composição química 0,021%C 0,153%Mn 0,370%Si 16,370%Cr 0,141%Ni 0,025%N 0,42%Nb	43
Figura 5.10: Diagrama de equilíbrio do aço AISI 439 simulado por ThermoCalc com a composição química 0,007%C 0,012%Mn 0,480%Si 17,280Cr 0,185%Ni 0,008%Mo 0,004%Al 0,021%N 0,204%Nb 0,185%Ni 0,13%Ti	44

Figura 5.11: Precipitados nas regiões ZTA e ZF do aço AISI 439; MEV. Ataque: Vilella.	47
Figura 5.12: Valores de microdureza Vickers das amostras soldadas com menor energia de soldagem.	47
Figura 5.13: Valores de microdureza Vickers das amostras soldadas com maior energia de soldagem.	48
Figura 5.14: AISI 430 após ataque em ácido oxálico. MEV. As setas indicam corrosão generalizada no interior do grão e orifícios no contornos como princípio de valas.	50
Figura 5.15.: AISI 430Ti após ataque em ácido oxálico. MEV. Setas indicando valas.	52
Figura 5.16: AISI 430Nb após ataque em ácido oxálico. MEV. Setas indicando estrutura degrau.	55
Figura 5.17: AISI 439 após ataque em ácido oxálico. MEV. Setas indicando estrutura degrau.	56
Figura 5.18: Curvas DL-EPR para aços submetidos a menor energia de soldagem.	58
Figura 5.19: Curvas DL-EPR para aços submetidos a maior energia de soldagem.	58
Figura 5.20: MEV dos contornos de grão da região da ZF do AISI 430, AISI 430Ti, AISI 430Nb e AISI 439 após ensaio DL-EPR. Setas brancas indicando valas.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Limite de solubilidade de C e N na ferrita em diferentes temperaturas ⁽⁴¹⁾ ..	20
Tabela 4.1: Composição química dos metais base usados no estudo (valores em % de massa, exceto o nitrogênio que está em ppm).	27
Tabela 4.2: Parâmetros de soldagem utilizados.....	31
Tabela 5.1: Tipo de ataque observado após Prática W para as diferentes condições de soldagem. Mista: Apresenta estruturas degrau e valas, mas a estrutura vala não circunda completamente um grão. Valas: Um ou mais grãos são completamente contornados por valas.....	57
Tabela 5.2: Valores de máximos de densidade de corrente e seus respectivos potenciais. E_{corr} : Potencial de corrosão; i_r : corrente máxima de reativação; E_{ir} : Potencial de corrente de reativação; i_a : corrente máxima de ativação; E_{ia} : Potencial de corrente ativação;	59
Tabela 5.3: Valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ utilizados para avaliar o grau de sensitização e seu respectivo desvio padrão.	59

LISTA DE NOTAÇÕES

AISI - *American Iron and Steel Institute*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

AWS - *American Welding Society*.

CC - Corrente continua

CCC - Cúbica de Corpo Centrado

CFC - Cúbica de Face Centrada

CE - Contra eletrodo

DEMET - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

DL-EPR - *Double Loop Electrochemical Technique*

DOS - *Degree of sensitization*

E - Potencial

ECS - Eletrodo de calomelano saturado

EDS - *Energy Dispersive X-Ray*

ER - Eletrodo de referência

ET - Eletrodo de trabalho

GTAW - *Gas Tungsten Arc Welding*

HRC - *Rockwell C hardness*

HV - *Vickers hardness*

K – Kelvin

KFF - *Kaltenhauser Ferritic Factor*

LRSS - Laboratório de Robótica, Soldagem e Simulação

MB - Metal base

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

MO - Microscópio Óptico

SCE - *Saturated Calomel Electrode*

SE - *Secondary Eletron*

TC - Temperatura Crítica

T_m - Melting temperature

TIG - Tungsten Inert Gas

TF - Temperatura de Fusão

ZF - Zona Fundida

ZTA - Zona Termicamente Afetada

W- Tungstênio

LISTA DE SÍMBOLOS

α - Ferrita

γ - Austenita

A - Austenita

F - Ferrita

I - Corrente elétrica

i_a - Corrente de ativação

i_r - Corrente de reativação

H - Energia de soldagem

L - Líquido

M - Martensita

t - Tempo

T - Temperatura

v - Velocidade de soldagem

V - Tensão elétrica

RESUMO

Os aços inoxidáveis ferríticos AISI 430 são amplamente utilizados na construção civil, em utensílios domésticos e eletrodomésticos, sistemas de exaustão de gases em veículos e em estampagens em geral. Porém, a soldabilidade desses aços tende a ser limitada. Para melhorar a sua soldabilidade, minimizando perdas de propriedades mecânicas e da resistência à corrosão, é usual a adição de elementos estabilizantes, principalmente nióbio e titânio. O presente trabalho avaliou o efeito da adição de Ti, Nb e (Ti+Nb) e da energia de soldagem na microestrutura e susceptibilidade à sensitização dos aços inoxidáveis ferríticos produzidos em escala industrial submetidos à soldagem GTAW. A caracterização estrutural dos cordões de solda foi realizada através da microscopia óptica e eletrônica de varredura e a caracterização mecânica pelo levantamento de perfis de microdureza Vickers. A susceptibilidade à corrosão intergranular, foi avaliada através do processo de imersão Prática W (Norma ASTM 763), e da técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica DL-EPR. Como esperado, houve a formação de martensita em torno dos contornos de grão do AISI 430 sem adição de estabilizantes e de precipitados de $Cr_{23}C_6$, resultando em corrosão generalizada no aço e em elevado grau de sensitização. A adição de Ti não se mostrou eficiente para inibir a sensitização nas amostras do aço AISI 430. A adição de Nb, assim como a adição dupla (Ti+Nb) foram suficientes para estabilizar o aço, resultando em um grau de sensitização nulo após as amostras terem sido submetidas às condições de soldagem utilizadas no estudo. Com relação à microestrutura, a adição de Ti resultou em grãos equiaxiais na ZF do AISI 430Ti e do AISI 439. A condição de soldagem com menor energia gerou grãos mais finos na região da solda dos aços com adição de estabilizantes. A amostra do aço com adição de Ti apresentou maior dureza em relação as amostras dos demais aços estabilizados possivelmente devido à presença de precipitados muito finos inter e/ou intragranulares de $M_{23}C_6$. Já a amostra do aço AISI 439 apresentou menores valores de dureza para as duas condições de soldagem aplicadas.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis ferrítico. Soldabilidade. Sensitização. Nióbio. Titânio.

ABSTRACT

AISI 430 ferritic stainless steels are widely used in civil construction, household appliances, exhaust gas systems in vehicles and stamped in general. However, the weldability of these steels tends to be limited. To improve its weldability, minimizing mechanical losses and corrosion resistance, it is usual to add stabilizing elements, mainly niobium and titanium. The present work evaluated the effect of addition by Ti, Nb and (Ti+Nb) and the heat input in the microstructure and susceptibility to sensitization of the ferritic stainless steels produced on an industrial scale submitted to GTAW welding. The structural characterization of the weld beads was performed by optical and scanning electron microscopy and the mechanical characterization by the Vickers microhardness profiles. The susceptibility to intergranular corrosion was evaluated through the Practical W immersion process (ASTM 763) and the double loop electrochemical potentiodynamic reactivation (DL-EPR). As expected, there was formation of martensite around the grain boundaries of AISI 430 without addition of stabilizers and Cr_{23}C_6 precipitates, resulting in generalized corrosion in the steel and in a high degree of sensitization. The addition of Ti was not sufficient to inhibit the sensitization in the AISI 430 steel samples. The addition of Nb as well as the double addition (Ti+Nb) was enough to stabilize the steel, resulting in a degree of null sensitization after samples were submitted to the welding conditions used in the study. With respect to the microstructure, the addition of Ti resulted in equiaxed grains in the WZ of AISI 430Ti and AISI 439. The condition of welding with lower heat input generated finer grains in the region of welding of steels with addition of stabilizers. The sample of steel with addition of Ti presented a higher hardness than the samples of the other steels with addition of stabilizers possibly due to the presence of very fine inter- and/or intragranular precipitates of M_{23}C_6 . The AISI 439 steel sample had lower hardness values for the welding conditions applied.

Key words: Ferritic stainless steels. Weldability. Corrosion. Niobium., Titanium.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis ferríticos AISI 430 e AISI 439 são amplamente utilizados devido à sua boa resistência mecânica e ductilidade e elevada resistência à corrosão em ambientes cáusticos e, quando comparados com os austeníticos, na presença de cloreto. A partir do início da década de 80, as aplicações deste aço expandiram de forma acentuada e atualmente, eles são aplicados, em sistemas de exaustão de automóveis, câmaras de combustão, peças de forno, recipientes para alimentos e indústrias químicas e entre outros. Para a maioria dessas aplicações, a soldagem é o principal processo de fabricação adotado^(1,2).

A soldagem GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*) ou TIG (*Tungsten Inert Gas*) é um processo a arco que produz soldas de alta qualidade em diversas ligas metálicas, incluindo os aços inoxidáveis ferríticos. No entanto, a zona fundida (ZF) e a zona termicamente afetada (ZTA) desses aços podem apresentar crescimento indesejável de grãos, formação de fases secundárias, incluindo a precipitação de constituintes ricos em cromo, o que contribui para baixa tenacidade e ductilidade além de reduzir a resistência à corrosão do aço^(3,4,5).

A perda de resistência à corrosão pode ser controlada através da adição de elementos estabilizantes, isto é, formadores de carbonetos e nitretos mais estáveis que os de Cr. Algumas propriedades mecânicas como dureza e limite de elasticidade também são modificadas por essa técnica^(3,6).

Os principais elementos estabilizantes utilizados para controlar a corrosão em aços inoxidáveis ferríticos são o Ti e o Nb. Segundo a literatura^(6,7) a adição de Ti eleva a temperatura de sensitização, limitando o crescimento de grão na ZTA e formando grãos equiaxiais na ZF. Porém, a adição em excesso desse elemento reduz a ductilidade e a tenacidade do aço.

Com relação à adição de Nb, apesar de fornecer uma cinética de formação de precipitados mais lenta que os de Ti, também proporciona a formação de carbonetos e carbonitretos que dificultaram a sensitização. Todavia, a adição desse elemento acarreta em perda de ductilidade na solda. Além disso há o maior custo do Nb^(6,8).

A adição desses elementos de liga pode ser realizada simultaneamente (Ti+Nb) tendendo a minimizar a perda de propriedades mecânicas pelo metal base. No entanto, deve-se ater à quantidade ideal, pois a adição de baixos teores permite a formação de precipitados de Cr, deixando o aço susceptível à corrosão e a adição em alta quantidade tende a deteriorar as propriedades mecânicas^(6,9).

Apesar do grande número de pesquisas realizadas com estabilização de aços inoxidáveis ferríticos com os elementos de liga Nb, Ti e (Ti+Nb) ^(6-7,10-12) ainda não se tem um consenso sobre qual desses elementos é o mais eficaz em relação às propriedades finais do aço soldado. Neste estudo, avaliou-se a microestrutura de soldas em aços inoxidáveis ferríticos com diferentes adições de elementos estabilizantes e comparou-se a dureza e a resistência à corrosão intergranular de soldas nestes aços.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o efeito da adição de Ti e Nb e (Ti+Nb) e da energia de soldagem na microestrutura e tendência à sensitização de aços inoxidáveis ferríticos produzidos em escala industrial.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar as características macroestruturais, microestruturais e mecânica de cordões de solda autógena produzidos com dois níveis de aporte térmico nos aços estudados.
- Comparar a susceptibilidade à corrosão intergranular desses cordões através da Prática W (método qualitativo) e DL-EPR (método quantitativo).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis com composições mais comuns, Fe-Cr e Fe-Cr-Ni, foram desenvolvidos no início do século XX. Esses aços são caracterizados pela alta resistência à corrosão e à oxidação além de possuírem boas propriedades mecânicas à temperaturas elevadas⁽¹³⁾.

A partir dos primeiros aços inoxidáveis, foram realizadas pesquisas sobre o efeito dos elementos intersticiais como também da adição de elementos de liga resultando em novas composições que têm sido continuamente desenvolvidas desde então⁽¹⁴⁾.

A classificação dos aços inoxidáveis está relacionada principalmente à microestrutura presente à temperatura ambiente podendo ser divididos em austeníticos, ferríticos e martensíticos ou por uma combinação de ferrita e austenita (duplex). Há também os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação que são aços cuja estrutura inicial pode ser martensítica, austenítica e semi-austenítica. Esses aços possuem elevada resistência mecânica, boa ductilidade e alta tenacidade devido a adição de elementos como cobre, titânio, nióbio e alumínio que promovem o endurecimento por precipitação após o tratamento térmico⁽¹⁵⁾.

Os aços inoxidáveis são caracterizados por um alto teor de cromo em sua composição química que é o principal elemento responsável pela resistência à corrosão destes aços. Observa-se na Figura 3.1, que a partir de 10,5% de Cr a taxa de corrosão reduz drasticamente. Isto ocorre pois este elemento reage com o oxigênio formando uma fina camada de óxido de cromo na superfície metálica que age como uma barreira entre o metal e a atmosfera oxidante tornando-o passivo em diversos meios^(9,16).

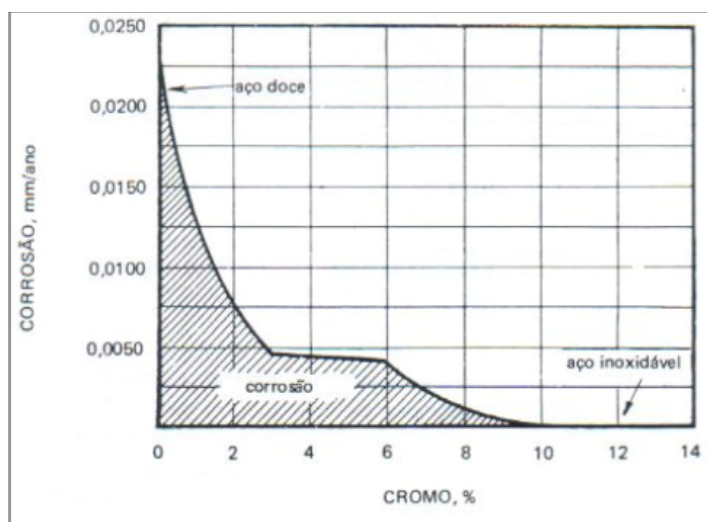


Figura 3.1: Gráfico ilustrando a taxa de corrosão de aços ao cromo expostos por 10 anos a uma atmosfera industrial⁽¹⁷⁾.

Uma outra adição comum aos aços inoxidáveis é a de níquel, elemento gamagênio, estabilizador da austenita. Dessa maneira, não é usual sua adição em aços inoxidáveis ferríticos em quantidades significativas. Como resultado da flutuação e do alto custo do Ni, os aços austeníticos tendem a ser mais caros do que o ferríticos e assim busca-se aprimorar este último aço para aumentar as suas aplicações no lugar dos austeníticos⁽⁶⁾.

3.1.1 Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem uma matriz predominantemente ferrítica e, em geral, de 12% a 30% de cromo em sua composição. Esses aços possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) formada por uma solução sólida de Fe e Cr. À temperatura ambiente, a solubilidade de C e N presentes no aço é baixa e, desta forma, quando uma liga ferrítica é resfriada lentamente a partir de altas temperaturas, estes elementos precipitam-se inter e intragranularmente na forma de carbonetos ($M_{23}C_6$), carbonitretos $M_{23}(C,N)_6$ e nitretos (Cr_2N). À medida que aumenta a taxa de resfriamento, predominam as precipitações intragranulares devido ao menor tempo disponível para a difusão dos elementos intersticiais para os contornos dos grãos^(2,18).

Os aços inoxidáveis ferríticos são divididos em três gerações: a primeira é constituída por aços com conteúdo de carbono relativamente alto e taxas entre 11 a 27,5% de cromo. A segunda geração possui menores teores de carbono e a presença de elementos estabilizantes. Por fim, a terceira geração é constituída por baixos teores de elementos intersticiais, e altos teores de cromo^(2,2). Neste trabalho, utilizou-se aços inoxidáveis ferríticos de segunda geração com adições de Ti, Nb e (Ti+Nb) como objetos de estudo.

Como falado anteriormente, os ferríticos são relativamente mais baratos do que os austeníticos devido à ausência de níquel em sua composição química. Além desta vantagem econômica, esses aços também exibem boa ductilidade, baixa expansão térmica e alta resistência à corrosão em meios contendo cloreto em relação aos aços inoxidáveis austeníticos o que expande o seu ramo de aplicações.

A microestrutura do aço inoxidável ferrítico pode ser totalmente ferrítica, com presença de carbonetos e nitretos ou uma mistura de ferrita e martensita onde a martensita localiza-se preferencialmente nos contornos de grão da ferrita. Esta última microestrutura é comumente encontrada em soldas. No entanto, estruturas soldadas com ausência de martensita podem ser obtidas suprimindo a formação de austenita à temperaturas elevadas.

A microestrutura desse aço podem ser parcialmente compreendidas com auxílio do diagrama pseudo-binário Fe-Cr (Figura 3.2).

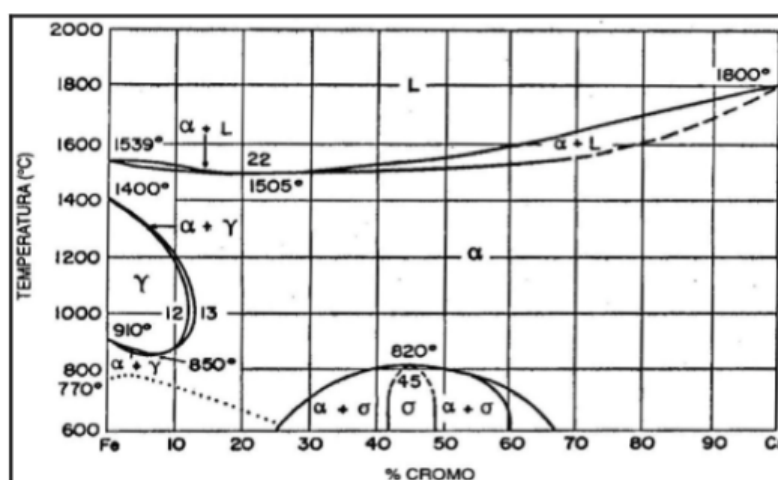


Figura 3.2: Diagrama pseudo-binário Fe-Cr ⁽¹⁰⁾.

De acordo com este diagrama, no estado sólido, a transformação da ferrita em austenita é completa para até 12%Cr e parcial para 12 à 13%Cr. A partir de 13% de Cr, tem-se uma estrutura completamente ferrítica em todas as temperaturas. Teores suficientemente elevados de cromo, adição de elementos de liga alfacêneos (estabilizadores do campo ferrítico) e a redução de teores de carbono e nitrogênio são fatores que podem diminuir ou inibir a passagem pelo campo bifásico austenita/ferrita, impossibilitando a formação de martensita após resfriamento rápido.

A quantidade de martensita formada procede da quantidade de elementos gamagênicos, estabilizantes da austenita (C, N...). Como mostrado na Figura 3.3, para maiores teores destes elementos, maior a estabilidade do campo da austenita para um determinado teor de cromo resultando numa estrutura com maior volume de martensita após o resfriamento rápido. Desta maneira, para reduzir e/ou inibir a formação de austenita em qualquer faixa de temperatura e a transformação em martensita em ligas de baixo e médio teor de cromo é necessária a redução dos teores de carbono e nitrogênio e/ou adição de elementos estabilizantes de carbonitretos.

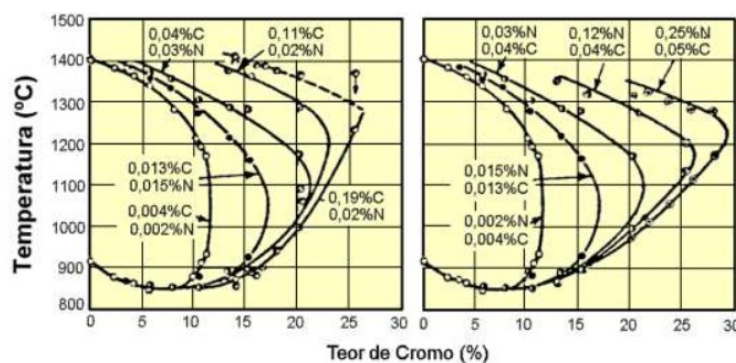


Figura 3.3: Deslocamento da linha de separação dos campos γ e (α e γ) no sistema Fe-Cr através de adições de carbono e nitrogênio ⁽¹⁵⁾.

Uma maneira de estimar-se o balanço entre elementos gamagênicos e alfacêneos no sistema ferrítico-martensítico em aços inoxidáveis ferríticos é dado pelo *Kaltenhauser Ferrite Factor* (KFF)⁽¹⁹⁾ onde,

$$\text{KFF} = \text{Cr} + 6\text{Si} + 8\text{Ti} + 4\text{Mo} + 2\text{Al} - 40(\text{C}+\text{N}) - 2\text{Mn} - 4\text{Ni} \quad (3.1)$$

Este cálculo não estima as fases presentes em um aço, e não existe um valor definido para classificar todas as categorias de aços inoxidáveis ferríticos. No entanto, pode-se avaliar a tendência de se formar martensita no estado sólido. Valores de KFF superiores à 17 indicam uma tendência à estrutura completamente ferrítica, e valores inferiores, em uma estrutura bifásica martensita/ferrita⁽²⁾.

Outra relação entre elementos formadores de ferrita e austenita e que preveem a microestrutura de soldas de aços inoxidáveis em geral e dos ferríticos em particular é o diagrama de Balmforth e Lippold. Neste diagrama pode-se prever a microestrutura da zona fundida do aço soldado baseado na sua composição química de aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos. Os elementos alfa-gênios são inclusos na equação de cromo equivalente, e os elementos gama-gênios na equação de níquel equivalente⁽¹⁵⁾.

Além da fragilização devido à presença de martensita, os aços inoxidáveis ferríticos podem sofrer fragilização à 475°C que está relacionada com a precipitação da fase α' . Esta fase é formada devido à uma região de falta de miscibilidade localizada na parte central do diagrama Fe-Cr. Ela possui um alto teor de cromo e com estrutura cristalina CCC apresentando precipitados muito finos. A ocorrência das reações de precipitação leva muito tempo para acontecer, e por isso, geralmente, a fragilização nesta temperatura não é considerada um problema para a soldagem⁽²⁾.

Outra forma de fragilização que acontece nos ferríticos é fragilização por fase σ . Isto ocorre quando esses aços são submetidos à temperaturas entre 820 e 510°C por longos períodos de tempo, podendo ser durante algumas horas ou dias. Esta fase é um composto intermetálico, FeCr, apresenta uma célula unitária tetragonal e é dura e não magnética. A sua precipitação resulta em uma grande perda de ductilidade e um aumento de dureza, principalmente em temperatura ambiente. Assim como na fragilização a 475°C, há uma grande perda de tenacidade no aço mas não tende a ser um problema para quando estes são submetidos a processos de soldagem⁽⁹⁾.

3.2 Soldagem

O aço inoxidável ferrítico pode ser soldado por diversos processos desde que os cuidados necessários para cada processo sejam tomados. Neste trabalho, como já falado, o processo utilizado foi o TIG operado de forma mecanizada. Um dos principais motivos para a escolha deste processo é o excelente controle da energia transferida para a peça o que torna o processo adequado para a soldagem de peças de pequena espessura além de permitir soldas de alta qualidade e com excelente acabamento.

3.2.1 Soldagem GTAW

Este processo consiste na união por fusão de metais através do aquecimento por um arco elétrico estabelecido entre o eletrodo não consumível de tungstênio e a peça e com uma proteção gasosa de argônio, hélio ou uma mistura desses dois gases, podendo usar, ou não, metal de adição. Um esquema do equipamento típico utilizado neste processo é mostrado na Figura 3.4, sendo constituído usualmente por uma fonte de soldagem, ignitor (sistema para abertura do arco), fonte de gás de proteção e a tocha com eletrodo de tungstênio.

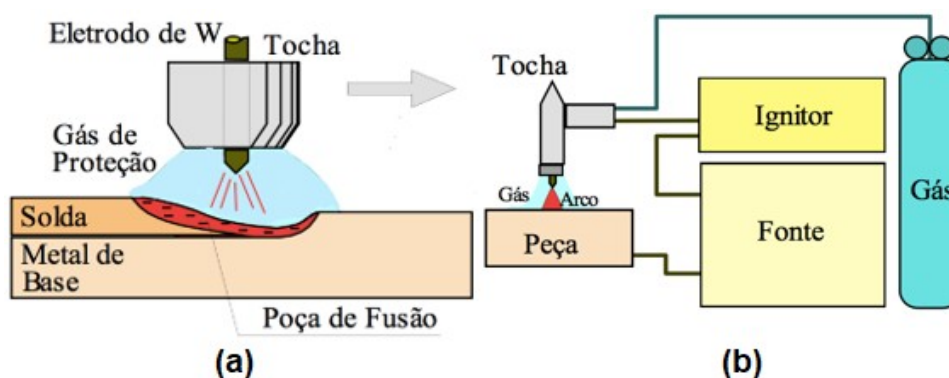


Figura 3.4: Representação esquemática do processo de soldagem GTAW (modificada): (a) detalhe da região do arco, (b) montagem usual.

Neste processo o arco elétrico é originado pela passagem de corrente elétrica pelo gás de proteção ionizado, permanecendo entre a ponta do eletrodo e a peça. Ele opera através do eletrodo de tungstênio que está fixado à tocha e através dessa

mesma tocha, é alimentado o gás de proteção que irá proteger a poça de fusão da contaminação da atmosfera⁽²¹⁾.

O processo é geralmente utilizado em corrente contínua e o eletrodo de W na polaridade negativa (CC-) o que garante maior fusão da peça e um menor aquecimento do eletrodo. Entretanto, esta configuração é diferente em ligas de alumínio e magnésio que são cobertas por uma camada de óxido refratário; nestes casos utiliza-se corrente alternada⁽²²⁾.

Os eletrodos podem ser de tungstênio puro ou com adição de óxidos de lantânio, cério, zircônio ou tório. No presente trabalho utilizou-se o eletrodo com adição de tório (torinado). Este eletrodo conduz maior corrente sem fundir parcialmente a ponta do W, como acontece com eletrodo puro, reduzindo assim o seu desgaste⁽²²⁻²³⁾.

A pureza do gases de proteção é de grande importância para a qualidade da solda, sendo necessário teores mínimos de 99,99% do gás ou gases utilizados. O gás argônio permite maior facilidade de abertura e estabilidade do arco em comparação com o hélio e o seu consumo é menor durante a soldagem, além do menor custo. A escolha do gás ideal está relacionada principalmente com o tipo de metal que se quer soldar e a sua espessura⁽²³⁾.

Os processos de soldagem por fusão são baseados na aplicação de energia de forma localizada na junta ou sobre a chapa, através de uma fonte concentrada de calor. Este calor aplicado permite a fusão localizada do material, criando a poça de fusão. Um conceito frequentemente utilizado para caracterizar este processo, que tem importantes consequências metalúrgicas na região da solda, é a energia de soldagem (H). A definição da energia a qual é dada pela razão entre a potencia gerada no arco (relação corrente x tensão) e a velocidade de soldagem.

A partir disto, pode-se obter o aporte térmico, que é o valor da energia de soldagem retificada pelo rendimento térmico que caracteriza a energia transferida para a peça. No processo de soldagem TIG, este valor se concentra entre 0,6 e 0,8.

A variação de temperatura durante a soldagem em um ponto da peça é descrita pelo seu ciclo térmico de soldagem. Cada ponto é submetido a um ciclo térmico particular que depende, entre outros fatores, da localização deste ponto em relação à solda. A partir do ciclo térmico pode-se compreender e controlar os eventos metalúrgicos no processo de soldagem. São pontos de interesse os valores e a distribuição dos picos de temperatura, os tempos de permanência acima de temperaturas críticas de transformação metalúrgica e as taxas de resfriamento no metal de solda e na zona termicamente afetada⁽²⁰⁾.

Para a maioria das condições usuais dos processos de soldagem a arco, as perdas térmicas pelas superfícies do metal de base por radiação e convecção podem ser desprezadas e apenas a transferência por condução de calor, da região da solda para o restante da peça, precisa ser considerada⁽²²⁾.

3.2.2 Soldagem em aços inoxidáveis ferríticos

De acordo com LIPPOLD e KOTECKI⁽²⁾, a zona fundida de um aço inoxidável ferrítico pode sofrer três sequências de solidificação e transformação no sólido possíveis e duas alterações microestruturais na região da solda caracterizando esses aços em dois grupos: os aços parcialmente transformáveis e os não transformáveis. Se a martensita está presente na zona fundida, há dois tipos de sequências de transformações possíveis:

$L \rightarrow L + F \rightarrow F \rightarrow F + A \rightarrow F + M$, neste caso, a solidificação ocorre inteiramente como ferrita e essa ferrita se encontra estável no estado sólido em uma faixa de temperatura. Durante o resfriamento, alguma austenita é formada em temperaturas elevadas nos contornos de grão da ferrita. Essa austenita se transforma em martensita à medida que o aço é resfriado até a temperatura ambiente.

$L \rightarrow L + F \rightarrow L + F + A \rightarrow F + A \rightarrow F + M$, nessa transformação a austenita tende a se formar ao final da solidificação através de uma complexa reação eutética peritética. A solidificação termina em uma região bifásica de austenita e ferrita. Sob resfriamento rápido a austenita transforma em martensita. Ambas transformações caracterizam os aços parcialmente transformáveis e passam pelo campo de coexistência austenita/ferrita como mostrado na Figura 3.5:

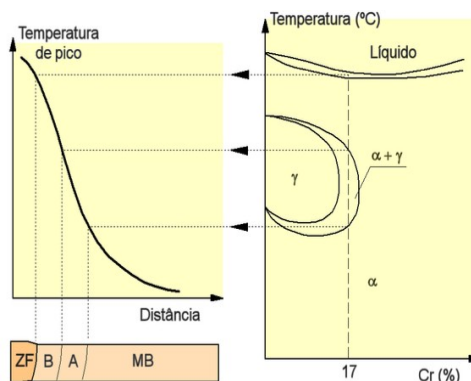


Figura 3.5: Formação da microestrutura da solda de um aço inoxidável ferrítico. MB - metal base; A - região bifásica (ZTA); B - região de crescimento de grão (ZTA); ZF - zona fundida⁽¹⁵⁾.

E por fim, a mais simples:

$L \rightarrow L \rightarrow F \rightarrow F$, essa transformação é dominante quando o teor de elementos alfa-gênicos é maior do que aqueles que expandem o campo austenítico e assim, a formação de austenita é suprimida em temperaturas elevadas. Esta é característica de aços ferríticos não transformáveis que se caracterizam pela não formação de austenita quando o material é aquecido, ocorrendo apenas um intenso crescimento de grão. Se houver a presença de elementos estabilizantes, estes podem formar precipitados que contribuem para reduzir o crescimento de grão.

Os aços inoxidáveis ferríticos, em geral, possuem baixa soldabilidade, o que resulta em perda de tenacidade, ductilidade e susceptibilidade à corrosão intergranular. Alguns autores, acreditam que a perda de ductilidade e tenacidade não está conectada somente ao intenso crescimento de grão, mas também com a formação de precipitados intergranulares⁽¹⁻²⁾.

Durante os ciclos térmicos de soldagem, quando a liga é submetida à temperaturas acima de $0,7T_m$ (temperatura de fusão em K) há um intenso crescimento de grão como também a formação de precipitados de carbonetos e nitretos durante o resfriamento. Esse fenômeno é chamado de fragilização a alta temperatura, e a fragilidade se manifesta próximo da temperatura ambiente. Esse mecanismo pode ser atribuído à transformação da austenita em martensita e pode afetar negativamente as propriedades da ZTA da solda^(2,20).

A precipitação de carbonetos e/ou nitretos de cromo nos contornos de grão, é outro consequência da soldagem aços inoxidáveis ferríticos uma vez que ocorre uma depleção de cromo nas regiões adjacentes aos precipitados. Consequentemente, essas regiões ficam mais susceptíveis à corrosão do que o restante do aço. No entanto, isto pode ser inibido com a adição de elementos estabilizantes.

3.3 Elementos de liga para estabilização

Parte dos problemas relacionados à soldagem dos aços inoxidáveis ferríticos poderia ser solucionada com a redução da quantidade de elementos intersticiais (carbono e nitrogênio) para um valor abaixo do limite de solubilidade na ferrita. Entretanto, como esta quantidade é muito baixa para temperaturas próximas a do ambiente, essa solução se torna cara e pouco viável. Deste modo, a opção mais empregada é a adição de elementos estabilizantes que formam carbonetos e nitretos mais estáveis do que aqueles com cromo⁽¹⁸⁾. Uma vez que o C e N estiverem ligados aos elementos estabilizantes, a susceptibilidade à sensitização do aço irá diminuir já que uma menor quantidade de precipitados de cromo irá ser formada ou até mesmo inibida.

De acordo com GORDOM e BENNEKOM⁽⁶⁾, os carbonitretos dos elementos estabilizantes são formados em temperaturas mais elevadas do que aqueles com cromo, o que tende a elevar a temperatura de sensitização resultando em um material menos susceptível à corrosão.

A Figura 3.6 indica as temperaturas de solubilização de carbonetos e nitretos de possíveis elementos estabilizantes como V, Ta, Zr, Nb e Ti.

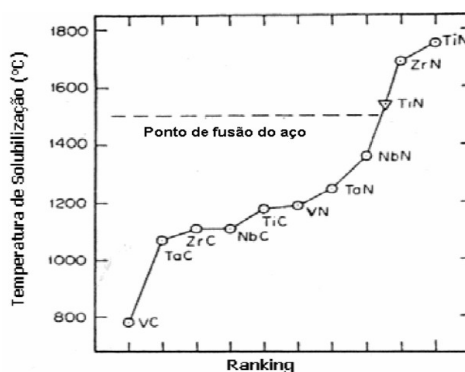


Figura 3.6: Temperaturas de formação dos precipitados do tipo MC⁽²⁴⁾.

De acordo com MOREIRA⁽²⁵⁾, alguns dos requisitos para a utilização de um dado elemento como estabilizante são sua afinidade para formar compostos com ambos os elementos intersticiais C e N e os custos. O V forma precipitados um pouco mais estáveis que os de cromo, mas a sua difusão lenta no Fe na temperatura de formação de precipitados impede uma estabilização completa. O Ta é um elemento raro e de alto custo. Assim, o Zr, Ti e Nb são os principais elementos estabilizantes utilizados em aços inoxidáveis ferríticos, sendo os dois últimos os mais comuns⁽⁶⁾.

3.3.1 Aço estabilizado com titânio

O titânio é muito reativo com o carbono, nitrogênio e enxofre formando os precipitados TiC, TiN e TiS, respectivamente. Quando na presença de carbono e nitrogênio, forma-se Ti(C,N) devido a solubilidade mútua do titânio nas estruturas cristalinas CFC⁽²⁶⁾. Uma das principais vantagens da adição do Ti está no seu baixo custo, uma vez que há a possibilidade de adição deste elemento na forma de ferro-liga de Ti, que é comercialmente mais barata que as demais ferro-ligas⁽¹⁴⁾.

GORDON e BENNEKOM⁽⁶⁾ e KRISKIAK⁽²⁷⁾ mostraram que a adição de Ti leva à formação de precipitados mais estáveis que os de Cr elevando a temperatura de sensitização. Outra vantagem, está relacionada à aumento da resistência à corrosão por pite, uma vez que sulfetos de Ti tendem a se formarem preferencialmente no lugar de sulfetos de Mn que são conhecidos por agir como sítios iniciadores de pite.

Os precipitados de TiN formados na zona fundida do aço tendem a agir como nucleantes para a solidificação heterogênea, resultando em uma estrutura com grãos finos e equiaxiais. Além disto, na ZTA da solda, esses precipitados podem ancorar os contornos de grão retardando um intenso crescimento de grão.

De acordo com a literatura⁽⁶⁾, a quantidade de Ti necessária para uma completa estabilização é diretamente proporcional a quantidade C e N presentes e pode ser estimada por:

$$Ti = 0,15 + 3,7(C+N) \quad (3.2)$$

A equação 3.3 corresponde a parcela de titânio não utilizada para a formação de precipitados carbonetos e nitretos de titânio (ΔTi), ou seja, a quantidade desse elemento que deve permanecer em solução sólida em um aço.

$$\Delta Ti = [Ti] - 48/12 [C] - 48/14 [N] \quad (3.3)$$

A adição deste elemento, pode vir acompanhada por algumas desvantagens. Segundo FARIA⁽²⁸⁾ e MODENESI⁽⁹⁾, a presença de Ti em solução sólida ($\Delta Ti > 0$) tende a diminuir a ductilidade do aço devido ao endurecimento por solução sólida. A adição de titânio tende a gerar precipitados duros e de formato angular que podem atuar como concentradores de tensão na matriz ferrítica. Assim, é importante que o excesso desse estabilizante seja evitado como forma de minimizar a perda de tenacidade e de ductilidade do aço.

Outra desvantagem ocorre para casos de resfriamento rápido a partir de elevadas temperaturas, onde não há tempo suficiente para a formação de carbonetos e nitretos de Ti estáveis, podendo ocorrer a precipitação de cromo. Como consequência, ocorre a depleção de Cr na região em torno do precipitado que resulta em uma região sensitizada.

Ainda como desvantagem, tem-se a alta reatividade desse elemento, principalmente com o oxigênio de forma com que parte deste elemento adicionado não permanece em solução sólida.

Outros autores, citam a possibilidade das superfícies finais serem de qualidade inferior nos aços estabilizados com Ti quando comparados aos aços estabilizados com outros elementos de liga ou não estabilizados^(6,29).

3.3.2 Aço estabilizado com nióbio

Uma solução para as desvantagens trazidas pela adição de Ti na liga do aço inoxidável ferrítico é a estabilização com nióbio. Apesar de ser menos reativo que o Ti, o Nb forma carbonetos e nitretos estáveis sendo eficientes para prevenir a sensitização. Esse elemento combina com o carbono formando carbonetos (NbC) e carbonitretos Nb(C, N).

A adição de nióbio em aços inoxidáveis ferríticos gera um efeito de ancoramento dos contornos de grão (*bragging*), que reduz as taxas de crescimento de grão, resultando em grãos mais finos do que aqueles formados com a adição de titânio. A Figura 3.7 compara um aço estabilizado ao Nb com um não estabilizado^(26,30).

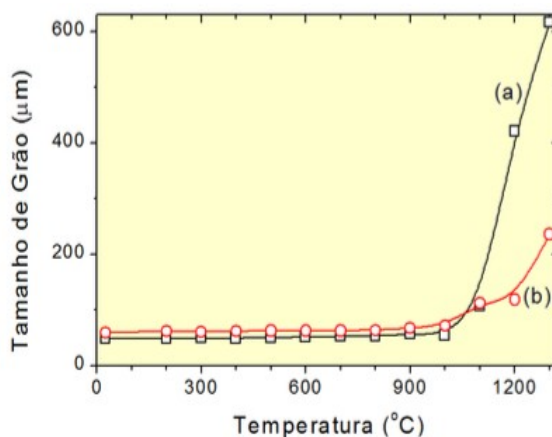


Figura 3.7: O tamanho médio do grão variando em função da temperatura de tratamento para dois aços inoxidáveis ferríticos 17% Cr (a) sem adição de Nb (b) com 0,6% de Nb e (C + N) = 0,08%⁽¹⁵⁾.

Ao contrário do aço estabilizado com titânio, a sensitização após um resfriamento rápido não é tão pronunciada e além disso, a adição em excesso de Nb tende a ter efeitos menos negativos que a de Ti.

O teor mínimo de nióbio para estabilização pode ser estimado de forma aproximada com a seguinte equação:

$$\%Nb(\min) = 7,7(C + N) \quad (3.4)$$

Uma desvantagem da adição de Nb nos aços inoxidáveis ferríticos é de, geralmente, resultar em soldas de baixa ductilidade e isto pode ser atribuído à dois fatores: Primeiramente, soldas com Nb podem apresentar fissuração na solidificação o que é provavelmente devido à presença de fase de baixo ponto de fusão que é formada nos contornos de grão como resultado da segregação de elementos. Em segundo lugar, os grãos da zona fundida são geralmente colunares, crescimento epitaxial (alongamentos do metal base) Figura 3.8, que podem gerar um plano de fragilidade nesta região. Aços estabilizados com Ti geralmente não exibem essa estrutura de solidificação porque os precipitados de TiN se formam ainda no

metal líquido proporcionando sítios de nucleação que auxiliam na formação de grãos equiaxiais menores. Esses grãos equiaxiais menores não irão se formar nos aços estabilizados somente com Nb^(6,31).

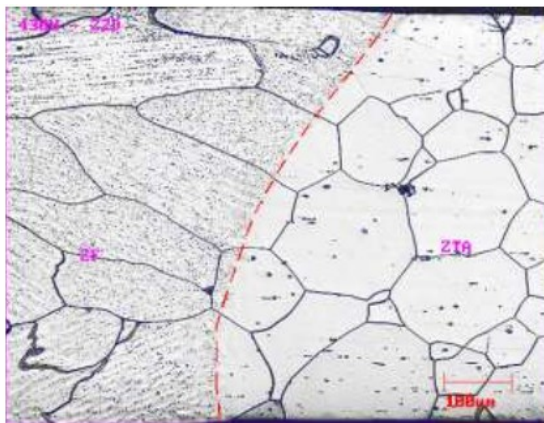


Figura 3.8: Crescimento epitaxial dos grãos de uma solda autóloga em um aço inoxidável⁽⁶⁾

Diferentemente dos precipitados formados com a adição de titânio, os precipitados de nióbio não diminuem significativamente a tenacidade do aço. Porém, a quantidade de estabilizante adicionada é crítica e acima de um determinado teor e a tenacidade tende a cair, como mostrado na Figura 3.9.

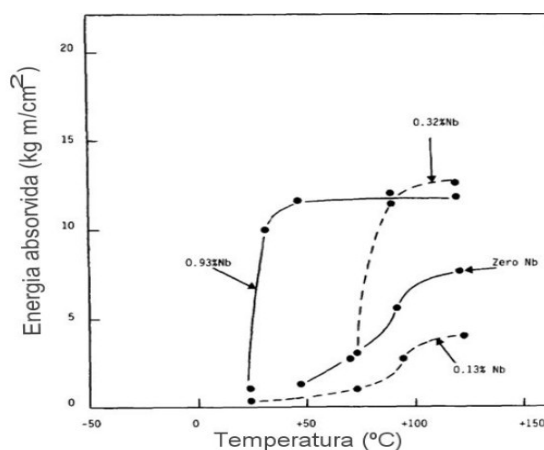


Figura 3.9: Curva de transição Charpy para um aço 18Cr-2Mo com diferentes adições de Nb⁽³²⁾.

3.3.3 Aço estabilizado com (Ti+Nb)

Como forma de reduzir-se os efeitos desfavoráveis da estabilização singular de Nb ou Ti e de acoplar suas vantagens, alguns aços inoxidáveis ferríticos são

estabilizados com a adição simultânea desses elementos, como ocorre no aço inoxidável AISI 439.

Uma das vantagens é que o elemento Ti reduz problemas de trincas de solidificação promovidos pelo Nb. Isto é devido as partículas de TiN serem formadas no metal líquido podendo agir como sítios de nucleação heterogêneos para o crescimento de cristais, resultando em uma estrutura equiaxial de grãos finos que melhorará as propriedades mecânicas na zona fundida⁽³³⁾.

Outra vantagem está na redução da necessidade de adição tanto do Nb quanto do Ti, sendo que no primeiro caso resulta em uma menor chance de formação de fases de baixo ponto de fusão na solda e, no segundo caso, reduz a formação de precipitados de carbonitreto de Ti de grandes dimensões que causam perda de tenacidade⁽⁶⁾.

Porém, de acordo com a literatura⁽⁹⁾, deve se ater para a quantidade de adição dos elementos estabilizantes, uma vez que uma adição muita alta tende a piorar a degradação das propriedades mecânicas, podendo levar à precipitação de compostos intermetálicos. Por um outro lado, teores muito baixos, permitem a depleção do cromo, deixando o aço susceptível à problemas de corrosão.

3.4 Corrosão

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica que pode ser aliada ou não à esforços mecânicos. Sendo uma reação espontânea, está sempre transformando os metais de tal forma que o seu desempenho e a sua durabilidade são reduzidos e tendem a não satisfazer aos fins que são designados^(16,34).

De acordo com NUNES e KREISCHER⁽³⁵⁾, as propriedades mecânicas e características de fabricação adequadas não são os únicos requisitos ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações, é necessário também que esses materiais resistam à ação do meio.

Os aços inoxidáveis são muito resistentes a diversos meios corrosivos, o que está relacionado com a formação de uma película fina, aderente e impermeável de

óxido de cromo sobre toda a superfície do aço. Essa película protege a superfície e tende a regenerar-se de forma espontânea quando por alguma razão, ela é degradada.

Apesar do bom desempenho em vários meios agressivos, os aços inoxidáveis ferríticos estão sujeitos a algumas formas de corrosão, como a corrosão uniforme, por pite e intergranular. De acordo com PADILHA⁽³⁶⁾, esses processos corrosivos podem ocorrer de forma simultânea e de maneira combinada. Neste trabalho, será avaliada a susceptibilidade à corrosão intergranular.

3.4.1 Corrosão Intergranular em aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis sofrem corrosão intergranular devido à precipitação de carbonetos e nitretos de cromo ao longo dos contornos de grão formando uma zona empobrecida de cromo. Esse fenômeno é conhecido como sensitização uma vez que torna o material sensível ao ataque intergranular por ação de um meio corrosivo, principalmente ácido⁽³⁷⁾.

A sensitização está relacionada com o tempo de exposição em uma faixa de temperatura e com o teor de elementos intersticiais. Algumas diferenças em relação à corrosão intergranular são observados entre a sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.

Na soldagem, a sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos ocorre durante o aquecimento entre 400 e 850°C onde as regiões mais sensíveis à esse fenômeno são aquelas aquecidas à temperaturas em torno de 650°C e tende à corrosão intergranular com a quantidade de carbono e com a agressividade do meio. Já em ligas ferríticas convencionais, a sensitização ocorre pela precipitação durante o resfriamento após aquecimento a temperaturas superiores a 925°C. Essa diferença está relacionada à solubilidade relativa de C e N na ferrita e na austenita, onde na ferrita são necessárias temperaturas mais elevadas para solubilizar esses elementos intersticiais. Dessa forma, a corrosão intergranular nos inoxidáveis ferríticos ocorre na ZF como também nas regiões da ZTA mais próximas da zona fundida ao passo que, nos austeníticos a corrosão é mais intensa em regiões onde a temperatura máxima atingida é da ordem de 675°C^(15,38).

Segundo DEMO⁽³⁹⁾, quando os aços inoxidáveis ferríticos são aquecidos à temperaturas superiores à 950°C, ocorre a dissolução de carbono e nitrogênio ricos em cromo, carboneto $M_{23}Cr_6$ e/ou nitreto Cr_2N respectivamente, na matriz ferrítica. Se o teor de C e N for baixo, como no caso de aços experimentais, eles podem ser mantidos em solução sólida após resfriamento rápido até a temperatura ambiente. Assim, esses aços teriam boa resistência à corrosão intergranular.

Se essas ligas são aquecidas no intervalo de temperatura entre 500 a 950°C, pode ocorrer rápida precipitação de carbonetos e nitretos de cromo. Entretanto, na faixa de temperatura entre 700 a 950 °C concomitantemente à precipitação ocorre a difusão de Cr na ferrita recuperando as regiões empobrecidas em torno dos contornos de grão. Portanto a resistência à corrosão é mantida apesar de ocorrer precipitação intergranular.

Já na faixa de temperatura entre 500 à 700°C onde também há a precipitação de carbonetos e nitretos ricos em cromo, a taxa de difusão do Cr é mais lenta não havendo recuperação das áreas com depleção.

Um fator importante a ser considerado é a quantidade mínima de elementos intersticiais que um aço ferrítico pode admitir para manter a resistência à corrosão. A Tabela 3.1, mostra os limites de solubilidade de carbono e nitrogênio na matriz ferrítica em diferentes temperaturas⁽⁴⁰⁾.

Tabela 3.1: Limite de solubilidade de C e N na ferrita em diferentes temperaturas⁽⁴¹⁾.

Elemento intersticial	Temperatura (°C)	Solubilidade %p	Solubilidade %atômica
C	723	0,02	0,095
	20	<0,00005	<0,00012
N	590	0,10	0,40
	20	<0,0001	<0,0004

A partir dos dados da tabela, observa-se que a ferrita admite uma quantidade de C e N de até 0,00015% em peso à 20°C o que é muito inferior aos produzidos em ligas comerciais. Assim, pode-se presumir que ocorra a precipitação de carbonetos e nitretos de cromo nessas ligas. Segundo CIHAL e STEFEC⁽⁴²⁾, para teores de C inferiores à 0,006% a precipitação de carbonetos de cromo não ocorreria de forma pronunciada. De acordo com FOLKHARD⁽²⁰⁾ e SEDRIKS⁽³⁷⁾ o aço inoxidável ferrítico ficaria susceptível à corrosão intergranular para teores de C e N na ordem de 0,01%.

Como citado, os aços inoxidáveis ferríticos comerciais geralmente apresentam elevados teores de elementos intersticiais onde o aquecimento à aproximadamente 950°C e posterior resfriamento rápido até a temperatura ambiente não são suficientes para impedir a precipitação de carbonetos e nitretos de cromo e a decorrente depleção de Cr em tornos desses precipitados. Dessa forma, esses aços estão susceptíveis à corrosão intergranular. Portanto, a soldagem assim como outros processos que expõem o aço inoxidável ferrítico à elevadas temperaturas (acima de 900°C) por um período de tempo suficientemente longo, tendem a deixar o material susceptível à corrosão intergranular.

Como já abordado anteriormente, uma outra maneira de inibir a formação de carbonetos e nitretos de cromo é a adição de elementos estabilizantes. Os precipitados formados com esses elementos são mais estáveis que os de cromo por possuírem menor solubilidade e somente se dissolverem na matriz ferrítica em temperaturas superiores à 1200°C. A adição adequada dos elementos estabilizantes inibe ou limita a expansão do campo austenítico entre 900 e 1200°C tendendo a manter uma estrutura completamente ferrítica em todas as temperaturas até a fusão e impedindo ou limitando a precipitação de carbonetos e nitretos de cromo. DEARDO et. al.⁽⁴³⁾ indica, para uma apropriada resistência à corrosão intergranular da solda dos aços inoxidáveis ferríticos, a relação:

$$\%(\text{Nb} + \text{Ti}) = 0,08 + 8\%(\text{C} + \text{N}) \quad (3.5)$$

Já TOMARI et. al.⁽⁴⁴⁾ determinaram o nível de Ti necessário para estabilizar os aços ferríticos com teor de 18% de Cr como:

$$\text{Ti} \geq 15(\text{C} + \text{N}) \quad (3.6)$$

Os autores LEE et al.⁽⁴⁵⁾, descreveram a primeira análise do perfil de concentração de cromo no contorno de grão do aço inoxidável ferrítico UNS S43000 sensitizado (16,8%Cr, 0,070%C) por microscópio eletrônico analítico. O aço foi aquecido a 1093°C e resfriado ao ar, Figura 3.10. Ao longo do tratamento térmico, o estudo mostrou que os carbonetos de cromo são dissolvidos na matriz, entretanto o resfriamento ao ar não foi suficientemente rápido para evitar a precipitação de

carbonetos de Cr nas regiões adjacentes aos contornos de grão. A extensão da zona empobrecida em cromo foi de 4000 Å à partir do centro do carboneto.

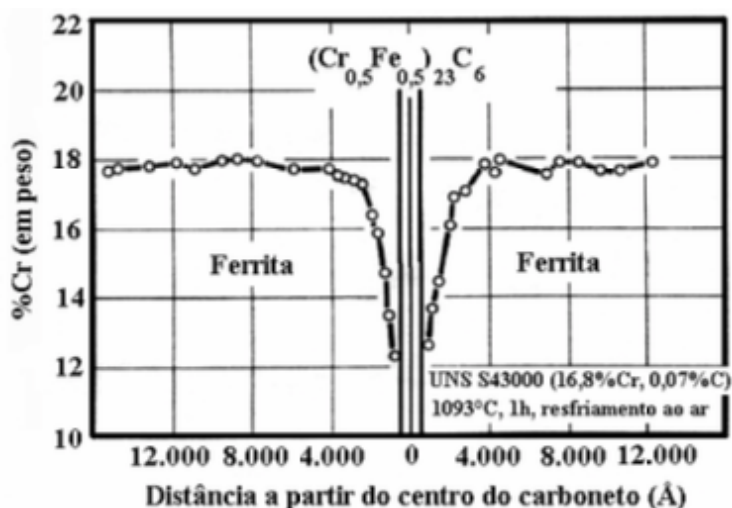


Figura 3.10: Perfil de cromo para um aço inoxidável ferrítico sensibilizado⁽⁴⁵⁾.

3.4.2 Ensaios de corrosão

3.4.2.1 Ensaio por imersão

A análise da susceptibilidade à corrosão intergranular pode ser realizada por ensaios de imersão, como a Prática A (Norma ASTM 262-86)⁽⁴⁶⁾ para aços inoxidáveis austeníticos e a Prática W (Norma ASTM 763-93)⁽⁴⁷⁾ para aços inoxidáveis ferríticos. Essas duas normas apresentam os procedimentos para a investigação da possibilidade de susceptibilidade ou não à corrosão intergranular.

A Prática W é um método rápido de identificação que é realizado por exame metalográfico posterior ao ataque eletrolítico por 90 s em uma solução 10% p de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ e uma densidade de corrente de 1 A/cm² à temperatura ambiente. A Prática é simples e é utilizada apenas para aceitação de um material e não para a sua rejeição e caso a amostra não seja aceita é necessário utilizar uma das outras práticas descritas na norma (Práticas X, Y ou Z). A estrutura adquirida através do exame metalográfico pode ser classificada como “degrau”, “vala” ou “mista”, Figura 3.11.

A estrutura “degrau”, é gerada pela diferença nas velocidades de dissolução devido à orientação cristalográfica portanto, neste tipo só são observados degraus entre os grãos,

sem valas. Isto significa que o material não está sensitizado, uma vez que os contornos de grãos estão livres de precipitados de carbonetos de cromo.

Por outro lado, a estrutura tipo “vala”, é aquela onde um ou mais grãos são completamente circundados por valas. Essa estrutura indica a presença de carbonetos ricos em cromo nos contornos de grão mas não define se o material está sensitizado. Desse modo, o uso de outras práticas da norma ou a realização de ensaios eletroquímicos específicos são necessários para detectar quantitativamente a susceptibilidade à corrosão intergranular do material.

A estrutura tipo “mista”, possui algumas valas além dos degraus, mas sem contornar completamente um único grão.

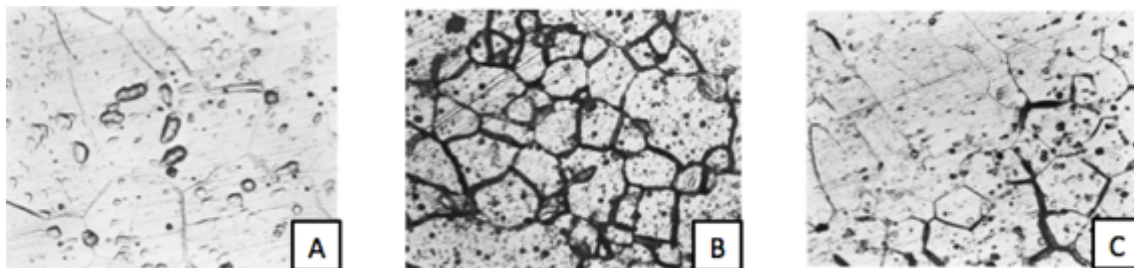


Figura 3.11: Estrutura resultante Prática W. A- Estrutura degrau; B- Estrutura vala; C- Estrutura mista⁽⁴⁷⁾.

De acordo com a norma, tanto a estrutura em degraus quanto a mista são consideradas aceitáveis, indicando resistência à um ataque intergranular. Já a estrutura de vala é considerada inaceitável exigindo ensaios adicionais para comprovar-se a sensitização do aço.

Como forma de avaliar o efeito dos tratamentos isotérmicos na resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000 SERNA-GIRALDO⁽⁴⁰⁾, utilizou a Prática W com posterior análise no microscópio óptico e eletrônico de varredura. Através dessa técnica adquiriu-se micrografias que revelaram a formação de degraus nos contornos de grão quando o aço foi submetido à temperaturas de tratamento isotérmico mais baixas e menores tempos e à medida em que aumentou-se o tempo e a temperatura observou-se a presença de valas.

3.4.2.2 Ensaio de reativação eletroquímica (DL-EPR)

A técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica foi idealizada por CIHAL ET AL.⁽⁴²⁾ como um ensaio rápido, quantitativo e não destrutivo para estabelecer o grau de sensitização em aços inoxidáveis austeníticos. Atualmente esta técnica tem sido utilizada em aços inoxidáveis ferríticos, com alteração da solução e do potencial de corrosão, que variam de acordo com o material a ser estudado.

O ensaio de reativação eletroquímica potenciocinética ou *double loop* é realizada em um potenciostato, com um auxílio de sistema de medidas eletroquímicas controladas por um computador, Figura 3.12:

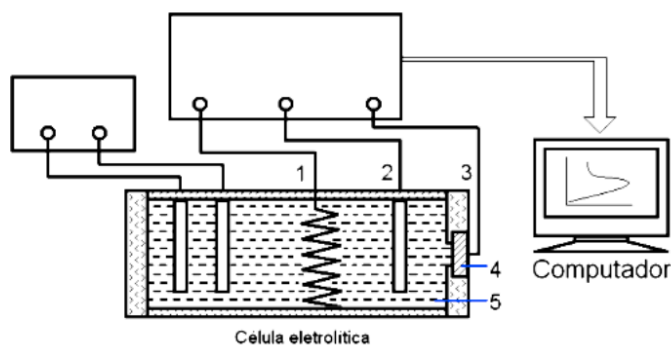


Figura 3.12: Representação esquemática do sistema empregado para a técnica DL-EPR⁽⁴⁸⁾. 1- Contra-eletródo; 2- Eletrodo de referência; 3- Eletrodo de trabalho; 4- Amostra; 5- Eletrólito

Esta técnica consiste em polarizar anódicamente, a partir do potencial de corrosão a amostra até um potencial onde o material encontra-se passivo. Quando atingido este potencial a amostra é polarizada novamente até o potencial de corrosão inicial. Este processo resulta em dois picos de densidade anódica, a corrente anódica de ativação (i_a) do estado ativo para o estado passivo e a corrente de reativação (i_r) durante o retorno para o estado ativo. A razão entre i_r e i_a representa o grau de sensitização da amostra (DOS)⁽⁴⁰⁾.

No método potenciodinâmico varia-se continuamente o potencial de eletrodo (E) e registra-se a variação de corrente, que também varia de forma contínua. O declive da reta de variação de potencial do eletrodo com o tempo representa a velocidade da varrimento (mV/s ou V/h) Figura 3.13.

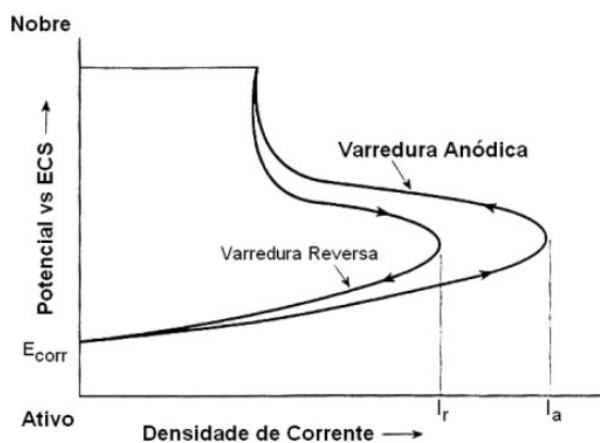


Figura 3.13: Diagrama esquemático do ensaio DL-EPR. E_{corr} : potencial de corrosão; I_r : corrente de reação; I_a : corrente de ativação⁽⁴⁰⁾.

Nesta técnica geralmente utiliza-se uma célula convencional com três eletrodos, consistindo o eletrodo de trabalho (amostra), eletrodo de referência e um contra-eletrodo, normalmente, de platina.

Diversos trabalhos utilizaram a técnica DL-EPR^(40,48-52) como forma de avaliar a sensibilização em aços inoxidáveis ferríticos. Há algumas divergências com relação à alguns valores de parâmetros e com relação à solução, que variam de acordo com o material utilizado. Neste trabalho, os parâmetros utilizados, assim como a solução foram baseados na literatura^(40,48) e testados como forma de obter-se resultados mais precisos para os materiais estudados.

4 METODOLOGIA

4.1 Aspectos Gerais

Como estabelecido nos objetivos, nesta dissertação foram estudadas a microestrutura, a susceptibilidade à corrosão intergranular e a dureza de aços inoxidáveis ferríticos AISI 430 com adições de Nb, Ti e (Ti+Nb) e do aço não estabilizado, variando-se a energia de soldagem (H).

Nos testes de soldagem, utilizou-se o processo TIG mecanizado com dois níveis de energia onde alterou-se a corrente aplicada. Para cada aço e energia de soldagem foram realizados três cordões, resultando em um total de 24 cordões de solda como resumido na Figura 4.1. As caracterizações microestruturais dos corpos-de-prova cortados a partir dos cordões foram realizadas através de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços foi avaliada por ensaios eletroquímicos que incluíram a Prática W (Norma ASTM 763)⁽⁴⁶⁾ para análise qualitativa e o método de reativação potenciodinâmica *double loop* (DL-EPR) para análise quantitativa da sensitização. Os valores de dureza da solda e do metal base dos aços foram obtidos através de microdureza Vickers. A Figura 4.2 mostra a metodologia resumidamente.



Figura 4.1: Quantidade de cordões de solda realizados.

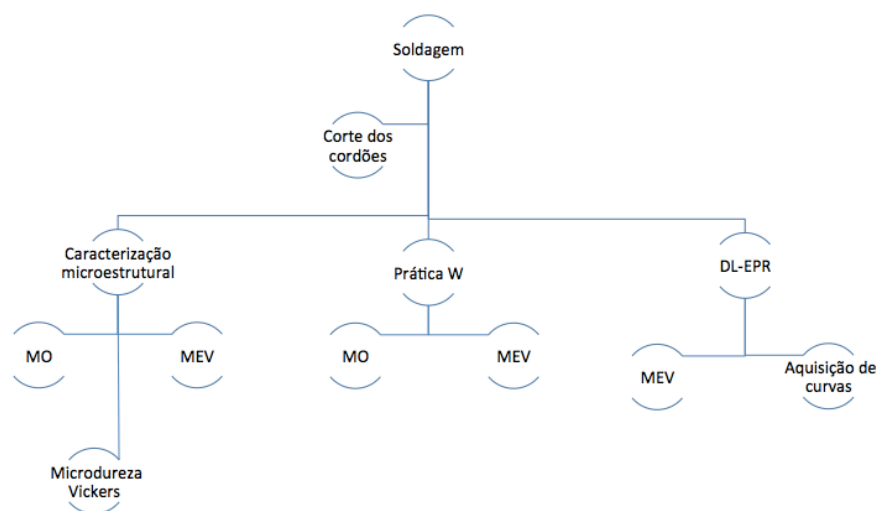


Figura 4.2: Fluxograma da metodologia realizada no estudo.

4.2 Materiais e Equipamentos

Esta seção apresenta uma descrição dos materiais e equipamentos utilizados neste trabalho.

4.2.1 Materiais

As composições químicas dos aços inoxidáveis ferríticos comerciais AISI 430, AISI 430 com adição de Nb, AISI 430 com adição de Ti e AISI 439 com adição de Ti e Nb utilizados neste estudo são dadas na Tabela 4.1. As chapas de aços fornecidos pela *APERAM SOUTH AMERICA* foram laminadas à frio resultando em uma espessura média de 1,5 mm.

Tabela 4.1: Composição química dos metais base usados no estudo (valores em % de massa, exceto o nitrogênio que está em ppm).

Elementos	C	Mn	Si	P	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	N
AISI 430	0,050	0,179	0,347	0,0341	16,16	0,146	0,005	0,005	0,002	624
430 Nb	0,021	0,15	0,37	0,026	16,37	0,141	0,007	0,412	0,000	259
430 Ti	0,017	0,19	0,40	0,023	16,32	0,276	0,011	0,008	0,130	113
439(Ti+Nb)	0,007	0,12	0,48	0,032	17,28	0,185	0,008	0,204	0,130	213

4.2.2 Equipamentos

A fonte de energia utilizada para as operações de soldagem é transistorizada multiprocessos (INVERSAL 300 da IMC). A corrente de soldagem e tensão foram coletados e armazenados em microcomputador com um sistema digital de aquisição de dados Data Translation USB Série ECON, modelo DT9816 e analisados com o programa SINAL.

Para o deslocamento do corpo-de-prova durante a soldagem foi utilizada a tartaruga Tartilope V1 fabricada pela IMC cujas especificações básicas são faixa de velocidade de 5 a 160 cm/min (0,83 a 26,67 mm/s), posicionamento de 0 a 9999 mm e 1 eixo de movimentação. A Figura 4.3 mostra a montagem dos equipamentos utilizados nos testes de soldagem.

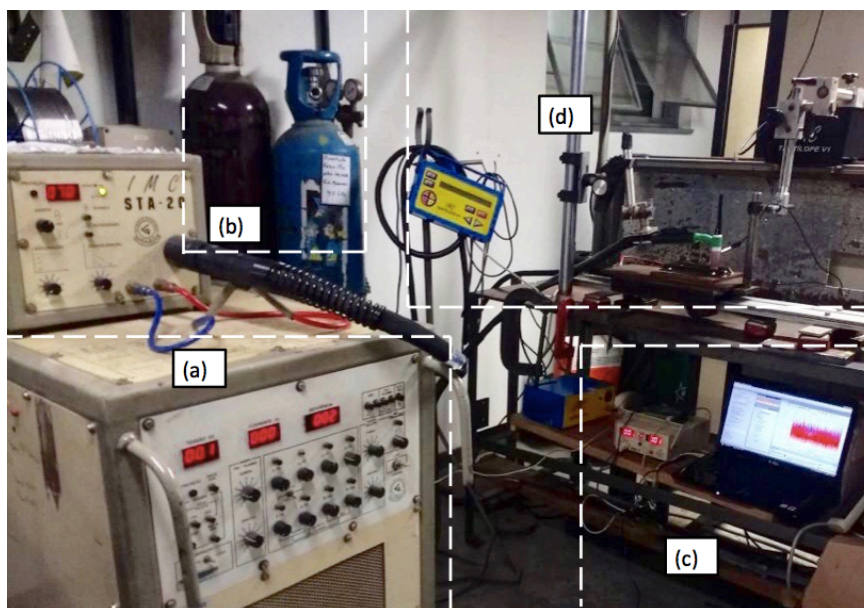


Figura 4.3: Montagem do equipamento para soldagem. a) Fonte universal b) Cilindro de gás (Ar) c) Sistema de aquisição de dados d) Tocha acoplada a tartaruga.

As análises microestruturais foram realizadas em um microscópio óptico metalográfico marca Leitz, modelo Metallux II e imagens foram registradas em uma câmara Digital Leica DFC 290 controlada pelo software Leica Application Suite V3, instalado em um microcomputador, assim como no microscópio eletrônico de varredura modelo INSPECT S50 da marca FEI.

Para a realização da Prática W, utilizou-se a fonte ElectroMet 4 da BUEHLER (Figura 4.4) para a obter a corrente desejada, variando-se o potencial, conforme a norma ASTM 763. Após o ensaio, as amostras foram analisadas no MO e no MEV.



Figura 4.4: Fonte utilizada na Prática W.

O ensaio eletroquímico de reativação potenciodinâmica *Double Loop* foi realizado com o auxílio de um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 100 acoplado a um computador com *software* NOVA 2.1, Figura 4.5.

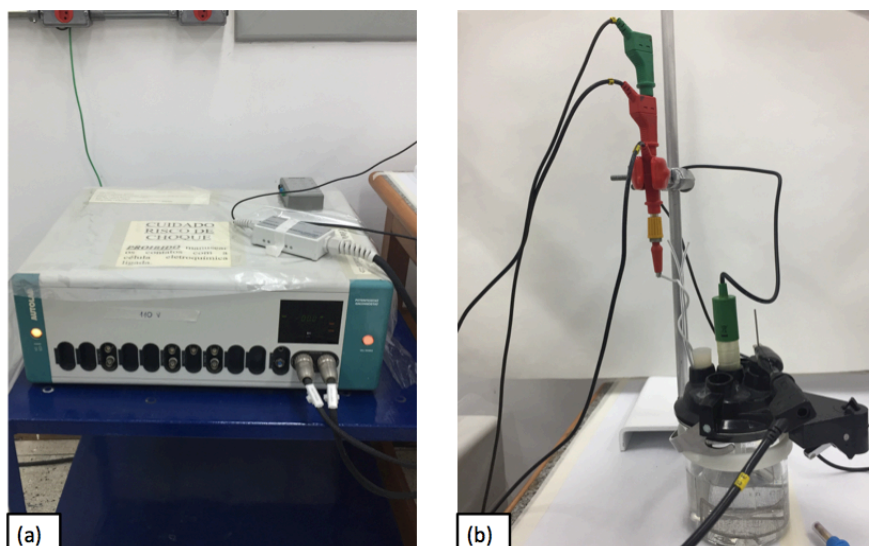


Figura 4.5: Equipamentos utilizados para o ensaio DL-EPR. a) Potenciostato b) Montagem eletrodos e corpo-de-prova na solução 0,5 M de H_2SO_4 .

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados com o equipamento SHIMADZU modelo HMV Micro Hardness Tester Figura 4.6.

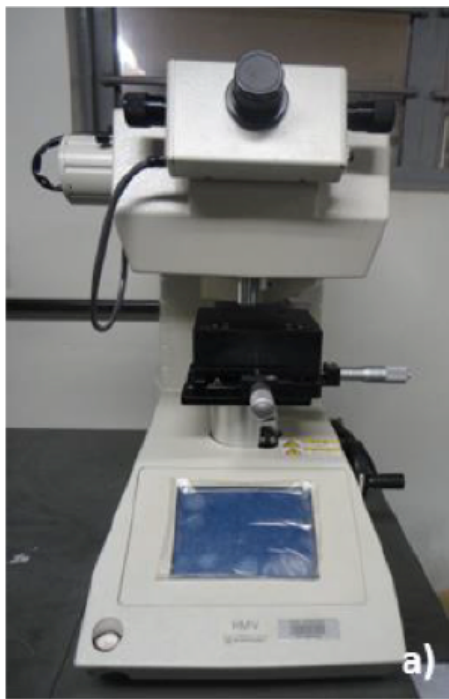


Figura 4.6: Aparato de microdureza Vickers.

4.3 Procedimento Experimental

4.3.1 Soldagem

O processo de soldagem realizado foi o TIG mecanizado. Previamente à operação as chapas foram devidamente lavadas e limpas com acetona para retirada de sujeiras em sua superfície. A deposição de cordões sobre chapa foi feita com dois níveis de energia de soldagem que foi variada alterando-se a corrente. O gás de proteção utilizado foi de argônio e não se utilizou metal de adição (soldagem autógena).

Os testes de soldagem foram realizados utilizando uma tocha refrigerada a água com um bocal de proteção cerâmico de diâmetro interno igual a 10 mm e um eletrodo de tungstênio dopado com óxido de tório (AWS A5.12 EWTh-1)⁽⁵³⁾ com diâmetro de 2,4 mm.

A Figura 4.7 representa de forma esquemática da bancada de teste, que foi composta por um dispositivo de movimentação (tartaruga) acoplado a uma placa de cobre utilizada para uniformizar as condições de extração de calor, onde foram colocados os corpos-de-prova a serem soldados. Essa disposição permitiu o ajuste preciso da velocidade de soldagem enquanto a tocha esteve estacionária. Foi utilizado também um dispositivo de fixação que permitiu uma regulagem para o posicionamento da tocha, permitindo manter a distância entre o eletrodo e a amostra (comprimento de arco) constante para todos os testes. Para cada nível de energia de soldagem foram feitos três cordões em cada aço, totalizando-se vinte e quatro corpos de prova soldados. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros de soldagem utilizados.

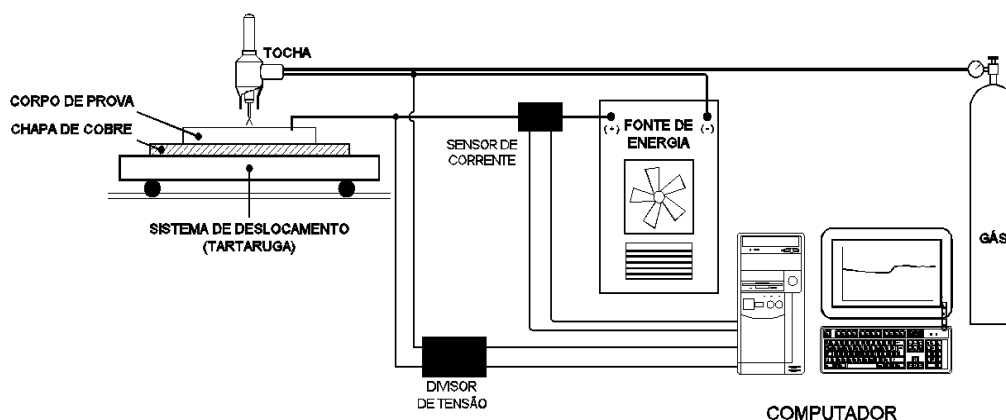


Figura 4.7: Esquema da bancada de teste.

Tabela 4.2: Parâmetros de soldagem utilizados.

Corrente (A)	Tensão (V)*	Vazão de gás (L/min)	Velocidade de soldagem (mm/s)	Comprimento de arco (mm)	Energia de soldagem (kJ/mm)**
60	11	12	4,17	2	0,158
120	11	12	4,17	2	0,316

*Estimativa aproximada de valores obtidos diretamente da fonte.

** Calculada pela Equação 4.1.

Através da Equação 4.1 é possível calcular a energia de soldagem do processo de soldagem TIG autógeno.

$$H = \frac{1}{vT} \int_0^T VI dt \approx \frac{VI}{v} \quad (4.1)$$

4.3.2 Corte e preparação metalográfica

Após a soldagem, os cordões de solda produzidos foram cortados em uma policorte. O início e o final dos cordões, (15 mm de cada extremidade) foram descartados para evitar os transientes térmicos destes períodos além de possíveis instabilidades iniciais do arco. Foram cortadas amostras com dimensões de 10 mm de comprimento e 15 mm de largura e a face dos cordões de solda foram as regiões analisadas, Figura 4.8.

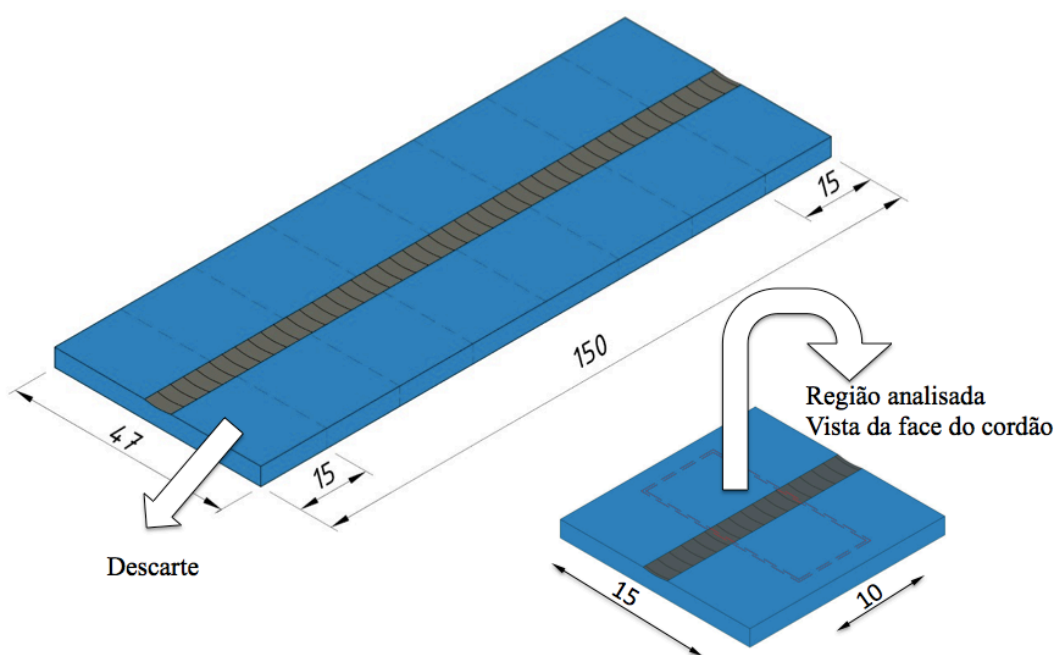


Figura 4.8: Esquema do corte do cordão de solda e da região analisada (escalas em mm).

Para a caracterização microestrutural e determinação de microdureza Vickers, as amostras foram embutidas em baquelite de modo a deixar a superfície do cordão exposta. O acabamento superficial foi até lixa #1200 e polidas até diamante 1 μm .

Nos ensaios de corrosão, os corpos-de-prova foram embutidos em resina epóxi. Antes do embutimento, as amostras foram lixadas em todas as suas faces até lixa #600 para remover rebarbas causadas pelo corte, possível oxidação devido à soldagem e para obter-se uma boa aderência e continuidade na interface metal/resina eliminando a possibilidade de corrosão por fresta. Em seguida, foi realizada solda por descarga capacitiva com um cabo de cobre necessária ao contato elétrico. A área exposta para os ensaios eletroquímicos e para a caracterização microestrutural foi de

aproximadamente 4,0 cm². Os acabamentos superficiais variaram conforme o tipo de ensaio: lixa #600 para a polarização potenciodinâmica e diamante 1 µm para a Prática W.

4.3.3 Caracterização dos metais de base e das soldas

A caracterização microestrutural dos cordões de solda e identificação dos microconstituintes presentes foram realizados utilizando o reagente Vilella (1 g de ácido pícrico + 5 ml de ácido clorídrico + 100 ml de álcool etílico) o qual revela a presença de partículas de segunda fase e martensita em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. Depois de revelada a microestrutura, os corpos-de-prova foram avaliados por microscopia óptica e eletrônica de varredura.

A caracterização via microscopia óptica consistiu na identificação dos constituintes microestruturais e precipitados (carbonetos, nitretos ou carbonitretos) e as análises via microscopia eletrônica de varredura de registros fotográficos com maiores ampliações dos constituintes presentes e investigações mais detalhadas dos precipitados. Os parâmetros de análise como ampliações, tensão de excitação e distância focal foram padronizados.

4.3.4 Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza foram realizados em um microindentador com penetrador piramidal de diamante de 136° de conicidade. As medidas foram realizadas com a movimentação do corpo-de-prova sobre a bancada do aparelho, com observação por uma lente de ampliação de 40 vezes. Foi utilizada uma carga de 0,2 kgf aplicada por 10s conforme a norma ASTM E92⁽⁵⁴⁾.

Para análise do perfil de dureza da região soldada e do metal base, foi desenvolvida uma metodologia que foi repetida em todas as amostras analisadas. Foram feitas em média 42 endentações em cada amostra. As endentações foram feitas longo da seção transversal do metal base, da zona termicamente afetada e da zona fundida como mostrado na Figura 4.9. As distâncias entre as endentações a, b e c foram de 0,75, 0,25 e 0,25 mm, respectivamente.

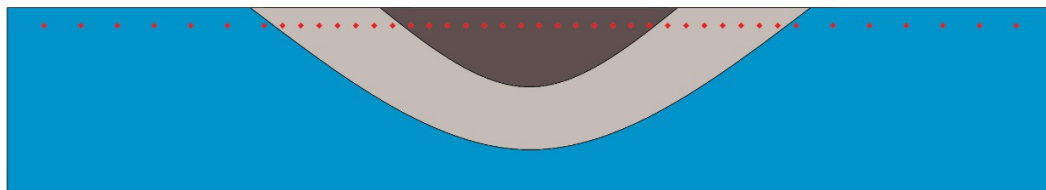


Figura 4.9: Esquema da distância das endentações realizadas transversalmente.

4.3.5 Ensaios de corrosão

4.3.5.1 Prática W (ASTM 763)

A análise de susceptibilidade à corrosão intergranular foi realizada seguindo a Prática W da norma ASTM⁽⁴⁶⁾. As amostras foram polidas com paste de diamante até 1 μm e submetidas ao ataque eletrolítico em uma solução de 10% p de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em água destilada com densidade de corrente de 1 A/cm^2 à temperatura ambiente por um período de 90 s.

Foi realizado o contato elétrico com a fonte a partir do fio de cobre soldado nos corpos-de-prova embutidos em resina epóxi de forma a atingir a densidade de corrente desejada para cada corpo-de-prova. A Figura 4.4 apresenta o arranjo experimental do ensaio. Após o ensaio os corpos-de-prova foram examinados em microscópio óptico e eletrônico de varredura.

4.3.5.2 DL-EPR

Para este ensaio, foi utilizada a solução 0,5 M de H_2SO_4 . As amostras devidamente lixadas foram imersas nessa solução e submetidas à polarização anódica potenciodinâmica com o objetivo de se estabelecer um potencial em que todos os aços se encontravam passivos. A partir disso foi determinado o potencial passivo de 300 mV para todos os aços.

Após a aquisição do potencial de passivação as amostras foram submetidas ao ensaio potenciodinâmico *double loop*. Os corpos-de-prova foram lixados até #600 imediatamente antes da imersão na solução (0,5 M de H_2SO_4) onde permaneceram por 300 s antes de iniciar-se a polarização. Então foram polarizados anodicamente a partir do potencial de corrosão com uma taxa de varredura de 1,67 mV/s até atingir-se o potencial previamente estabelecido de 300 mV onde encontravam-se passivos. Em

seguida, este potencial foi reduzido até o potencial inicial com a mesma velocidade de varredura.

A primeira etapa da curva de polarização é denominada como de ativação e após atingir o potencial de passivação, tem-se a etapa de reativação. Os valores de densidade de corrente, i_a e i_r (seção 3.4.2.2) foram auferidos diretamente da tabela de pontos da curva, como também com o auxílio do *software* Origin[®]. O grau de sensitização foi calculado pela razão (i_r/i_a).

Utilizou-se como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS). Este foi disposto em frente as amostras de forma a manter uma distância padrão em todos os ensaios para conseguir uma melhor reprodutibilidade. O contra-eleto do consistiu em uma haste de platina que foi acoplada à resina de forma que esta não tocasse nas amostras. O eletrodo de trabalho eram as próprias amostras embutidas à resina epóxi e presas à um fio de contato de cobre isolado que foi conectado ao potenciostato. Foram feitas medidas em triplicatas para garantir a reprodutibilidade do ensaio. A Figura 4.10 representa o arranjo experimental do ensaio.

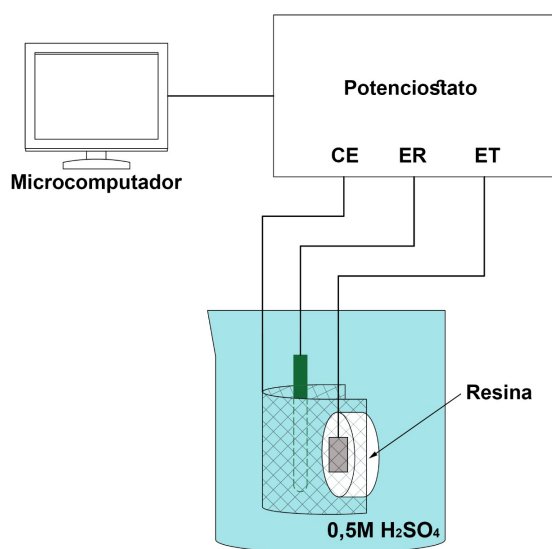


Figura 4.10: Esquema do arranjo experimental para o ensaio DL-EPR.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise microestrutural metal base

As Figuras 5.1 (A-D) e 5.2 (A-D) mostram as micrografias obtidas do através do MO e MEV respectivamente de corte transversal dos aços na condição recebida.

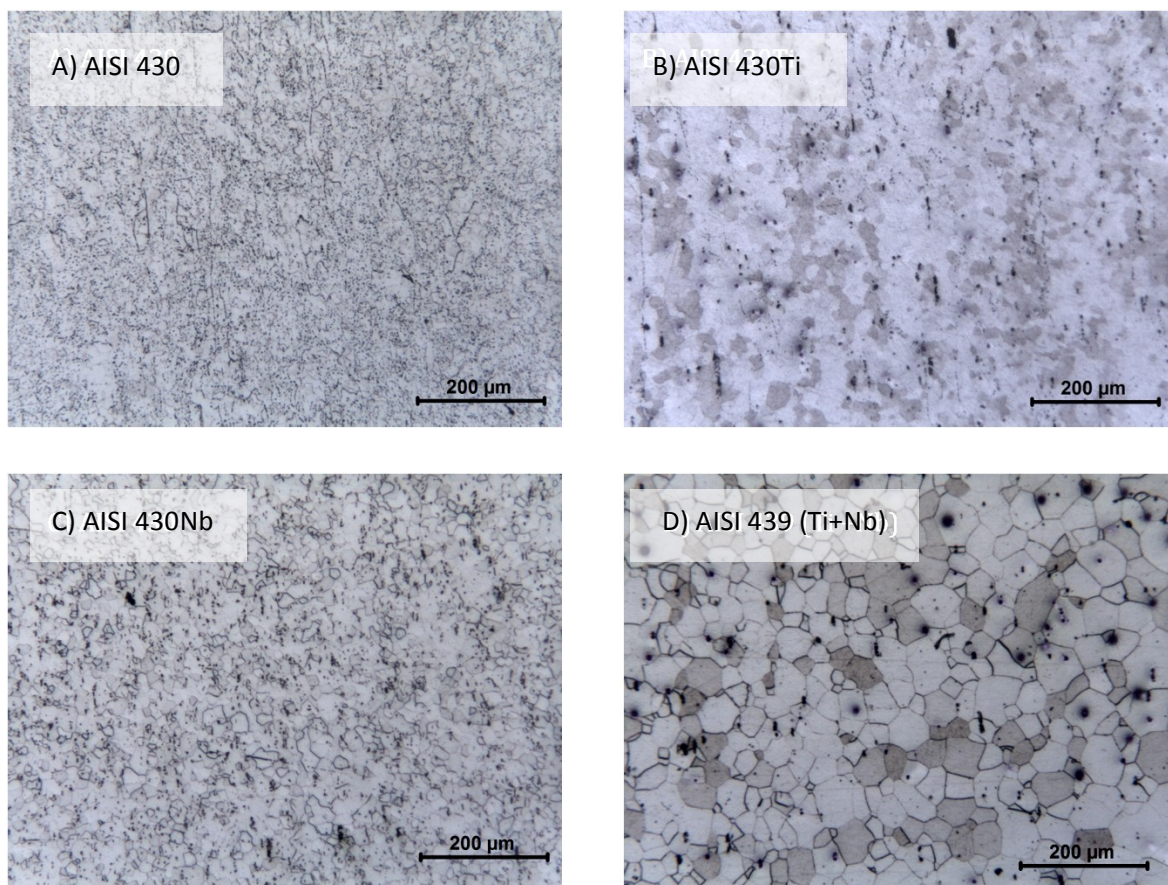


Figura 5.1: Microestrutura através da microscopia óptica (MO) dos metais base. Ataque: Vilella.

Na Figura 5.1, observa-se nos quatro aços microestrutura de grãos da ferrita recristalizados, com leve orientação devida aos processos anteriores de laminação. O aço com adição de Ti + Nb (Figura 5.1D) apresentou um maior tamanho de grão.

Na Figura 5.2, nota-se precipitados concentrados principalmente nos contornos de grão. Na amostra do AISI 430 não estabilizado (Figura 5.2A), é possível observar a presença de precipitados, em geral, arredondados dispersos na matriz porém, o tamanho destes não possibilita identificar a sua composição por EDS. Com base em dados da literatura^(40,45,55-56), estima-se que esses precipitados sejam carbonetos e/ou nitretos de

romo. Na amostra do AISI 430Ti (Figura 5.2B), as análises dos precipitados por EDS indicaram teores de titânio entre 64 e 72%p. Estes teores são inferiores aos esperados para o Ti(C,N) (77 a 80%Ti), mas podem ser explicados pela eventual dissolução de outros elementos no carbonitreto de titânio⁽⁵⁷⁾ ou, mais provavelmente, pelo volume excitado pelo feixe de elétrons na análise por EDS ser maior que o volume dos precipitados. Na amostra do aço AISI 430Nb (Figura 5.2C), os precipitados encontram-se distribuídos na matriz e também concentrados nos contornos de grão. A análise por EDS indicou teores entre 58 e 71%p de nióbio. Na amostra do aço AISI 439 (Figura 5.2D) os teores detectados foram entre 52 e 80%p de Ti e 5 e 28%p de Nb.

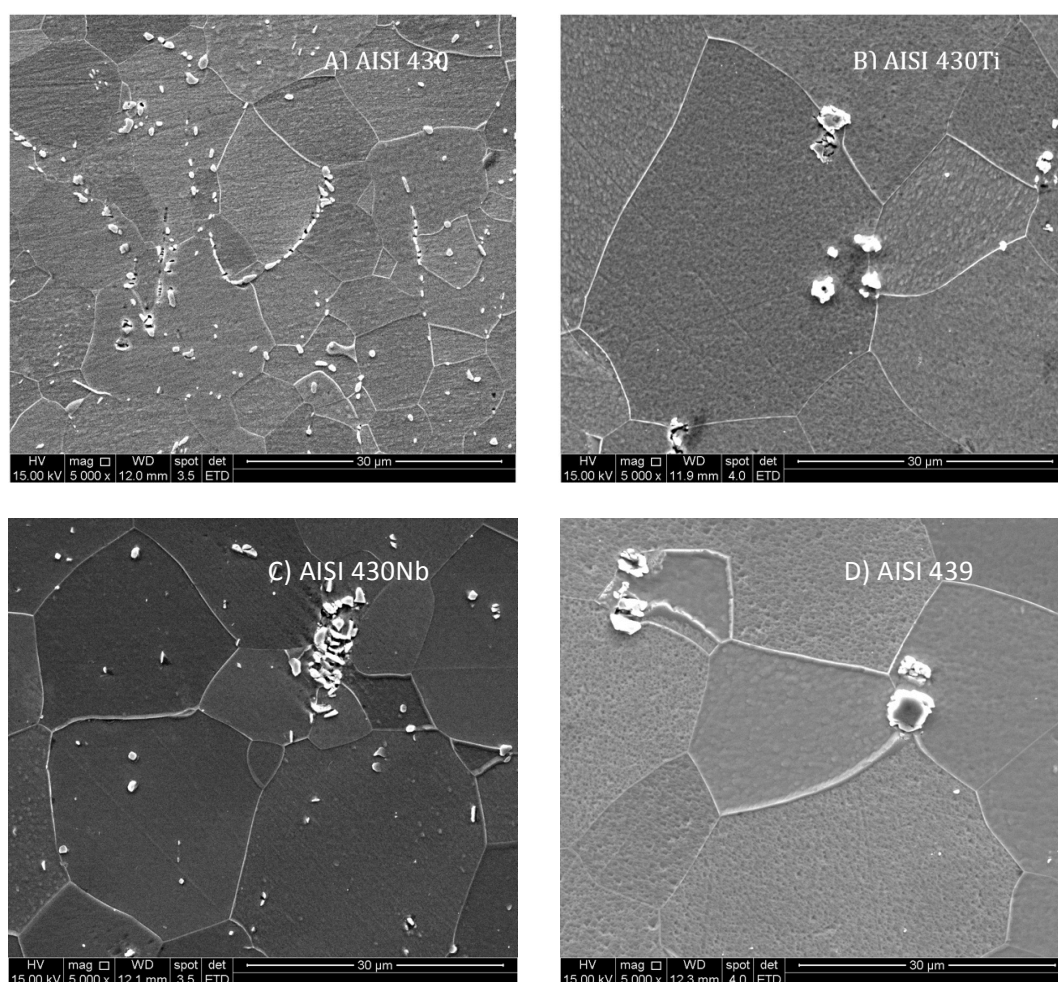


Figura 5.2: Microestrutura dos metais base através do MEV. Ataque: Vilela

5.2 Análise microestrutural região da solda

Uma visão geral por microscopia óptica da variação microestrutural nas soldas dos aços estudados é mostrada nas Figuras 5.3(A-D) e 5.4(A-D) para as condições de menor e maior energia de soldagem respectivamente.

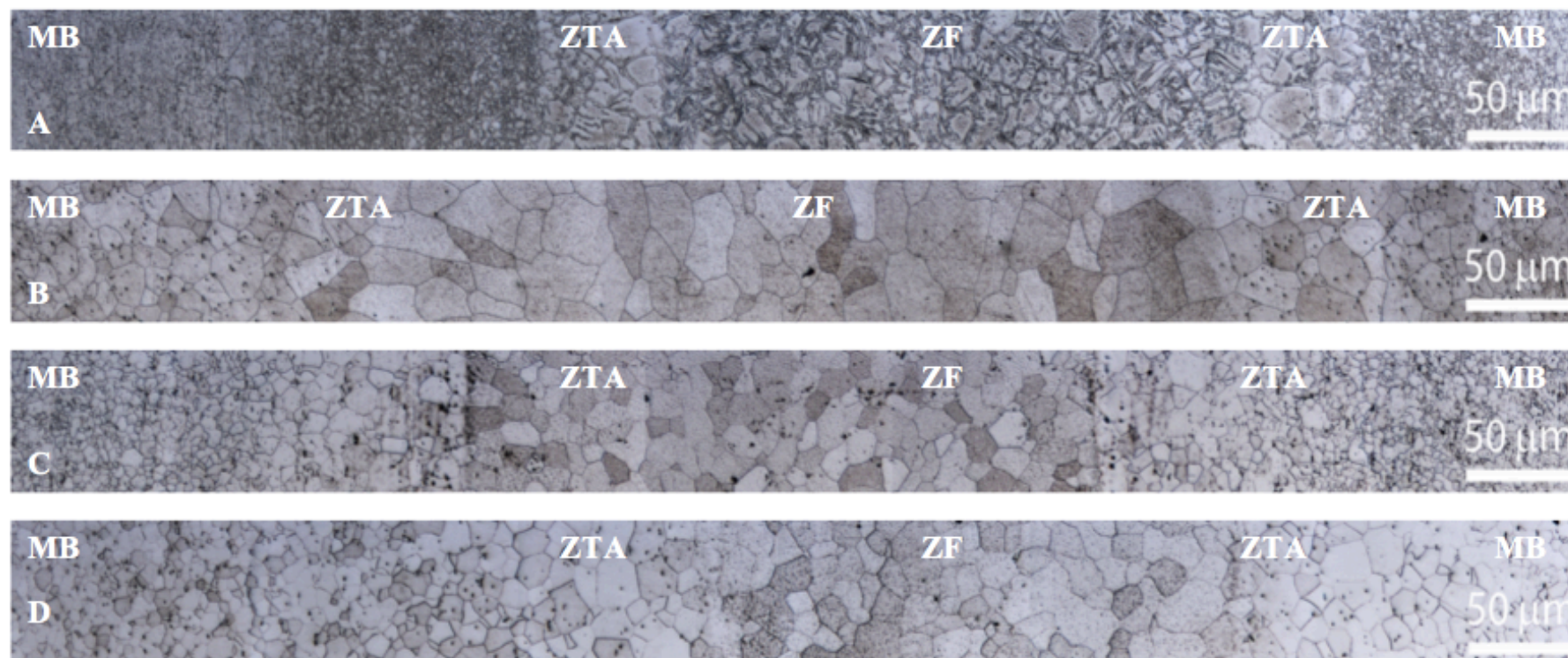


Figura 5.3: Variação da estrutura ao longo da junta feita com energia de soldagem de 60 kJ/mm. MO. Ataque: Vilella. (A) AISI 430 (B) AISI 430Ti (C) AISI 430Nb (D) AISI 439.

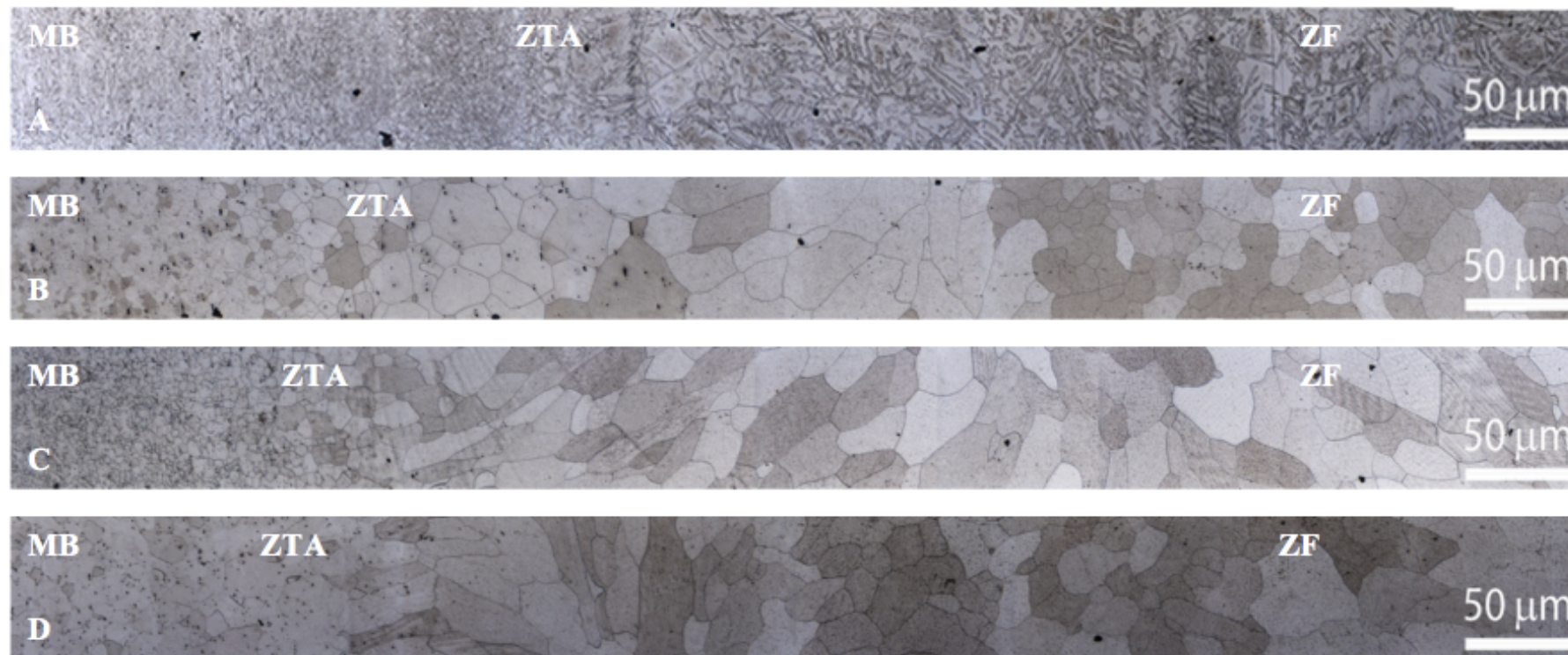


Figura 5.4: Variação da estrutura ao longo da junta feita com energia de soldagem de 120 kJ/mm. MO. Ataque: Vilella. (A) AISI 430 (B) AISI 430Ti (C) AISI 430Nb (D) AISI 43

Percebe-se, comparando as Figuras 5.3 e 5.4, que as regiões afetadas pelo calor de todos os aços apresentam crescimento de grão mais pronunciado na condição de maior energia de soldagem. Isto é justificado pelos maiores tempos a alta temperatura associados com um maior valor de energia imposta, o que favorece um maior crescimento de grão⁽⁵⁸⁾. A largura da região afetada também aumenta para uma maior energia, embora isso não esteja claramente evidenciado nas Figuras 5.3 e 5.4.

Não se observam mudanças relevantes na microestrutura dos metais de base, que permanecem semelhante à dos aços laminados. Isto ocorre porque essas regiões foram submetidas a um ciclo térmico com temperaturas inferiores à 800-900°C, não causando mudanças relevantes.

Para as amostras dos aço AISI 430 não estabilizado submetidas às condições de soldagem estudadas, Figuras 5.3A e 5.4A, observa-se uma rede de martensita em torno dos contornos de grão da ferrita na ZTA e na ZF, que pode ser vista de maneira mais clara na Figura 5.5. Essa estrutura é justificada pelos teores de elementos intersticiais (C+N) suficientemente elevados para possibilitar a formação de austenita em temperaturas em torno de aproximadamente 900 e 1200°C. Nas regiões da ZTA submetidas a temperaturas de pico superiores a cerca de 1200°C e na ZF, a austenita se forma no resfriamento principalmente nos contornos de grão da ferrita. No resfriamento posterior nas condições normais encontradas na soldagem, esta austenita se transforma em martensita formando uma rede relativamente contínua ao longo dos contornos de grão ferríticos. Desta forma, durante a soldagem, o aço sofre transformação parcial da ferrita em altas temperaturas apresentando estrutura bifásica, ferrita/austenita, e estrutura ferrita/martensita após o resfriamento rápido^(1,11). A Figura 5.6 apresenta os cálculos termodinâmicos para o aço AISI 430 realizados através do *software* ThermoCalc. Através dos cálculos termodinâmicos é prevista a presença de uma microestrutura ferrítica, de austenita em altas temperaturas que se transforma em martensita no estado sólido (não prevista nos cálculos termodinâmicos) e de precipitados de carbonetos e nitretos de cromo o que está em conformidade com os resultados obtidos.

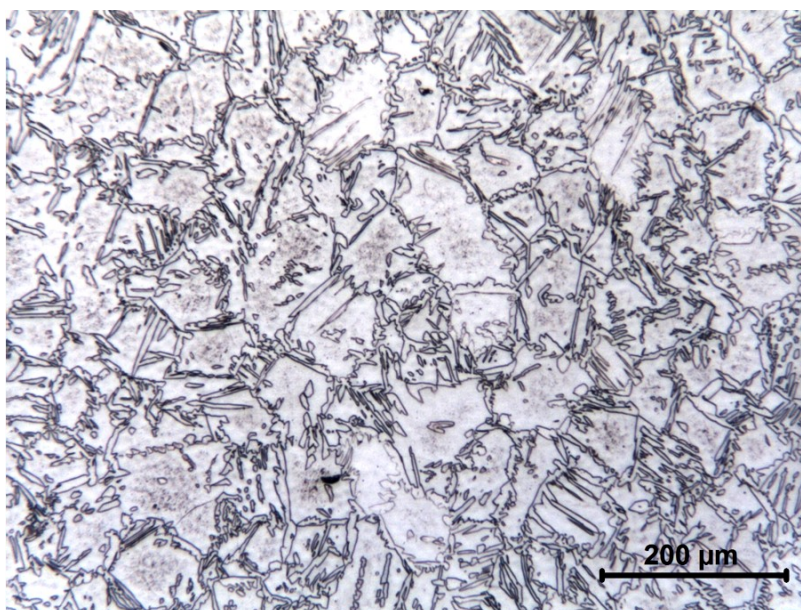


Figura 5.5: ZF AISI 430. Aumento 100x.MO. Ataque Vilella.

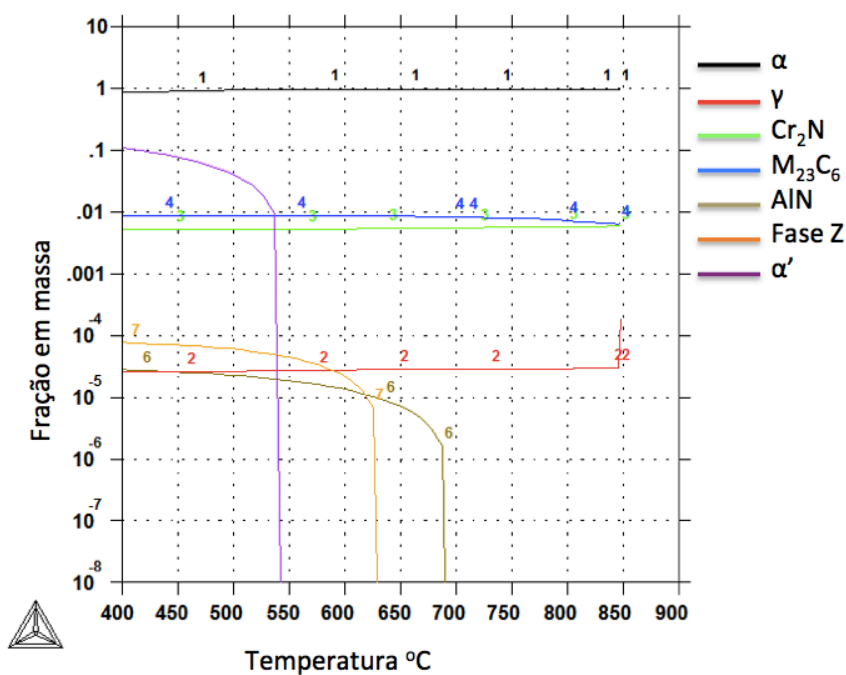


Figura 5.6: Diagrama de equilíbrio do aço AISI 430 simulado por ThermoCalc com a composição química 0,050%C 0,017%Mn 0,035%Si 0,34%P 16,160Cr 0,146%Ni 0,005%Mo 0,002%Al 0,062%N

Como esperado, há crescimento de grão nas regiões da ZTA e ZF. No entanto, uma vez que a austenita começa a nuclear em torno dos contornos de grão, o crescimento de grãos ferríticos pode ser restringido por mecanismo de ancoramento.

A microestrutura do AISI 430 também pode ser prevista pelo diagrama de Balmforth e Lippold, Figura 5.7 e através do “Kaltenhauser ferrite factor” (KFF)⁽¹⁹⁾, citados no item 3.1, a qual avalia a tendência de se formar martensita na região da solda.

O aço AISI 430 não estabilizado possui KFF de 14,92 valor inferior ao limite de 17 dado por KALTENHAUSER⁽¹⁹⁾, acima do qual não se espera a formação da austenita. Desta forma, a microestrutura bifásica resultante está de acordo com o diagrama de Balmforth e Lippold assim como com o previsto pelo KFF.

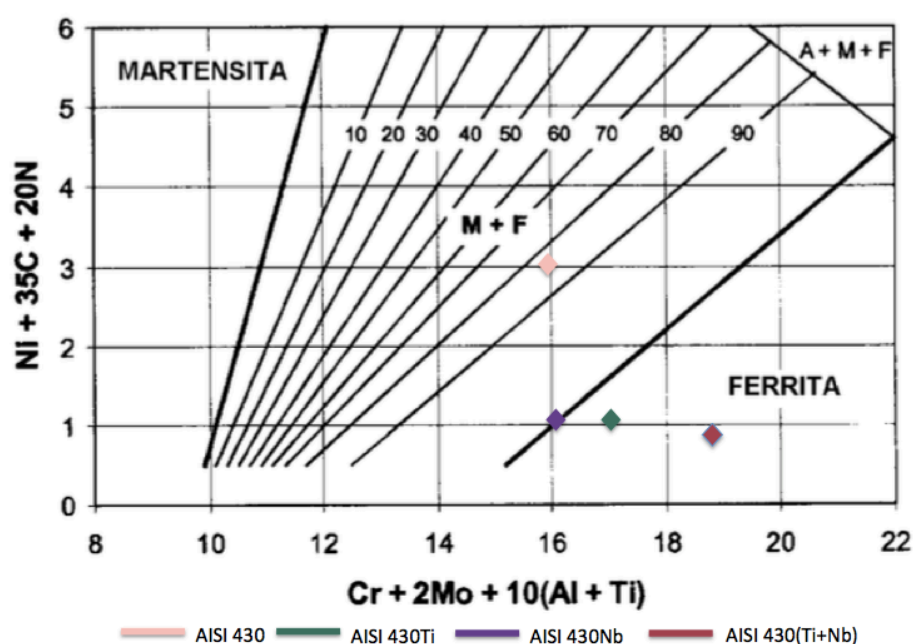


Figura 5.7: Microestruturas previstas no diagrama de Balmforth e Lippold para os quatro aços estudados.

Nas amostras dos aços com adições de Ti, Nb e (Ti+Nb), não se nota indícios da formação de austenita (Figuras 5.3 (B-D) e 5.4 (B-D)). Os valores de KKF foram 20,1 para o aço com adição de Ti; 17,7 para o aço com adição de Nb e 21,2 para o aço com adição dupla (Ti+Nb). Portanto, de acordo com essa expressão, esses aços não devem possuir tendência de formar austenita a alta temperatura. Através do diagrama de Balmforth e Lippold, Figura 5.7, observa-se que a microestrutura prevista das soldas é completamente ferrítica. Essas microestruturas também estão de acordo com os cálculos termodinâmicos realizados através do *software* ThermoCalc[®], Figuras 5.8, à 5.10.

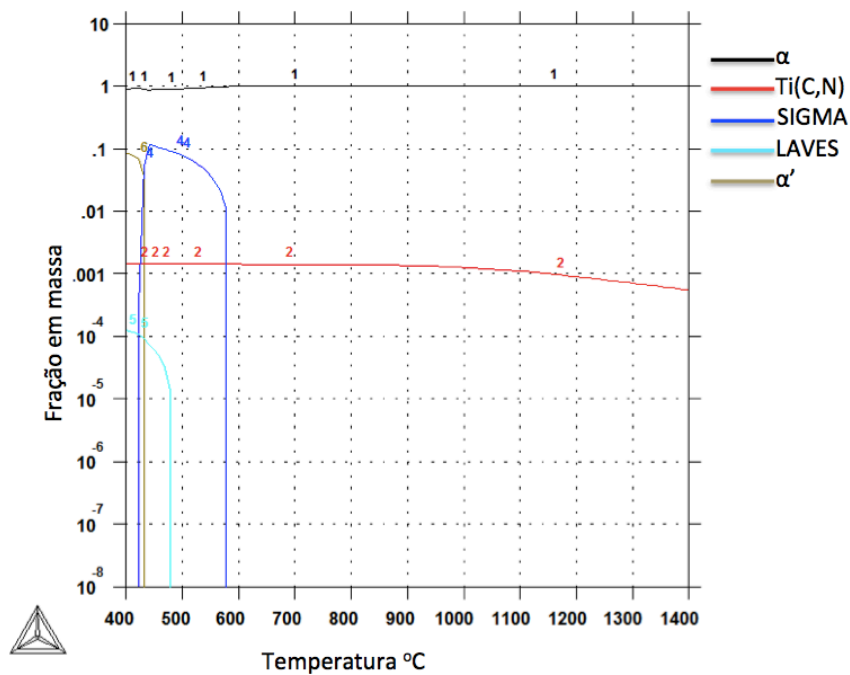


Figura 5.8: Diagrama de equilíbrio do aço AISI 430Ti simulado por ThermoCalc com a composição química 0,017%C 0,190%Mn 0,400%Si 0,023%P 16,32%Cr 0,276%Ni 0,011%Mo 0,003%Al 0,011%N 0,130%Ti

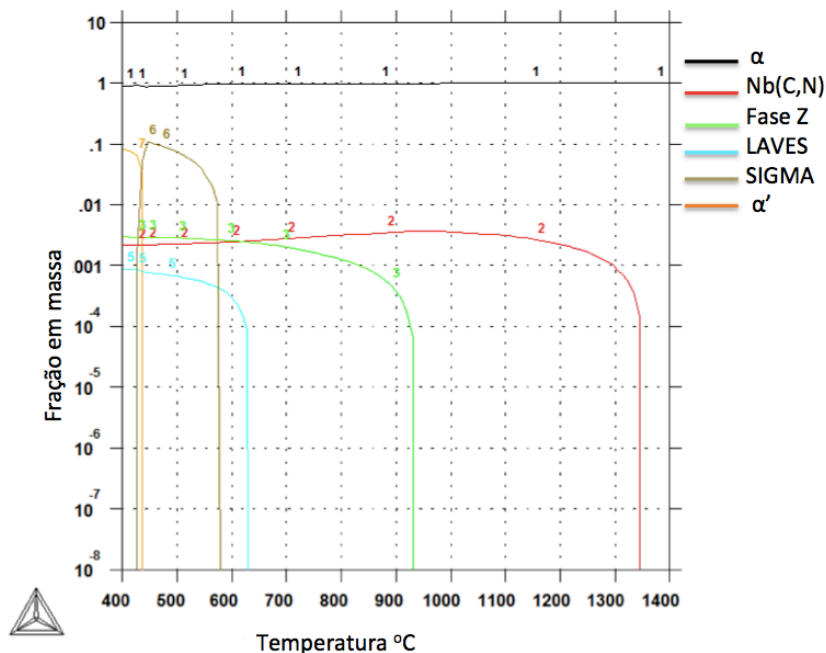


Figura 5.9: Diagrama de equilíbrio do aço AISI 430Nb simulado por ThermoCalc com a composição química 0,021%C 0,153%Mn 0,370%Si 16,370%Cr 0,141%Ni 0,025%N 0,42%Nb

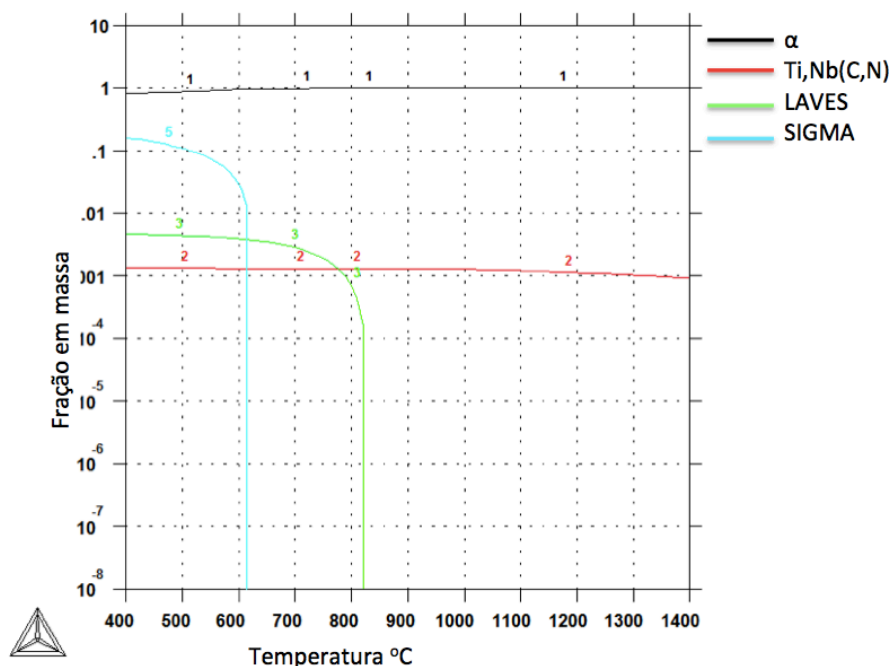


Figura 5.10: Diagrama de equilíbrio do aço AISI 439 simulado por ThermoCalc com a composição química 0,007%C 0,012%Mn 0,480%Si 17,280Cr 0,185%Ni 0,008%Mo 0,004%Al 0,021%N 0,204%Nb 0,185%Ni 0,13%Ti

Essas microestruturas são justificadas pelo fato de que o Ti e o Nb são elementos estabilizadores de carbonetos e nitretos mais eficientes que o Cr. Eles reagem preferencialmente com C e N substituindo parcialmente ou completamente os carbonetos e nitretos de Cr por Ti(C,N) e/ou Nb(C,N). Estes são menos solúveis do que os de Cr e só se dissolvem completamente na ferrita em temperaturas superiores a 1200°C. Ao limitar o teor de C e N em solução na ferrita em temperaturas elevadas, os estabilizantes reduzem o efeito austenitizante desses elementos e limitam e/ou impedem a formação de austenita entre 900 e 1200°C⁽⁶⁾. Assim, aços adequadamente estabilizados apresentam uma microestrutura completamente ferrítica da temperatura ambiente até a sua fusão^(40,59).

Supondo-se que os carbonitretos formados em um aço estabilizado sejam Nb(C,N) e Ti(C,N) e considerando os pesos atômicos desses elementos, as relações estequiométricas para uma completa estabilização seriam:

$$\frac{Nb}{(C,N)} = \frac{93}{\left(\frac{12+14}{2}\right)} = 7,2 ; \quad \frac{Ti}{(C,N)} = \frac{48}{\left(\frac{12+14}{2}\right)} = 3,7 ; \quad \frac{Ti + \frac{Nb}{2}}{(C,N)} = \frac{94}{\left(\frac{12+14}{2}\right)} = 7,3 \quad (5.1)$$

Considerando essas relações, nota-se que a quantidade de Nb presente na amostra do aço AISI 430Nb e a dupla estabilização na amostra do AISI 439 (Ti +Nb) são suficientes para reagir com todo C e N presentes na solução (Tabela 4.1) resultando em uma completa estabilização. A adição de Ti no aço AISI 430Ti, no entanto, foi menor que a necessária para reagir com esses elementos intersticiais (Tabela 4.1).

Apesar da adição de Ti no aço AISI 430 ter sido inferior à relação estequiométrica para uma completa estabilização, essa ainda foi suficiente para suprimir a formação de austenita. Segundo MODENESI⁽¹⁵⁾, pequenas adições de Nb e/ou Ti (inferiores a 1%) são capazes de suprimir a austenita.

Nas amostras do aço AISI 430 com adição de Ti, Figuras 5.3B e 5.4B, observa-se que a adição deste elemento resultou em uma ZF com estrutura de grãos equiaxiais e a ZTA com menor crescimento de grão, para as duas condições de soldagem em que as amostras foram submetidas. De acordo com a literatura⁽⁴⁰⁾, os precipitados de TiN formados na zona fundida tendem a agir como nucleantes para a solidificação heterogênea resultando na nucleação de novos grãos mais finos e equiaxiais. Já na ZTA, esses precipitados podem ancorar os contornos de grão retardando o crescimento de grão. Observa-se que a diferença na microestrutura com relação as energias de soldagem impostas se encontra nos tamanhos de grão que, como explicado anteriormente, está relacionada com o ciclo térmico mais longo para maior energia de soldagem.

Na Figura 5.3C amostra do aço AISI 430Nb, pode-se observar uma microestrutura de grãos finos tanto na ZF quanto na ZTA. Isso provavelmente está relacionado ao baixo aporte térmico em que a amostra foi submetida como também ao efeito de ancoramento causado pelos precipitados de Nb. Segundo GORDON e BENNEKOM⁽⁴⁰⁾, os átomos de Nb em solução sólida reduzem o crescimento de grão uma vez que para a expansão dos contornos de grão é necessário arrastar esses átomos que agem como uma barreira (efeito *dragging*) resultando em grãos mais finos do que aqueles do mesmo aço não estabilizado. Isto pode ser justificado também pela formação da fase de Laves (Fe₂Nb), como previsto pelo Thermocalc (Figura 5.9), que é uma fase intermetálica formada quando há excesso de Nb, responsável pela inibição do aumento do tamanho do grão. No entanto, para a amostra submetida à um maior aporte térmico (Figura

5.4C) observa-se crescimento colunar dos grãos, onde os grãos da ZF se formaram como um prolongamento dos grãos do metal base (crescimento epitaxial) e de grãos grosseiros^(6,22,26,30).

De acordo com a literatura⁽¹⁵⁾, até uma certa temperatura, os carbonitreto de Nb e/ou Ti, atuam como uma barreira para o movimento dos contornos de grão e o tamanho de grão é mantido relativamente constante durante a soldagem. No entanto, para pontos que sofrem ciclos térmicos cuja temperatura é superior à uma temperatura crítica os carbonitreto de Nb e ou Ti perdem a capacidade de conter os contornos e a granulação após a soldagem torna-se grosseira.

A microestrutura resultante da amostra do aço AISI 439(Ti+Nb) submetida à menor energia de soldagem (Figura 5.3D) foi semelhante à do aço com adição de Nb (Figura 5.3C), com grãos finos e equiaxiais na ZF e na ZTA. No entanto, para a amostra submetida ao maior aporte térmico (Figura 5.4D), observa-se a formação de grãos colunares próximo à ZTA, como no aço estabilizado com Nb e de grãos equiaxiais mais ao centro da ZF possivelmente devido aos precipitados de nitrato de titânio.

Com relação aos precipitados encontrados nas amostras de todos os aços e para as condições de soldagem estudadas, pode-se observar que estes são maiores na região do MB (Figura 5.2) e se tornam mais finos ao longo da região da solda. Isto ocorre, devido à elevada velocidade de resfriamento após o ciclo térmico de soldagem onde não há tempo suficiente para o precipitado crescer pela dissolução parcial ou completa dos precipitados e sua reprecipitação durante um resfriamento relativamente rápido. A Figura 5.11 mostra os precipitados na região da solda da amostra do aço AISI 439 (Ti+Nb).

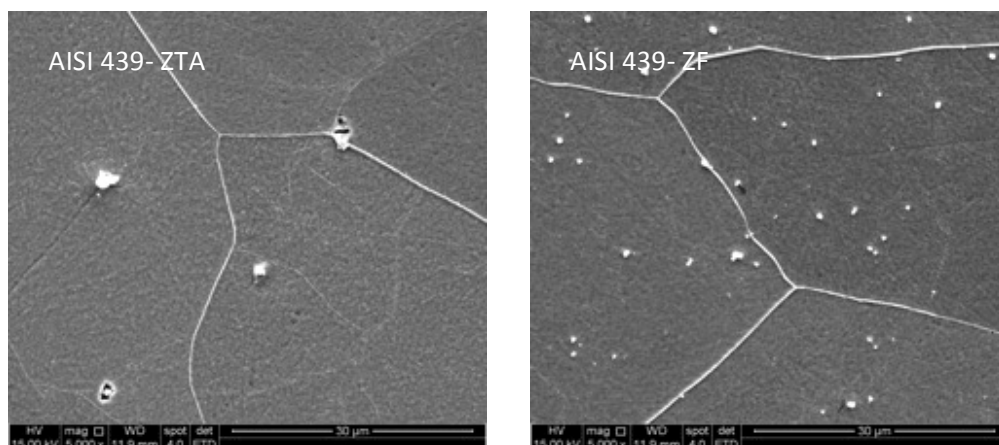


Figura 5.11: Precipitados nas regiões ZTA e ZF do aço AISI 439; MEV. Ataque: Vilella.

5.3 Microdureza Vickers

As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam as curvas obtidas através do procedimento descrito na seção 4.3.5. do ensaio de microdureza Vickers para as amostras dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430, AISI 430Ti, AISI 430Nb e AISI 439(Ti+Nb) soldados com menor e maior energia de soldagem respectivamente. Nos gráficos, cada ponto representa a média de três medidas.

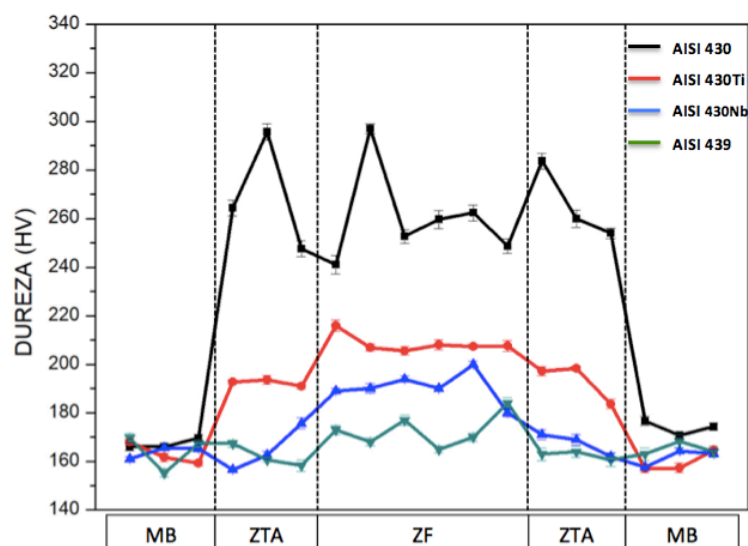


Figura 5.12: Valores de microdureza Vickers das amostras soldadas com menor energia de soldagem.

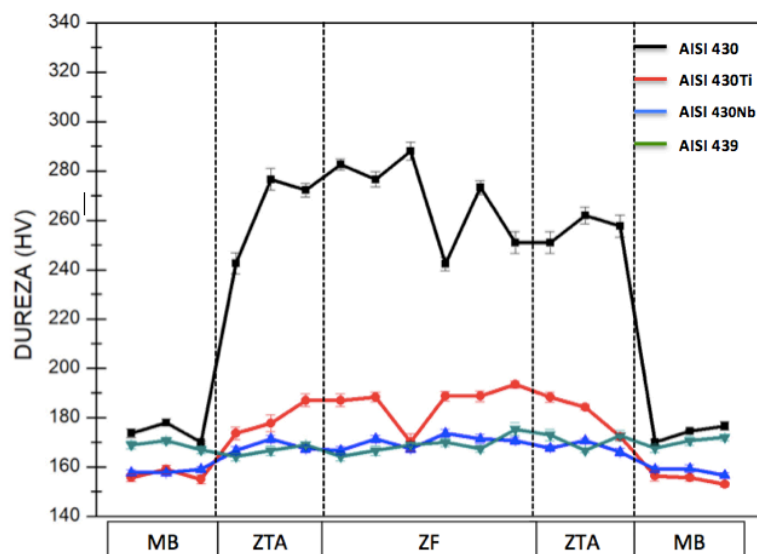


Figura 5.13: Valores de microdureza Vickers das amostras soldadas com maior energia de soldagem.

As medidas foram feitas em intervalos de aproximadamente 0,25 a 0,75 mm como mostrado na seção 4.3.5, e mostraram variações de microdureza de acordo com as alterações microestruturais encontradas ao longo da linha de medição. Nas regiões dos metais de base, sem a influência do calor da solda, os valores de dureza encontrados variaram entre 145 e 180 HV.

Na região da solda do aço inoxidável AISI 430 sem adição de estabilizantes, os valores de dureza medidos variaram entre 240 e 300 HV devido à presença de martensita conforme discutido no item 5.2. Apesar de serem regiões estreitas, principalmente a ZTA, apresentaram grande flutuação de valores, refletindo os grãos de ferrita circundados por martensita intergranular. Estes valores estão de acordo com LIPPOLD e KOTECKI⁽²⁾ que reportaram que a martensita que se forma em aços inoxidáveis ferríticos são tipicamente de baixo teor de carbono com os valores de dureza geralmente em torno de 30 HRC (aproximadamente 290 HV). A presença de precipitados finos de carbonetos e/ou nitretos de cromo dispersos nos grãos da ferrita também podem ter influenciado no aumento da dureza das amostras na região da solda. Nestas amostras, não se observou variação pronunciada nos valores de dureza para as diferentes condições de soldagem estudadas.

Para as amostras com adição de estabilizantes, nota-se que aquelas submetidas à menor

energia de soldagem, apresentaram valores mais elevados de dureza na região da solda em relação às amostras submetidas à maior energia. Isto pode ser justificado pela formação de grãos menores, que como visto na seção anterior, para menor aporte térmico tem-se grãos mais finos. Como resultado, essas soldas apresentam maior área de contornos de grão que formam barreiras em relação ao movimento de discordâncias aumentando a dureza dos aços. Outra possível razão para um aumento de dureza seria a formação de precipitados mais finos. Observa-se também, para as duas condições de soldagem, valores de dureza mais elevados na região ZF das amostras. Segundo Thomas e Robinson⁽⁶⁰⁾ quanto maior o pico de temperatura atingido na soldagem de um aço inoxidável ferrítico, maior será a dureza da estrutura resultante uma vez que a ferrita supersaturada é capaz de dissolver maior quantidade de carbono.

As amostras do AISI 430 com adição de Ti, apresentaram valores de dureza mais elevados na região da solda em relação as outras amostras com adições de estabilizantes. Isso ocorreu possivelmente devido à reprecipitação de precipitados de carbonetos e/ou carbonitreto de titânio que podem ter causado um efeito endurecedor no material.

As amostras do AISI 430Nb e AISI 439 com estabilização dupla (Ti+Nb) apresentaram um aumento de dureza na região da solda na condição de menor energia de soldagem o que pode estar relacionado, como citado anteriormente, com a presença de precipitados finos de Ti(C,N) e Nb(C,N) em conjunto com a formação de grãos mais finos. No caso das respectivas amostras soldadas com maior aporte térmico, os valores da região da solda são basicamente iguais ao do MB. Pode considerar-se que o endurecimento causado possivelmente por alguma reprecipitação de carbonetos e nitretos de Ti e Nb é compensado pelo efeito do amaciamento na região da solda devido ao crescimento de grão ferrítico. Nota-se que os valores de dureza das amostras foram menores para as duas condições de soldagem, podendo inferir que as soldas desses aços são mais dúcteis que os demais, pois, de um modo geral, menor dureza sugere maior ductilidade.

5.4 Prática W

As Figuras 5.14 a 5.17 mostram imagens obtidas no MEV das amostras de AISI 430, AISI 430Ti, AISI 430Nb e AISI 439 respectivamente após o ataque eletrolítico da

Prática W. Este ataque foi utilizado para revelar a presença de fases ricas em cromo (carbonetos e/ou nitretos de cromo). Em cada figura encontram-se, para cada um dos aços estudados, os resultados dos ataques em amostras soldadas com os dois aportes térmicos e, também, no MB.

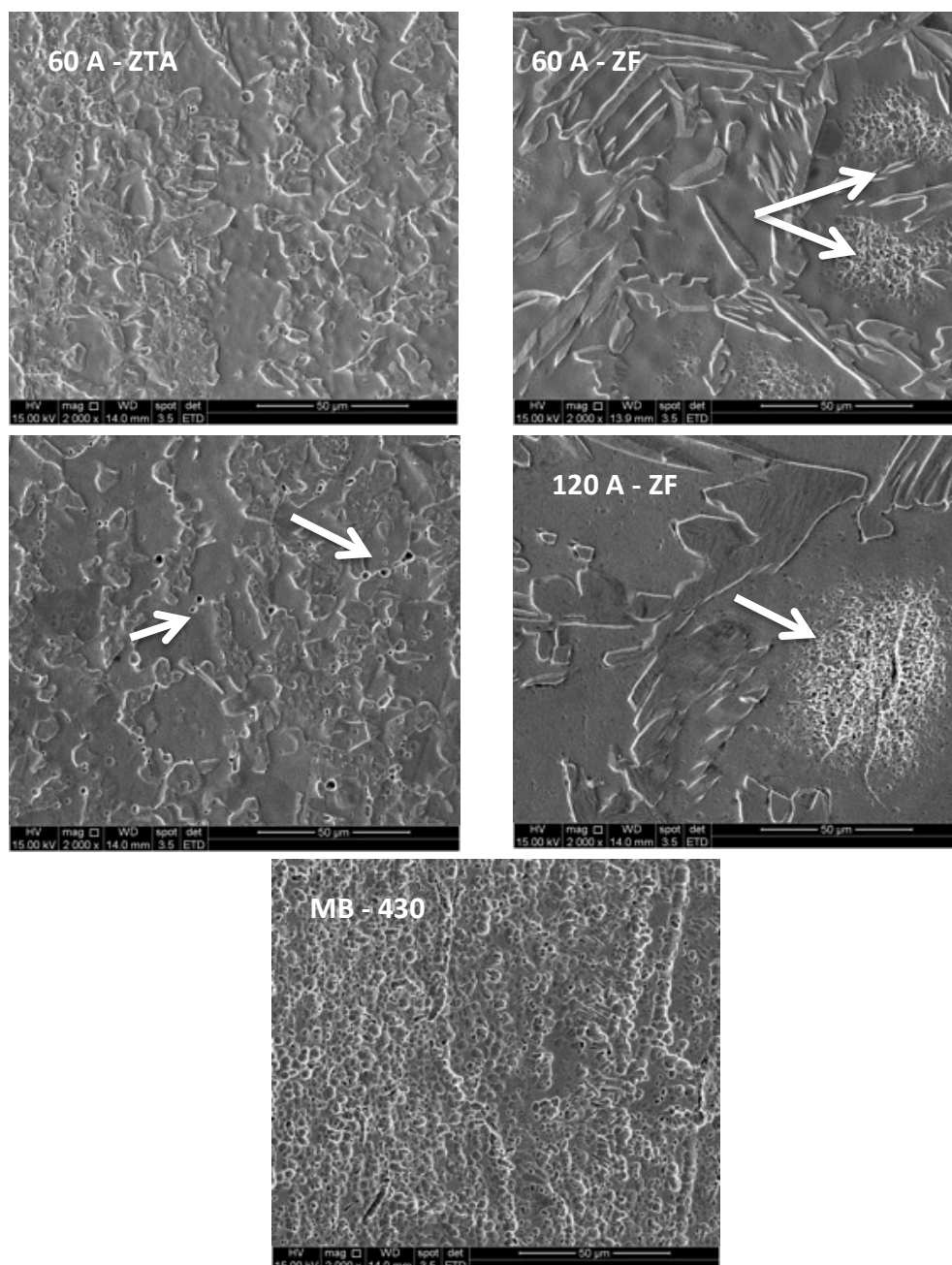


Figura 5.14: AISI 430 após ataque em ácido oxálico. MEV. As setas indicam corrosão generalizada no interior do grão e orifícios no contornos como princípio de valas.

A Figura 5.14 apresenta as amostras do AISI 430 não estabilizado após o ataque. Observa-se um ataque generalizado no interior dos grãos na região da ZF para os dois aportes térmicos em que as amostras foram submetidas. Isto pode estar associado com a fina precipitação intragranular de carbonetos e/ou nitretos de cromo⁽⁴⁰⁾. Este comportamento também foi observado por GIRALDO, MAGNABOSCO e FALLEIROS⁽⁶¹⁾ que estudaram um aço inoxidável ferrítico UNS S43000, tratado termicamente a 1.200° C, durante 20 minutos.

HONEYCOMBE⁽⁴¹⁾, FOLKHARD⁽²⁰⁾ e SEDRIKS⁽³⁷⁾, estabeleceram que o teor de elementos intersticiais (C+N) deve ser inferior a aproximadamente 0,00015% para que um aço inoxidável ferrítico não estabilizado seja imune à corrosão intergranular. No caso do aço estudado, a quantidade de intersticiais encontra-se muito acima deste valor e assim, este encontra-se susceptível à sensitização.

Não foram observados indícios de corrosão associados com a presença de martensita ao longo dos contornos de grão na ZF e ZTA da amostra soldada com menor aporte térmico. Já na ZTA e ZF da amostra submetida a maior energia de soldagem notam-se valas que não contornam completamente um único grão. Uma possível razão para estes resultados seria uma redução na concentração de carbono nas regiões adjacentes à martensita o que minimizou a formação de valas e ataque no interior dos grãos. Não se observou diferenças significativas com relação à intensidade de ataque nas regiões da ZTA e ZF. Isto possivelmente, é devido o processo de soldagem autógeno, onde não se tem diferenças na composição química da solda.

O metal base ficou extremamente corroído não sendo possível visualizar os grãos e os precipitados presentes nessa região foram arrancados de forma agressiva. No entanto, devido às temperaturas máximas que essa região é atingida, esta não se encontra sensitizada.

A Figura 5.15 apresenta as regiões da solda das duas amostras de AISI 430Ti obtidas através das condições de soldagem aplicadas e o MB após ataque eletrolítico.

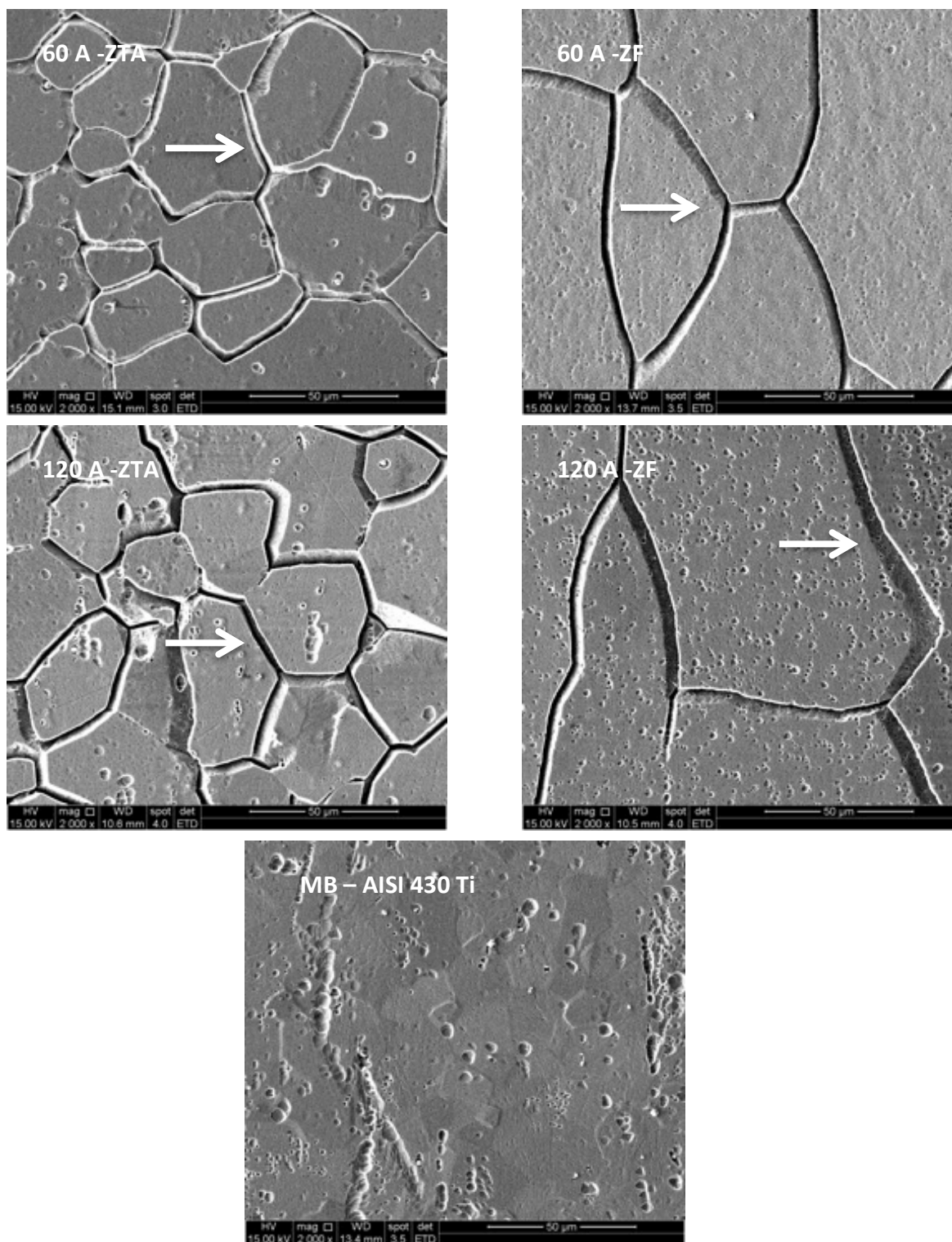


Figura 5.15.: AISI 430Ti após ataque em ácido oxálico. MEV. Setas indicando valas.

Nas regiões da solda com os dois aportes térmicos do aço AISI 430 com adição de Ti, observa-se após o ataque em ácido oxálico contornos de grão circundados por valas,

indicando dissolução de carbonetos de cromo. Este resultado mostra que, embora não previsto pela simulação com o ThermoCalc, Figura 5.8, ocorreu a precipitação de carbonetos e/ou nitretos de cromo nos contornos de grão tanto na ZTA como na ZF das amostras.

Nota-se que o aço inoxidável ferrítico com adição de titânio não está completamente imune à sensitização. Segundo GORDON E BENNEKOM⁽⁶⁾, em temperaturas elevadas, o carbonitretos de Ti(C,N) pode se dissolver e após um subsequente resfriamento rápido não há tempo suficiente para os carbonitretos se formarem em condições de equilíbrio, resultando na incorporação de átomos de cromo com a formação de precipitados de (Ti,Cr)(C,N). Isto também foi observado no trabalho de DEVINE, RITTER e DRUMMOND⁽⁶²⁾, que estudaram um aço inoxidável ferrítico completamente estabilizado com Ti (17%Cr, 0,023%C, 0,003%N, 0,61%Ti). A presença de carbonitretos de titânio e cromo resultam em zonas com depleção em Cr ao redor dos precipitados, levando à sensitização. BOX e WILSON⁽⁶³⁾ também relataram a formação de $M_{23}C_6$ em aços inoxidáveis austeníticos estabilizados com alto teor titânio.

Ainda de acordo com GORDON E BENNEKOM⁽⁶⁾, outro motivo para a susceptibilidade à sensitização deste aço é que precipitados de Ti(C,N) podem se dissolver parcialmente no aquecimento e, no resfriamento, serem formados precipitados do tipo $Cr_{23}C_6$.

No presente estudo, a susceptibilidade à sensitização também pode ter sido favorecida pelo fato da quantidade de Ti adicionada não ter sido suficiente para uma completa estabilização, possibilitando a formação de carbonetos de cromo nos contornos durante o resfriamento da solda. De acordo com TOMARI ET AL.⁽⁴⁴⁾ o teor de titânio necessário para estabilizar aços inoxidáveis ferríticos é de aproximadamente 0,25% e segundo a norma ASTM A240/A240M⁽⁶⁴⁾ é recomendado um teor mínimo deste elemento igual a $4(C+N) + 0,2$. Estes valores são superiores ao presente no aço AISI 430Ti aqui avaliado e segundo esses critérios, esse pode ser considerado como não completamente estabilizado. A presença de carbonetos de cromo também pode ter contribuído para aumentar os valores de dureza nas amostras deste aço, como visto na seção anterior.

Nas regiões da solda com os dois aportes térmicos, formaram-se valas largas em torno dos grãos. O tamanho das valas é justificado pelo fato do ataque em ácido oxálico dissolver simultaneamente tanto os precipitados quanto as regiões pobres em cromo. Na amostra do MB, os precipitados foram arrancados durante o ataque, mas não foi observada a presença de carbonetos de cromo.

A Figura 5.16 mostra as micrografias das amostras do AISI 430 com adição de Nb. Observa-se que, na amostra do MB, o ataque revelou estrutura tipo degrau mas alguns precipitados foram arrancados durante o procedimento. Na ZTA de ambas as amostras e na ZF da amostra soldada com menor aporte térmico, também revelou-se estrutura em degrau o que sugere ausência de precipitados de carbonetos de cromo nos contornos de grão. No entanto, há pequenos orifícios possivelmente de precipitados de Nb(C,N) que foram arrancados, assim como no MB. Já na ZF da amostra submetida ao maior aporte térmico, os contornos de grão foram simplesmente revelados indicando que a região encontra-se livre de sensitização.

Com o teor de Nb adicionado, as amostras não apresentaram sensitização para as diferentes energias de soldagem em que foram submetidas. Conforme MODENESI⁽¹⁵⁾, a estimativa para a estabilização completa do aço inoxidável com Nb é $\%Nb(\min)=7,7(C+N)$ e no caso do aço avaliado este valor encontra-se acima mantendo a resistência à corrosão intergranular após a soldagem. Ainda, segundo GORDON E BENNEKOM⁽⁶⁾, após resfriamento rápido a partir de temperaturas elevadas, a chance de ocorrer sensitização em aços estabilizados com Nb é menor que a encontrada em aços estabilizados com Ti possivelmente devido aos precipitados de NbC serem mais estáveis que os de TiC e à maior velocidade de difusão do Nb em relação ao Ti.

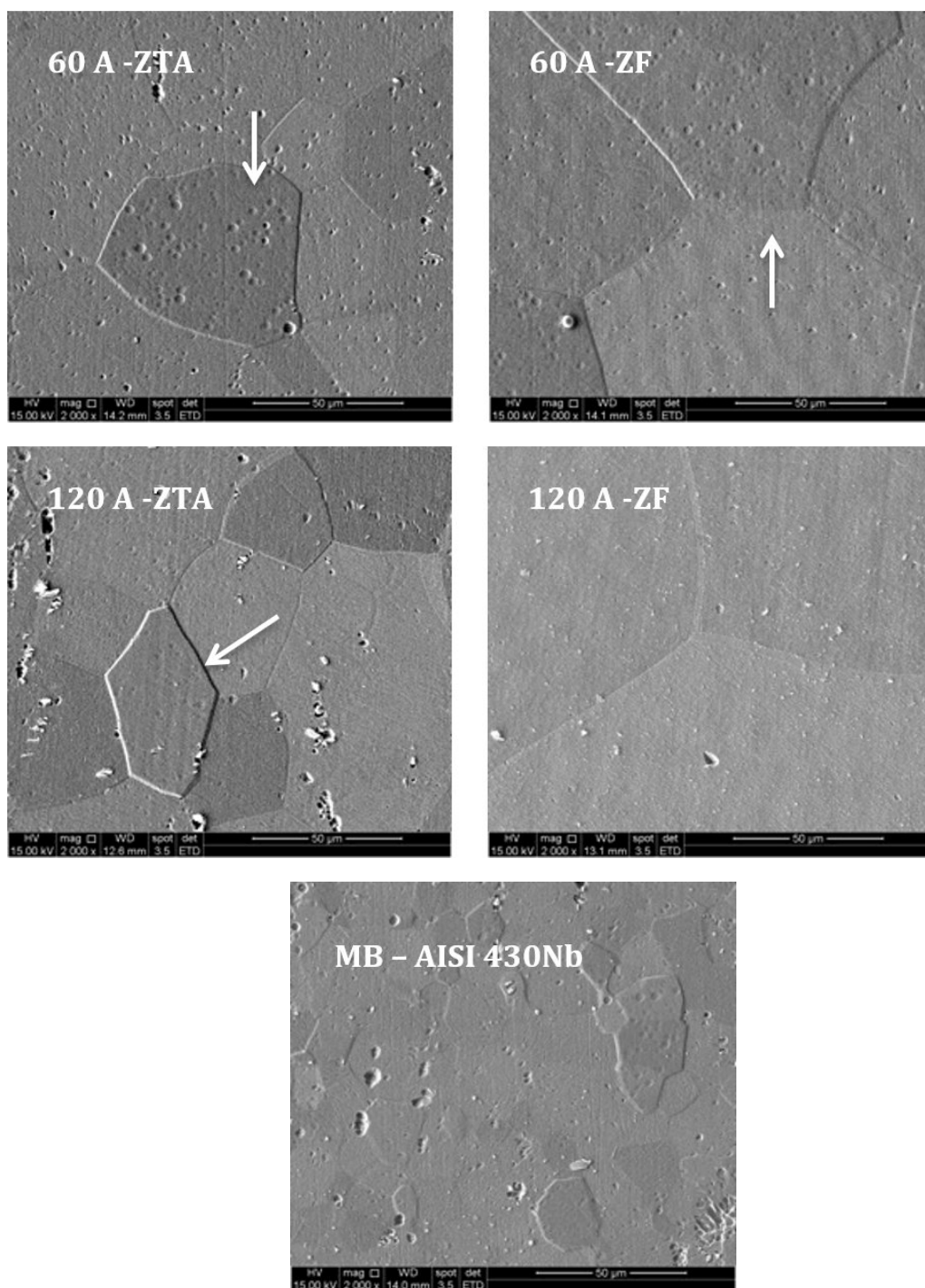


Figura 5.16: AISI 430Nb após ataque em ácido oxálico. MEV. Setas indicando estrutura degrau.

A Figura 5.17 contém micrografias obtidas após ataque eletroquímico das amostras do AISI 439 com adição de Nb e de Ti.

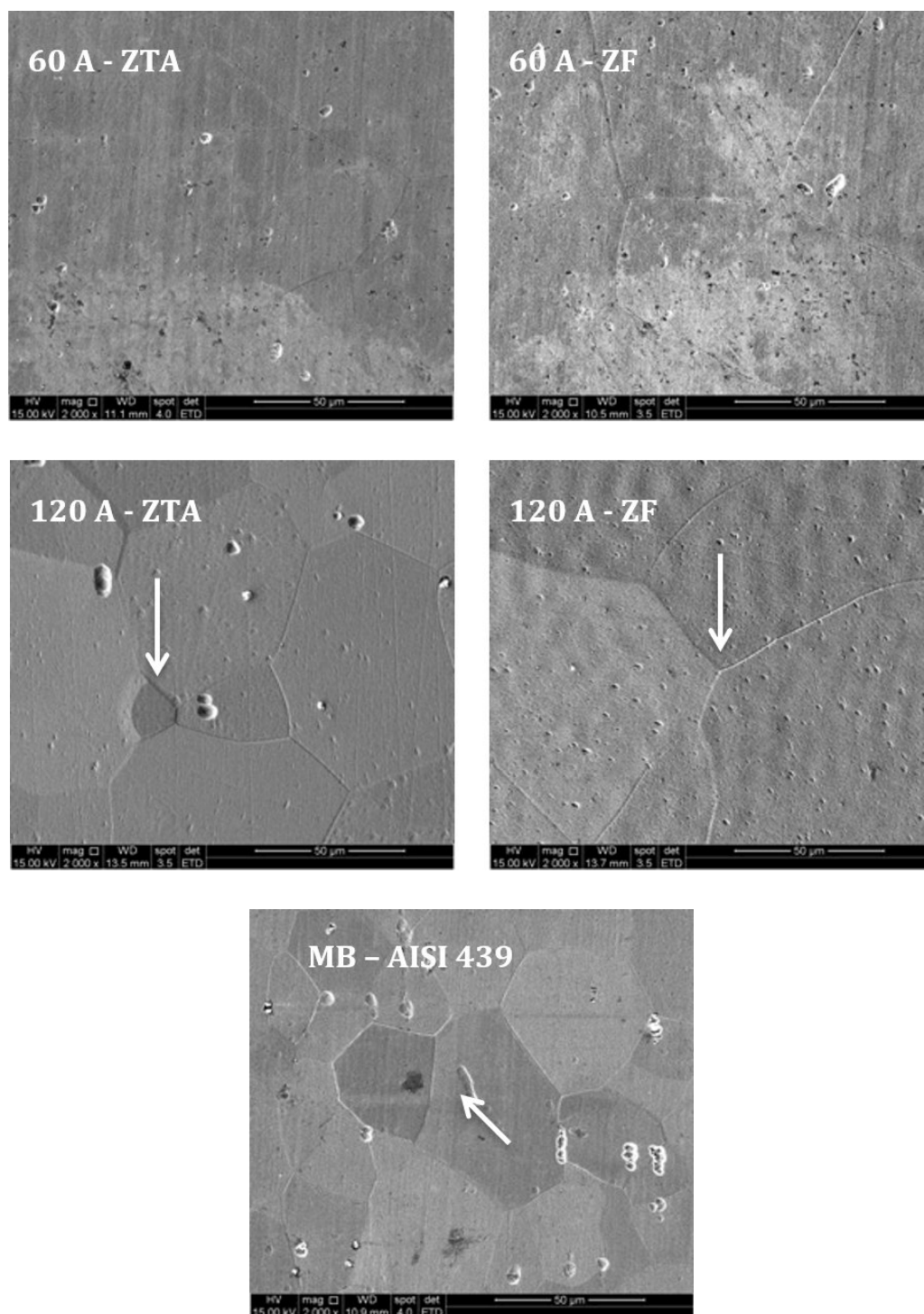


Figura 5.17: AISI 439 após ataque em ácido oxálico. MEV. Setas indicando estrutura degrau.

Na amostra testada do MB do aço AISI 439, com (Ti+Nb), observa-se estrutura do tipo degrau e a presença de orifícios indicando que alguns precipitados foram arrancados da matriz. Na amostra submetida à uma menor energia de soldagem, observa-se que tanto na ZTA quanto na ZF que alguns contornos de grão foram apenas revelados. Já na

amostra submetida à uma maior energia, observa-se estrutura tipo degrau na ZTA e ZF assim como pequenos orifícios indicando que precipitados foram desprendidos. A partir dos resultados pode-se concluir que a adição de Ti + Nb foi suficiente para evitar que o aço inoxidável ferrítico AISI 439 sensitizasse após ter sido submetido à soldagem nas condições estudadas. Este resultado indica a estabilização completa do aço, o que está de acordo com DEARDO et. al.⁽⁴³⁾ que diz necessária a relação de Ti e Nb como $(Nb+Ti) = 0,08 + (C+N)$ para a estabilização completa do aço. Nota-se que as amostras submetidas à maior energia de soldagem, o ataque revelou de forma mais pronunciada a estrutura de grãos, mas também indicou uma boa resistência à corrosão intergranular após a soldagem, livre de valas em seus contornos. A Tabela 5.1 resume o aspecto micrográfico observado nas regiões de solda das amostras em cada condição de soldagem estudada.

Tabela 5.1: Tipo de ataque observado após Prática W para as diferentes condições de soldagem. Mista: Apresenta estruturas degrau e valas, mas a estrutura vala não circunda completamente um grão. Valas: Um ou mais grãos são completamente contornados por valas.

Amostra		Estrutura no contorno de grão	Ataque na matriz
60 A	AISI 430	Mista	Sim
	AISI 430Ti	Valas	Não
	AISI 430Nb	Degrau	Não
	AISI 439	Degrau	Não
120 A	AISI 430	Mista	Sim
	AISI 430Ti	Valas	Não
	AISI 430Nb	Degrau	Não
	AISI 439	Degrau	Não

5.5 DL-EPR

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam as curvas obtidas através do ensaio DL-EPR para as amostras dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430, AISI 430Ti, AISI 430Nb e AISI 439 (Ti+Nb) soldadas com menor e maior energia de soldagem respectivamente. Para cada condição de soldagem foram realizados 6 ensaios, com acabamento superficial de lixa #600 realizado imediatamente antes da imersão no eletrólito. As amostras ficaram imersas durante 300 s antes de se iniciar a polarização.

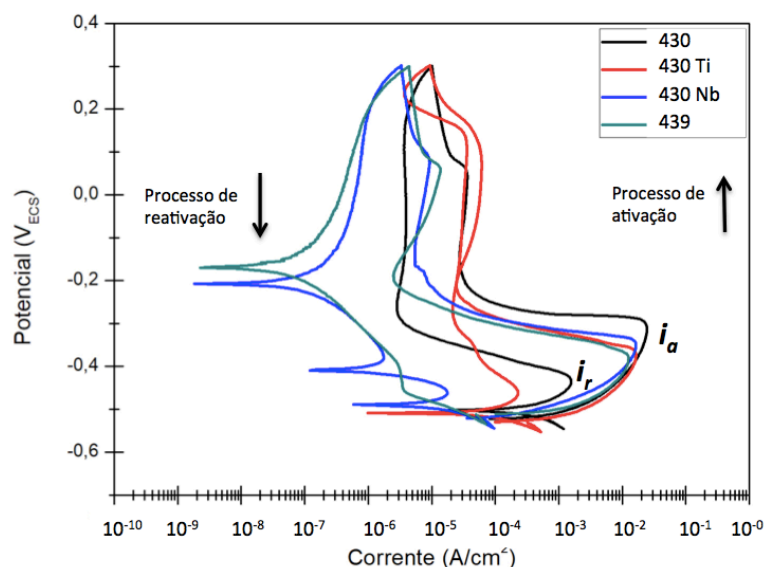


Figura 5.18: Curvas DL-EPR para aços submetidos a menor energia de soldagem.

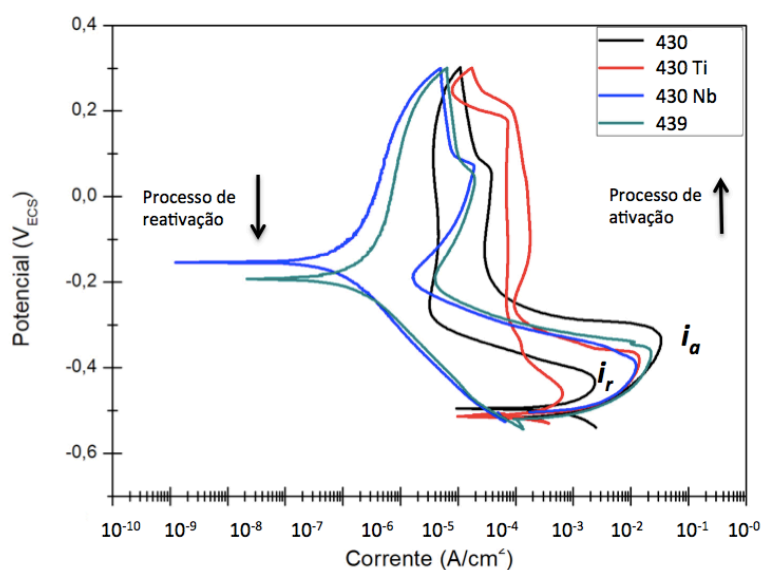


Figura 5.19: Curvas DL-EPR para aços submetidos a maior energia de soldagem.

As curvas das amostras do aço AISI 430 não estabilizado apresentaram comportamento similar para as duas condições de soldagem. Observa-se que após a máxima densidade de corrente de ativação i_a e o potencial de passivação, tem-se a ocorrência de um segundo pico de densidade de corrente i_r . De acordo com PIRES e FALLEIROS⁽⁶⁵⁾, este segundo máximo ocorre em amostras que possuem regiões empobrecidas em cromo, e devido a esse fato não se passivam, ficando susceptíveis à corrosão. Portanto, esse comportamento ocorreu possivelmente em função da instabilidade do filme passivo. Os valores dos principais pontos das curva são apresentados na Tabela 5.2 e os graus de

sensitização (DOS) apresentados na Tabela 5.3.

Os valores de DOS obtidos para as duas amostras então de acordo com outros trabalhos apresentados na literatura: entre 0,01 e 0,07⁽¹²⁾ e 0,07±0,005⁽⁴⁰⁾.

Tabela 5.2: Valores de máximos de densidade de corrente e seus respectivos potenciais. E_{corr} : Potencial de corrosão; i_r : corrente máxima de reativação; E_{ir} : Potencial de corrente de reativação; i_a : corrente máxima de ativação; E_{ia} : Potencial de corrente ativação;

Material (AISI)	E_{corr} (mV _{ECS})	E_{cor} (mV _{EC})	i_r (A/cm ²)	E_{ir} (mV _E CS)	i_a (A/cm ²)	E_{ia} (mV _{ECS})
60 A	430	-502,3	0,0016	-433,0	0,0244	-311,2
	430Ti	-509,1	0,0002	-461,6	0,0164	-374,7
	430N	-207,5	0	0	0,0163	-347,0
	439	-169,7	0	0	0,0126	-380,4
120A	430	-495,4	0,0238	-433,9	0,0334	-329,7
	430Ti	-513,4	0,0006	-456,2	0,0140	-381,3
	430N	-153,7	0	0	0,0122	-391,9
	439	-192,5	0	0	0,0223	-363,6

Tabela 5.3: Valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ utilizados para avaliar o grau de sensitização e seu respectivo desvio padrão.

Amostra (AISI)	i_r/i_a	
60 A	430	0,071±0,011
	430Ti	0,015±0,004
	430Nb	0
	439	0
120 A	430	0,070±0,006
	430Ti	0,045±0,005
	430Nb	0
	439	0

As curvas das amostras do aço AISI 430Ti também apresentaram comportamento similar para os dois níveis de aporte térmico. Para a amostra soldada ao menor aporte térmico, houve durante o processo de reversão a mudança de comportamento anódico para catódico em um potencial de aproximadamente -500 mV_{ECS} e no caso do aço soldado com maior energia de soldagem esse valor foi de aproximadamente -520 mV_{ECS}. valores relativamente próximos. Ainda durante a etapa de reversão, observam-se picos de densidade de corrente de reativação.

As amostras do aço AISI 430 não estabilizado e do aço AISI 430 com adição de Ti apresentaram grau de sensitização indicando que são susceptíveis à corrosão intergranular. De acordo com SIDHOM, AMADOU e BRAHAM⁽⁵¹⁾ e CETRE, EICHNER, SIBAUD e SCARABELLO⁽⁶⁶⁾ valores de DOS acima de 0,01, indicam estado sensitizado. As amostras do aço AISI 430 não estabilizado apresentaram maior grau de sensitização em relação as amostras do AISI 430 com adição de Ti devido à maior quantidade de carbonetos de nitretos de cromo formados. Este resultado está de acordo com o obtido por BARBOSA, et. al.⁽¹²⁾, onde também compararam se amostras do aço AISI 430 não estabilizado e AISI 430 com adição de Ti. Nota-se também, que os valores de DOS foram mais elevados para as amostras do AISI 430 e AISI 430Ti submetidas à condição de maior energia de soldagem o que pode estar relacionado com a presença de precipitados maiores, resultando em uma relação precipitado por área de contorno de grão maior e conseqüentemente, maior depleção.

As curvas das amostras do aço estabilizado com Nb apresentaram um comportamento semelhante durante o processo de ativação para os dois aportes térmicos. No entanto, durante a reativação, as curvas diferiram. Na amostra submetida à menor energia de soldagem, observam-se mudanças de comportamento anódico para catódico em potenciais de aproximadamente $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ voltando ao comportamento anódico em potenciais de aproximadamente $-500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Na amostra submetida à maior energia de soldagem, isto ocorreu apenas no potencial de $-180 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Em ambas as curvas não se observou densidade de corrente de reativação máxima, resultando em um grau de sensitização igual à zero.

As curvas resultantes das amostras do aço AISI 439 com estabilização dupla foram similares para os duas aportes térmicos que foram usados. Na etapa de reativação há uma mudança de comportamento anódico para catódico (em -172 mV) e ausência de um pico de densidade de corrente de reativação, isto é $i_r = 0$. BARBOSA, et. al.⁽¹²⁾ avaliaram o comportamento do aço AISI 439 após tratamento térmico a 950°C . No estudo, não observaram um pico de corrente máxima durante a reversão e concluíram que este aço é resistente à corrosão intergranular. Um resultado similar foi obtido por HUANG, WANG e YANG⁽⁵²⁾ que compararam um aço AISI 430 não estabilizado e outro com adição de Nb e Ti e concluíram que a adição desses elementos estabilizaram

o C e N formando precipitados de Ti (C,N) e Nb (C,N) e dessa maneira, a formação de precipitados ricos em cromo foi restringida ao longo dos contornos de grão.

A Figura 5.20 mostra a microestrutura observada no MEV na região da ZF das amostras soldadas com o maior aporte térmico e submetidas ao ensaio DL-EPR. Nota-se a presença de valas na amostra do AISI 430 não estabilizado e do AISI 430 com adição de titânio. Durante a reversão de potencial no método DL-EPR as regiões mais fracamente passivadas são as preferencialmente dissolvidas, podendo concluir que as valas observadas nessas amostras, correspondem às regiões empobrecidas em cromo. Tem-se, portanto, para estes aços, um grau de sensitização com intensidade proporcional ao valor de i_r . Estes resultados estão de acordo com os obtidos através da Prática W, onde observou-se nesses aços, contornos de grão atacados, confirmando a presença de fases ricas em cromo e conseqüentemente, sensitizados.

Já para as amostras com adição de Nb e adição de (Ti+Nb), observa-se na Figura 5.20 a região da ZF com contornos de grão livres de valas o que também corresponde ao valor nulo de i_r na curva indicando que os aços não sensitizaram. Estes resultados também foram compatíveis aos da Prática W, onde foram observados contornos de grão livres de precipitados de carbonetos e/ou nitretos de cromo.

Nota-se, comparando os dois métodos, que a Prática W pode não ser um método efetivo se aplicada de forma isolada para caracterizar a sensitização em aços inoxidáveis ferríticos, uma vez que não há como diferenciar a intensidade do ataque intergranular entre os diferentes amostras e aportes térmicos em que as amostras foram submetidas, informação que pode ser obtida através da técnica DL-EPR. Também não é possível avaliar a profundidade e morfologia das valas formadas⁽⁶⁷⁾. No entanto, a Prática W foi útil para confirmar a presença de precipitados de carbonetos e/ou nitretos de cromo na amostra do aço com adição de Ti, o que era uma possibilidade desde que a adição deste elemento estava insuficiente perante a literatura e a norma ASTM 240.

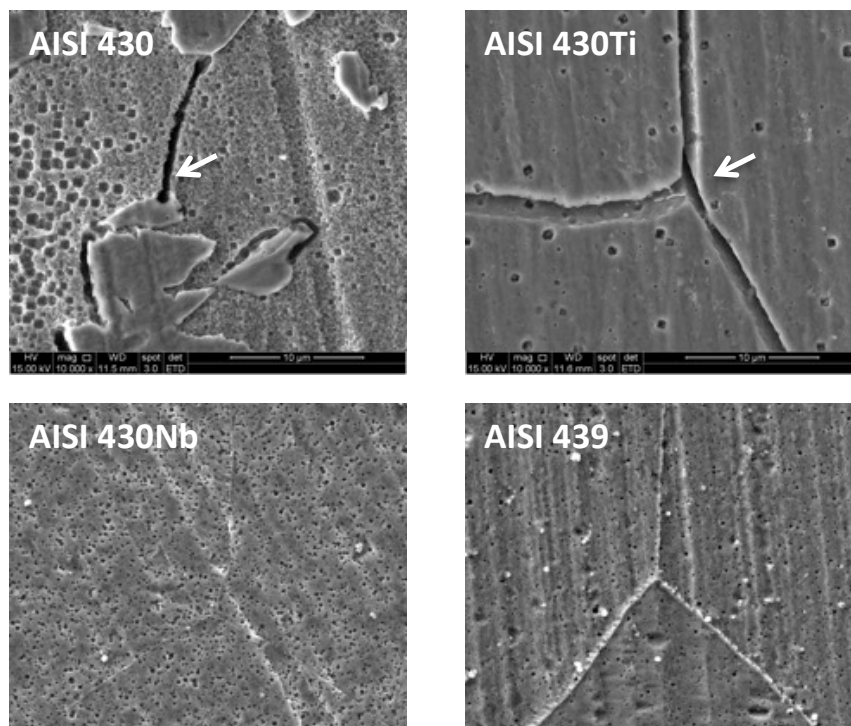


Figura 5.20: MEV dos contornos de grão da região da ZF do AISI 430, AISI 430Ti, AISI 430Nb e AISI 439 após ensaio DL-EPR. Setas brancas indicando valas.

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho foram:

- Entre os três aços com adição de estabilizantes, o AISI 430Ti apresentou quantidade de estabilizante (Ti) inferior ao necessário para uma completa estabilização do aço. Já os aços AISI 430 com adição de Nb e o AISI 439 com adição dupla, apresentaram teores de estabilizantes (Nb) e (Ti+Nb) respectivamente, suficientes para uma completa estabilização.
- O cordão de solda do aço não estabilizado apresentou estrutura bifásica ferrita/martensita com a martensita concentrada em torno dos contornos de grão da ferrita e a presença de precipitados de $M_{23}C_6$. Em todos os cordões obtidos nos aços contendo estabilizantes, não foi detectada a presença de martensita.
- As zonas fundidas dos aços soldados com menor aporte térmico apresentaram grãos mais finos e equiaxiais. Porém, mesmo para o maior aporte térmico, a zona fundida do aço AISI 430Ti apresentou grãos equiaxiais e a do AISI 439 grãos equiaxiais no centro da solda e colunares na região próxima à ZTA.
- As amostras do aço AISI 430 não estabilizado apresentaram maiores valores de dureza para todas as condições de soldagem devido à presença da martensita na ZTA e ZF além da presença de precipitados intragranulares de carbonetos e/ou nitretos de cromo. Dessa forma, este material apresentou menor ductilidade. Com relação as amostras dos aços com adição de estabilizantes, as amostras do AISI 430Ti apresentaram maiores valores de dureza para os dois aportes térmicos em que foram submetidas devido à presença de precipitados finos de carbonetos de cromo observados nas análises de corrosão. Todas as amostras apresentaram maiores valores de dureza na ZF e na condição de menor energia de soldagem. As amostras do aço com estabilização dupla AISI 439, apresentou melhor ductilidade em todas as condições de soldagem.
- A Prática W e a técnica DL-EPR mostraram boa correlação. No entanto, na Prática W não é possível identificar a intensidade da corrosão intergranular, o que pôde ser obtido através das curvas potenciodinâmicas.
- Através da Prática W, observou-se na região da solda com o dois aportes térmicos do AISI 430 um ataque generalizado no interior dos grãos. Porém, não

foram observadas valas circundando um grão por inteiro o que foi atribuído possivelmente à presença de martensita. Nas regiões da solda do aço AISI 430Ti, houve a formação de valas nos contornos de grão para as duas condições de soldagem, indicando a possível presença de precipitados de carbonetos e/ou carbonitreto de cromo. Desta forma, este aço não esteve imune à sensitização. Com relação às amostras dos aços AISI 430Nb e AISI 439, o ataque em ácido oxálico revelou a estrutura tipo degrau ou apenas a estrutura cristalina nas regiões da solda, indicando que as amostras destes aços mantiveram boa resistência à corrosão após as condições de soldagem em que foram submetidos.

- Através da técnica DL-EPR pôde-se confirmar a precipitação de carbonetos de cromo nas amostras do AISI 430Ti. Os maiores graus de sensitização obtidos foram para as amostras do AISI 430 e AISI 430Ti soldadas com maior energia de soldagem. Já as amostras dos aços com adição de Nb e adição dupla (Ti+Nb) apresentaram grau de sensitização nulo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da adição de Ti, Nb e (Ti+Nb) com diferentes teores e em outras condições de soldagem;
- Estudar a susceptibilidade à sensitização do AISI 430 com diferentes teores de titânio;
- Avaliar o uso de um metal de adição com diferentes composições químicas no processo de soldagem TIG;
- Estudar propriedades mecânicas dos cordões de solda;
- Estudar processos de recuperação de propriedades mecânicas e de corrosão da solda.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MALLAIAH, G., KUMAR, A., REDDY, P.R., REDDY, G.M. Influence of grain refining elements on mechanical properties of AISI 430 ferritic stainless steel weldments - Taguchi approach. *Materials and Design*, v.36, n.1, p.443-450, 2012.
2. LIPPOLD, J.C., KOTECKI, D.J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. 1. ed. Nova Jersey: Wiley- Interscience, v. 1, 2005. Cap. 5, p. 87-140.
3. AMUDA, M.O.H., MRIDHA, S. Microstructural features of AISI 430 ferritic stainless steel (FSS) weld produced under varying process parameters. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering (IJMME)*, v.4, p.160-166, 2009.
4. GURRAM, M., ADEPU, K., PINNINTI, R.R.M., GANKIDI, M.R. Effect of copper and aluminium addition on mechanical properties and corrosion behavior of AISI 430 ferritic stainless steel gas tungsten arc welds. *Journal of Materials Research. Technology*. v.2, p.238–249, 2013.
5. ALIZADEH-SH, MARASHI, S.P.H., POURANVARI, M. Resistance spot welding of AISI 430 ferritic stainless steel: Phase transformations and mechanical properties. *Materials and Design*. 56 (2014) 258–263
6. GORDON, W.; BENNEKOM, A.V. Review of stabilization of ferritic stainless steels. *Materials Science and Technology*, v.12, p.126-131, 1996.
7. KRYSIAK, K.F. Welding Behavior of Ferritic Stainless Steel - An Overview. *Welding Journal*. v. 65, n.4, p.37-41, 1986.
8. FUJITA, N.; BADESHIA, H.K.D.H; KIKUCHI, M. Precipitation sequence in niobium- alloyed ferritic stainless steel. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. v. 12, p.273-284, 2004.
9. MODENESI, P.J. Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis. São Paulo, SENAI-SP, 2001.p.21
10. SIQUEIRA, R.P. *Efeitos da orientação na recristalização do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com grãos grosseiros e estabilizados ao nióbio*. Lorena: Escola de Engenharia de Lorena, 2010. (Tese, Doutorado em materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos).
11. EL-KASHIF, E., ASAKURA, K., KOSEKI, T., SHIBATA, K. Effects of boron, niobium and titanium on grain growth in ultra high purity 18% Cr ferritic stainless steel. *ISIJ International*, v. 44, p.1568-1575, 2004.

12. BARBOSA, A.D., SOUSA, F.M, CARVALHO, J.A.N., ARAÚJO, C.R., CÂNDIDO, L.C. Avaliação da sensitização em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados e não estabilizados usando-se a técnica de reativação eletroquímica potenciocinética em meio sulfúrico. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*.v.3,n.2, p.39-44, 2006.
13. SILVA, J.M.F.D. Melhoria da Lingotabilidade do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 409 na ArcelorMittal Inox Brasil. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2009 (Dissertação: Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
14. SILVA, A.L.C. e MEI, P.R. Aços e Ligas Especiais, 3ed. São Paulo: Blucher, 2010.
15. MODENESI, P.J. Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2016.
16. GENTIL, V. Corrosão. 3ed., Rio de Janeiro: LTC, 1994.
17. CHIAVERINI, V., Aços e Ferros Fundidos, 7ed, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 1996.
18. PECKENER, D., BERNSTEIN, I.M. Handbook of Stainless Steel. Mc Graw-Hill, 1977. Cap. 4 e 5.
19. KALTENHAUSER, R.H. Improving the Engineering Properties of Ferritic Stainless Steels. *Metals Engineering Quarterly*, ASM, 11 (2), p. 41- 47, 1971.
20. FOLKHARD, E. Welding Metallurgy of Stainless Steel. Springer-Verlag Wien New York, 1988.p.103-110.
21. BRACARENSE, A.Q. Processo de soldagem GTAW-TIG. Programa de Pós- Graduação de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Minas Gerais, 2000.
22. MODENESI, P.J.; MARQUES, P.V.; SANTOS, D.B. Apostila do Curso "Introdução à Metalurgia de Soldagem". Belo Horizonte: DEMet - Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
23. MARQUES, P.V., MODENESI, P.J. BRACARENSE, A.Q. Soldagem-Fundamentos e Tecnologia. 3^a edição, Belo Horizonte. 2011.
24. GATES, J.D, JAGO, A.R Effect of nitrogen contamination on intergranular corrosion of stabilized ferritic stainless steels. *Materials Science and Technology*. v. 3 n.6, p.450-454, 1987

25. MOREIRA, E.B. Soldagem em Estruturas Pesadas de Aço Inoxidável Ferrítico. Universidade Federal de Minas Gerais. [S.l.]. 2009
26. FARINA, A.B. Avaliação da Sequência de Transformação de Fases do Aço AISI 430 Tradicional. Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2010. P. 107 (Tese de Mestrado)
27. KRYSIAK, K.F. Welding Behavior of Ferritic Stainless Steel - An Overview. *Welding Journal*, v. 65, n.4, p.37-41, 1986
28. FARIA, R.A. Efeito da adição dos elementos Ti e Nb no comportamento de aços inoxidáveis ferríticos utilizados no sistema de exaustão de veículos automotores. Tese de Doutorado. REDEMAT. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto.2006.
29. WALLEN, B e OLSSSEN, J. *Handbook of Stainless Steels*. New York: McGraw-Hill,1977. p. 16-77.
30. SIM, G.M, AHN, J.C, HONG,S.C., LEE, K.J, LEE, K.S. Effect of Nb precipitate coarsening on the high temperature strength in Nb containing ferritic stainless steels. *Materials Science and Engineering A*. v.396, p. 159-165, 2005.
31. AZIEZ, B., FENN R.: in 'Material development', 28-34, 1983, London, Sheet Metal Industries
32. VAN ZWIETEN, A. C. T. M.; BULLOCH, J. H. Some Considerations on the Toughness Properties of Ferritic Stainless Steels - A Brief Review. *International Journal of Pressure Vessels & Piping*, 1993.
33. STEIGERWALD, R.F., DUNDAS H.J, REDMOND, J.D., DAVIS, R.M.: in Proc. Conference of Stainless steels '77', London, September 1977, Climax Molybdenum Company, p.61
34. FRANCHES-SANTOS,C. ALBUQUERQUE, M.A. OLIVEIRA, M.C.C. ECHEVARRIA, A.A. Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. *Revista Virtual de Química*. v.6, n.2, p.293-309, 2014
35. NUNES, L.P; KREISCHER, A.T. Introdução à Metalurgia e aos Materiais Metálicos. 1ed, 2010.
36. PADILHA, A.F. Aços Inoxidáveis: Histórico e Desenvolvimento. Ivani Bott Editor. Aços: perspectivas para os próximos 10 anos. 1 ed. Rio de Janeiro. Novembro 2002. p.129-138.

37. SEDRIKS, A.J. Corrosion of Stainless Steel. Second Edition. Princeton. New Jersey.1996.p.35-47, 238-242, 254-257.
38. AMERICAN WELDING SOCIETY. 9.ed. Welding Handbook, Vol. 1: Welding Science and Technology, 2001. 918p.
39. DEMO, J. J. Mechanism of high temperature embrittlement and loss of corrosion resistance in AISI type 446 stainless steel. *Corrosion*, v. 27, n 12, p.531–544, 1971.
40. SERNA-GIRALDO, C. A. Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito do tratamento térmico e mecanismo de sensibilização. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006
41. HONEYCOMBE R.W.K. Aços: Microestruturas e Propriedades. Fundação Calouste Gulbenkian.p.16-18, 1982.
42. CIHAL, V, STEFEC, R. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. *Electrochimica Acta*, v.46, n.24-25, p.3867-3877, August 2001.
43. DEARDO, A.J., GARCIA, C.I., HUA, M., TITHER, G., HULKA.K. Ferritic stainless steel – the metallurgical background and benefits of dual stabilization”, *Stainless Steels*. v.96, p. 287-298, 1996.
44. TOMARI, H., FUJIWARA, K., SHIMOGORI, K., FUKUZUKA,T., KANDA,M. Intergranular stress corrosion cracking of 13%Cr and 18%Cr ferritic stainless steels in high temperature high purity water. *Corrosion*. v. 38, n.5, p. 283-294. 1982.
45. LEE, J.B., SMITH, J.B., GEIGER, A.L., KAH, D.H. An analytical electron microscope examination of sensitized AISI 430 stainless steel. *Corrosion*. v.42, n.2, p.76-80, 1985.
46. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) “Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. A262-86.Pennsylvania.
47. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) “Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels“ A763-93. Philadelphia.

48. BARBOSA A.D. Avaliação da sensibilização em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados e não estabilizados usando-se a técnica reativação eletroquímica potenciocinética em meio sulfúrico. Redemat, Outubro de 2006, (Dissertação de Mestrado)
49. ASSUMPCÃO, G.A. Efeito da Soldagem na Resistência à Corrosão Intergranular do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 410S Avaliada pelo Método de Reativação Eletroquímica. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2009. (Dissertação de Mestrado:Engenharia Mecânica).
50. HUANG, X., WANG. D., YANG, Y. Effect of precipitation on intergranular corrosion resistance of 430 ferritic stainless steel. *Journal of Iron and Steel Research, International*. v.22, n.11, p.1062-1068, 2015.
51. DE SOUZA, V.M., KINA, A.Y., TAVARES, S.S.M., PONZIO, E.A., SCHIMITT, V.M., PARDAL, J.M. Estudo da influência da microestrutura na suscetibilidade à sensibilização do aço inoxidável AISI 430 por polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC). *Revista Virtual de Química*. v.5, n.4, p.691-712, 2013.
52. SIDHOM, H., AMADOU, T., BRAHAM, C., Evaluation by the Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test of Aged Ferritic Stainless Steel Intergranular Corrosion Susceptibility. *Metallurgical and Materials Transaction A*. v.41A, 2010.
53. AMERICAN WELDING SOCIETY. "Specification for Carbon Steel Electrodes for Shielded Metal Arc Welding. AWS A5.1.
54. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials"E92-17. Pennsylvania.
55. BOND, A.P. Mechanism of intergranular corrosion in ferritic stainless steels. *Transactions of the Metallurgical Society of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, p.2127-2134, 1969.
56. LULA, R.A., LENA, A.J., KIEFER, G.C. Intergranular corrosion of ferritic stainless steel. *Transaction of the ASM*.v.46, p.197-230, 1954
57. PADILHA, A.F., RIOS, P.R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steel. *ISIJ International*. v.42, n.4, p.325-337, 2002.

58. KOU, S. *Welding metallurgy*. 2.ed. Wisconsin, Madison: Wiley-Interscience, 2003. v. 822
59. OGWU, A.A., DAVIES, T.J. Improving the sensitization resistance of ferritic stainless steel. *Scripta Materialia*. v.37, n.3, p. 259-263, 1997.
60. THOMAS, C.R., ROBISON, F.P.A. Kinetics and mechanism of grain growth during welding in niobium stabilized 17% chromium stainless steel. *Metals Technology*, 1978.
61. SERNA-GIRALDO, C.A., MAGNABOSCO, R., ALONSO-FALLEIROS, N. Avaliação da resistência à corrosão intergranular do aço UNS43000 após tratamento térmico a 600°C. In: 58 Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. p.324-382, 2003.
62. DEVINE, T.M., RITTER, A.M., DRUMMOND, B.J. Influence of heat treatment on the sensitization of 18Cr-2Mo-Ti stabilized ferritic stainless steel. *Metallurgical Transactions A*. v.12. p. 2063-2069, 1981.
63. BOX, S.M., WILSON, F.G., Effect of carbide morphology and composition on the intergranular corrosion of titanium-stabilized austenitic stainless steels. *Journal of the Iron and Steel Institute*.v.210, p.718, 1972.
64. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. A240/240-18. Pennsylvania.
65. PIRES, R.F. ALONOS-FALLEIROS, N. Avaliação da corrosão intergranular de aço inoxidável ferrítico através de método de reativação eletroquímica. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM-INTERNACIONAL 59º, 19-22 de julho de 2004. São Paulo. Anais. São Paulo: Tec Art Editora LTDA. 2004, p. 482-491.
66. CETRE, Y., EICHNER P., SIBAUD G, SCARABELLO, J.M.: 3rd European Conference on Corrosion, CEFACOR, Lyon, France, 1997, pp. C4-1–C4-12.
67. PARONI, A.S.M. Corrosão intergranular e por pite do aço UNS43000 após tratamento a 800°C. 2004.Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.