

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PPMec**

**RODRIGO SILVA LOPES**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO AÇO AISI 314 EM ALTAS  
TEMPERATURAS E ATMOSFERA A BASE DE HIDROCARBONETOS**

**Rio Grande – Rio Grande do Sul**

**2019**

RODRIGO SILVA LOPES

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO AÇO AISI 314 EM ALTAS  
TEMPERATURAS E ATMOSFERA A BASE DE HIDROCARBONETOS

Projeto de dissertação apresentado ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Mecânica da Universidade  
Federal do Rio Grande, como requisito  
parcial para obtenção do Título de  
Mestre em Engenharia de Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl

Rio Grande – Rio Grande do Sul

2019

### Ficha catalográfica

L864e    Lopes, Rodrigo Silva.  
          Estudo do comportamento do aço AISI 314 em altas temperaturas  
          e atmosfera a base de hidrocarbonetos / Rodrigo Silva Lopes. – 2019.  
          69 f.

          Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande –  
          FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica,  
          Rio Grande/RS, 2019.

          Orientador: Dr. Luciano Volcanoglo Biehl.

          1. Aço AISI 314 2. Atmosfera de Hidrocarbonetos 3. Degradação  
          Metálica I. Biehl, Luciano Volcanoglo II. Título.

CDU 621:669.1

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
PPMec



Ata nº 10/2019 da Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Aos vinte e sete dias do mês de maio de dois mil e dezenove, foi instalada a Banca de Defesa de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, às quatorze horas e trinta minutos no Mini auditório do prédio da Fabricação Mecânica no Campus Carreiros desta Universidade, a que se submeteu o mestrando RODRIGO SILVA LOPES, nacionalidade brasileira, dissertação ligada a Linha de Pesquisa Engenharia de Soldagem e Materiais do PPMec, com o seguinte título: **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO AÇO AISI 314 EM ALTAS TEMPERATURAS E ATMOSFERA A BASE DE HIDROCARBONETOS**. Referendada pela Câmara Assessora do Curso, os seguintes Professores Doutores: José de Souza e Jorge Luis Braz Medeiros, sob a presidência do Professor Luciano Volcanoglo Biehl. Analisando o trabalho, os Professores da Banca Examinadora o consideraram:

1. José de Souza: Aprovado
2. Luciano Volcanoglo Biehl: Aprovado
3. Jorge Luis Braz Medeiros: APROVADO

Foi concedido um prazo de 30 dias, para o candidato efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora (anexo) e apresentar o trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. A ata foi lavrada e vai assinada pelos membros da Comissão.

Assinaturas:

1. [Assinatura]  
CPF: 914.626.140-00
  2. [Assinatura]  
CPF: 575.195.100-00
  3. [Assinatura]  
CPF: 588.871.210-87
- Rodrigo Silva Lopes: [Assinatura]



*À minha mãe, Vera.*

*Meu pai, Nino (in memoriam).*

*Minha namorada e companheira, Marina.*

## **Agradecimentos**

A Deus, por tudo.

Ao meu pai, in memoriam, e a minha mãe, pela educação e valores transmitidos no decorrer do meu desenvolvimento como pessoa.

A minha namorada e companheira, Marina, pelo amor, compreensão, apoio e parceria, indispensáveis para que eu chegasse até aqui.

Agradeço também à Universidade Federal do Rio Grande, FURG, e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, PPMec, pela oportunidade.

Um agradecimento especial aos professores e amigos Luciano Volcanoglo Biehl e Jorge Luiz Braz Medeiros, pelos ensinamentos, incentivos e disponibilidade para que este trabalho fosse realizado. Pelas conversas enriquecedoras, pela compreensão da dificuldade que representa a realização desta dissertação conciliando com os horários de trabalho. Pela troca de experiências, e acima de tudo, por acreditarem e inspirarem.

À professora Alice Osório, pelos ensinamentos e incentivo.

Aos graduandos Rafael e Carine, pelo apoio nos ensaios.

Aos técnicos da FURG Jorge Badin e Rudmar Krumreick, pela ajuda nos experimentos e operação de equipamentos.

Aos familiares, amigos e incentivadores, pela paciência e compreensão da ausência que requer este tipo de desenvolvimento.

A empresa em que trabalho, CEEE-D.

E a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

*"Não confunda derrotas com fracasso nem vitórias com sucesso. Na vida de um campeão sempre haverá algumas derrotas, assim como na vida de um perdedor sempre haverá vitórias. A diferença é que, enquanto os campeões crescem nas derrotas, os perdedores se acomodam nas vitórias".*

**Roberto Shinyashiki**

## RESUMO

Neste trabalho foi estudado o comportamento do aço AISI 314 em altas temperaturas em atmosfera a base de hidrocarbonetos. O aço AISI 314 apresenta um elevado teor de silício em sua composição química, aumentando a resistência à oxidação em elevadas temperaturas. O material objeto do presente trabalho constitui-se de elo de metal, componente de esteira transportadora em forno de tratamento térmico. O objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento deste aço em atmosfera rica em hidrocarbonetos de alta temperatura e indicar os motivos que o levaram a ruptura. Para tal, o material foi submetido à espectrometria de emissão óptica para a determinação de seus elementos químicos, do material original e após seu uso em serviço. Este material trabalhava a uma temperatura de 1200 °C, em uma atmosfera rica em hidrocarbonetos. Foi realizado ensaio de microdureza Vickers, onde foi constatado diminuição da dureza no sentido da superfície em direção ao núcleo. Posteriormente foram obtidas imagens em microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, além da análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), onde se pôde observar pontualmente a presença de segregações em uma determinada porção selecionada, assim como a precipitação de carbonetos de cromo. Também foi avaliada a corrosão em um ensaio de corrosão por imersão, onde o material apresentou corrosão em 72h em uma solução de NaCl. A partir dos resultados obtidos concluiu-se que, em virtude da sensitização, que ocasionou a segregação do silício, encontrada no balanço químico do aço, houve a formação de precipitados em contornos de grãos, reduzindo a resistência à corrosão das amostras estudadas e fragilizando-as, ocasionando a falha do material em serviço.

**Palavras-chave:** Aço AISI 314. Atmosfera de hidrocarbonetos. Degradação metálica.

## **ABSTRACT**

In this work the behavior of AISI 314 steel at high temperatures in the atmosphere based on hydrocarbons was studied. AISI 314 steel has a high content of silicon in its chemical composition, increasing resistance to oxidation at high temperatures. The material object of the present work consists of metal link, conveyor belt component in heat treatment furnace. The objective of this study was to evaluate the behavior of this steel in an atmosphere rich in high temperature hydrocarbons and to indicate the reasons that caused it to rupture. For this, the material was subjected to optical emission spectrometry for the determination of its chemical elements, the original material and after its use in service. This material worked at a temperature of 1200 ° C in an atmosphere rich in hydrocarbons. A Vickers microhardness test was performed, where the hardness of the surface towards the core was reduced. Afterwards, images were obtained in optical microscopy and scanning electron microscopy, in addition to the analysis by dispersive energy spectroscopy (EDS), where it was possible to observe the presence of segregations in a certain selected portion, as well as the precipitation of chromium carbides. Corrosion was also evaluated in an immersion corrosion test where the material showed corrosion in 72 hours in a NaCl solution. From the results obtained, it was concluded that, due to the sensitization that caused the silicon segregation found in the chemical balance of the steel, precipitate formed in grain contours, reducing the corrosion resistance of the studied samples, resulting in the failure of the material in service.

**Key words:** AISI 314 steel. Hydrocarbon atmosphere. Metal degradation.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Região adjacente ao contorno de grão empobrecida em cromo.....                                      | 20 |
| Figura 2 - Influência do Carbono na precipitação de carbonetos de cromo e na corrosão intergranular. ....      | 20 |
| Figura 3 - Influência do cromo na precipitação de carbonetos de cromo e na corrosão intergranular. ....        | 21 |
| Figura 4 - Influência do molibdênio na precipitação de carbonetos de cromo e na corrosão intergranular. ....   | 22 |
| Figura 5 - Influência do silício na precipitação de carbonetos de cromo e na corrosão intergranular. ....      | 23 |
| Figura 6 - Temperaturas de utilização de um aço em função do teor de cromo. ....                               | 25 |
| Figura 7 - Efeito do teor de cromo, em aço Cr-Mo, sobre a resistência mecânica, em função da temperatura. .... | 26 |
| Figura 8 - Resistência à oxidação cíclica de vários aços, a 1300 °C.....                                       | 26 |
| Figura 9 - Resistência à oxidação em diferentes graus de aços inoxidáveis....                                  | 28 |
| Figura 10 - Resistência a oxidação cíclica de vários aços inoxidáveis e ligas contendo níquel à 980 °C. ....   | 28 |
| Figura 11 - Influência do nitrogênio nas propriedades mecânicas no aço inoxidável austenítico AISI 304. ....   | 35 |
| Figura 12 - Influência do nitrogênio na tenacidade do aço inoxidável austenítico Cr18Mn18.....                 | 36 |
| Figura 13 - Diagrama de Espy.....                                                                              | 37 |
| Figura 14 - Fluxograma dos ensaios. ....                                                                       | 41 |
| Figura 15 - Amostra da esteira. ....                                                                           | 42 |
| Figura 16 - Amostra embutida. ....                                                                             | 44 |
| Figura 17 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para a amostra 1. ....                    | 46 |
| Figura 18 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para a amostra 2. ....                    | 47 |



|                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 19 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para a amostra 3. ....       | 48 |
| Figura 20 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para a amostra 4. ....       | 49 |
| Figura 21 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para a amostra 5. ....       | 50 |
| Figura 22 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para a amostra 6. ....       | 51 |
| Figura 23 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para todas as amostras. .... | 51 |
| Figura 24 – Presença de precipitados junto aos contornos de grão.....                             | 52 |
| Figura 25 - Presença de precipitados junto aos contornos de grão. ....                            | 53 |
| Figura 26 – Crescimento anormal de grão devido à elevada temperatura aplicada.....                | 53 |
| Figura 27 - Anisotropia típica da degradação dos aços inoxidáveis.....                            | 54 |
| Figura 28 - Precipitados junto aos contornos de grãos. ....                                       | 55 |
| Figura 29 – Precipitados junto aos contornos de grãos.....                                        | 56 |
| Figura 30 - Precipitados junto aos contornos de grãos e degradação superficial. ....              | 57 |
| Figura 31 - Precipitados junto aos contornos de grão.....                                         | 58 |
| Figura 32 – Precipitados junto aos contornos de grão e degradação superficial. ....               | 59 |
| Figura 33 – Precipitados junto aos contornos de grão. ....                                        | 60 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Composição química do aço AISI 314. ....                                                      | 18 |
| Tabela 2 - Equivalência entre diferentes designações do aço AISI 314.....                                | 18 |
| Tabela 3 - Aços cromo níquel resistentes ao calor, com predomínio de cromo.<br>.....                     | 29 |
| Tabela 4 - Aços níquel cromo resistentes ao calor, com predomínio de níquel.<br>.....                    | 30 |
| Tabela 5 - Composição química do aço AISI 314 antes de seu uso em serviço.<br>.....                      | 43 |
| Tabela 6 - Composição química do aço AISI 314 após operação em atmosfera<br>rica em hidrocarbonetos..... | 43 |
| Tabela 7 - Resultados ensaio microdureza Vickers para a amostra 1. ....                                  | 46 |
| Tabela 8 - Resultados ensaio microdureza Vickers para a amostra 2. ....                                  | 47 |
| Tabela 9 - Resultados ensaio microdureza Vickers para a amostra 3. ....                                  | 48 |
| Tabela 10 - Resultados ensaio microdureza Vickers para a amostra 4.....                                  | 48 |
| Tabela 11 - Resultados ensaio microdureza Vickers para a amostra 5.....                                  | 49 |
| Tabela 12 - Resultados ensaio microdureza Vickers para a amostra 6.....                                  | 50 |

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**A** - alongamento

**AISI** - American Iron and Steel Institute

**ASTM** - American Society for Testing and Materials

**C** - carbono

**C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>** - etano

**C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>** - propano

**C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>** - butano

**CFC** - cúbica de face centrada

**CH** - benzeno

**CH<sub>4</sub>** - metano

**CO** - monóxido de carbono

**CO<sub>2</sub>** - dióxido de carbono

**Cr** - cromo

**Cr-Mo** - cromo-molibdênio

**Cr-Ni** - cromo-níquel

**DIN** - Deutsches Institut für Normung

**Fe-Cr** - ferro-cromo

**Fe-Cr-Ni** - ferro-cromo-níquel

**H** - hidrogênio

**H<sub>2</sub>** - hidrogênio molecular

**H<sub>2</sub>S** - ácido sulfídrico

**HC** - hidrocarbonetos

**Ho** - hólmio

**Mn** - manganês

**Mo** - molibdênio

**N** - nitrogênio

**N<sub>2</sub>** - gás nitrogênio

**NaCl** - cloreto de sódio

**Nb** - nióbio

**Ni** - níquel

**°C** - graus Celsius

**P** - fósforo

**ppm** - partes por milhão

**R<sub>m</sub>** - limite de resistência

**R<sub>p</sub>** - tensão de escoamento

**S** - enxofre

**SAE** - Society of Automotive Engineers

**Si** - silício

**Ti** - titânio

**TiC** - carboneto de titânio

**TTS** - temperatura-tempo-sensitização

**UNS** - Unified Numbering System

**V** - vanádio

## SUMÁRIO

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....                                                                | 14 |
| 2. OBJETIVOS .....                                                                 | 15 |
| 2.1 Objetivo geral .....                                                           | 15 |
| 2.2 Objetivos específicos .....                                                    | 15 |
| 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....                                                     | 16 |
| 3.1 Características e propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos .....         | 16 |
| 3.2 Sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos .....                           | 19 |
| 3.3 Aços inoxidáveis austeníticos em alta temperatura .....                        | 24 |
| 3.4 Corrosão nos aços inoxidáveis .....                                            | 30 |
| 3.5 Atmosfera a base de hidrogênio .....                                           | 31 |
| 3.6 Atmosfera a base de nitrogênio .....                                           | 34 |
| 3.7 Atmosfera a base de hidrocarbonetos .....                                      | 39 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS .....                                                       | 41 |
| 4.1 Material em estudo .....                                                       | 42 |
| 4.2 Preparação da amostra .....                                                    | 43 |
| 4.3 Ensaio de microdureza Vickers .....                                            | 44 |
| 4.4 Análise Microestrutural .....                                                  | 45 |
| 4.5 Ensaio de corrosão por imersão .....                                           | 45 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                    | 46 |
| 5.1. Ensaio de microdureza Vickers .....                                           | 46 |
| 5.2 Microscopia óptica .....                                                       | 52 |
| 5.3 Microscopia eletrônica de varredura/Espectroscopia de energia dispersiva ..... | 55 |
| 5.4 Ensaio de corrosão por imersão .....                                           | 61 |
| 5.5 Considerações finais .....                                                     | 61 |
| 6. CONCLUSÕES .....                                                                | 63 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....                                          | 64 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                                                   | 65 |

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam boas propriedades mecânicas, como resistência à corrosão, alta resistência ao calor, baixa fluência a temperaturas elevadas e boa tenacidade em baixas temperaturas. Sendo assim, possuem grande aplicação em diversos campos, desde utensílios domésticos a uso industrial, como indústrias químicas, nucleares, onde utilizados em vasos de pressão, reatores, entre outras.

A indústria química teve, então, a sua disposição - desde o advento dos aços inoxidáveis austeníticos - uma gama de aplicações em altas temperaturas para estes aços, bem como o seu uso em instalações em meios agressivos.

A descoberta dos aços inoxidáveis austeníticos significou um grande avanço no desenvolvimento de materiais resistentes a corrosão e oxidação. Porém, estes aços são particularmente suscetíveis à corrosão intergranular [1].

Os aços inoxidáveis AISI 314 são caracterizados por apresentar em sua composição um elevado teor de silício, aumentando sua resistência à oxidação em temperaturas elevadas, sendo assim um material apropriado para serviços em fornos de tratamento térmico.

Os aços inoxidáveis austeníticos, uma vez submetidos a operações em elevada temperatura, podem sofrer o fenômeno da sensitização, com a formação de carbonetos ricos em cromo nos contornos de grãos, ficando empobrecidos de cromo nas adjacências, o que fragiliza os aços, tornando-os susceptíveis a corrosão intergranular. A sensitização é resultante de tratamentos térmicos, resfriamento lento através da faixa de sensitização, condições de trabalho nesta faixa, operações de soldagem, entre outros.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho é o de avaliar o comportamento do aço AISI 314 submetido a uma atmosfera rica em hidrocarbonetos, operando em altas temperaturas e determinar os motivos que o levaram a ruptura.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Determinar o enriquecimento de carbono e avaliar seu efeito na microestrutura do material.
- Demonstrar a influência do carbono para a redução da resistência à corrosão.
- Avaliar a influência da difusão do carbono a partir da superfície e seus efeitos.
- Indicar a presença de carbonetos precipitados nos contornos de grãos.
- Caracterizar processos corrosivos.
- Determinar elementos degradantes.
- Indicar a segregação do cromo e silício.



### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Neste capítulo é apresentada a revisão da literatura pertinente ao entendimento necessário para a compreensão dos efeitos ocorridos ao aço AISI 314, operando em altas temperaturas sob influência de atmosfera a base de hidrocarbonetos.

#### **3.1 Características e propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos**

Historicamente, os aços inoxidáveis foram descobertos por acaso. Em 1912 o inglês Harry Brearly, estudava uma liga Fe-Cr (13%) e justamente quando tentava fazer algumas observações metalográficas verificou que a liga fabricada resistia a maior parte dos reagentes que se utilizavam na época em metalografia. E foi Brearly mesmo que deu o nome à liga, chamando-a de "stainless steel" que traduzindo quer dizer "aço que não mancha". Um ano mais tarde na Alemanha, Eduard Maurer, que estudava uma liga Fe-Cr que continha além dos elementos da liga de Brearly cerca de 8% de Ni. Como resultado observou que a liga resistiu vários meses a vapores agressivos do laboratório no qual trabalhava. Anos depois, constatou-se que no primeiro caso, era um aço inoxidável muito próximo ao que hoje chamamos de 420 (martensítico) e, no segundo, outro aço inoxidável bastante parecido com o que hoje conhecemos como AISI 302 (austenítico) [1], [2].

Ao final de 1912, o laboratório de física da empresa Krupp, na Alemanha, em estudos conduzidos pelos Drs. Breno Straub e Eduard Maurer, desenvolveu aços inox austeníticos com 20%Cr, 7%Ni e 0,25%C [3].

Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contêm ao menos 10,5% de cromo em sua composição [4]. A adição de outros elementos permite formar um extenso conjunto de materiais. Nos aços inoxidáveis, dois elementos se destacam: o cromo, sempre presente, por seu importante papel na resistência à corrosão, e o níquel, por sua contribuição na melhoria das propriedades mecânicas.

A classificação dos aços inoxidáveis é amplamente discutida na literatura, e será apresentada aqui apenas uma breve descrição. Basicamente se dividem em

ferríticos (série 400), austeníticos (série 300), martensíticos (série 400), duplex (austeníticos-ferríticos), e os endurecíveis por precipitação [5].

Os aços inoxidáveis austeníticos formam o maior grupo de aços inoxidáveis em uso, representando cerca de 65 a 70% do total produzido [6]. Seu nível básico de composição é de 16 a 26% de cromo, 6 a 22% de níquel, 2 a 5% de manganês e no máximo 0,25% de carbono [7]. Ao contrário dos ferríticos, principalmente os martensíticos, cujas propriedades se assemelham aos aços de baixa liga, os aços austeníticos tem uma série de características que os diferenciam de outras classes, como tenacidade e ductilidade superiores a outros aços, sendo mantidas também em temperaturas muito baixas; boa resistência mecânica e à corrosão em temperaturas elevadas; elevada capacidade de endurecimento por deformação plástica; boa soldabilidade, dentre outras [8].

Para a obtenção de outras características, e para a utilização em determinadas aplicações, são adicionados outros elementos de liga para que o aço inoxidável adquira determinada característica.

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), obtida por elementos austenitizantes os quais expandem o campo austenítico, como o níquel, manganês e nitrogênio. Molibdênio, cobre, silício, alumínio, titânio e nióbio podem ser adicionados para conferir características como resistência à corrosão por pites ou resistência à oxidação. Enxofre ou selênio é adicionado em alguns aços para melhorar as propriedades de usinabilidade [4]. O silício apresenta um efeito benéfico na sensitização destes aços, aumentando a resistência à oxidação em temperaturas elevadas.

A resistência à corrosão destas ligas está associada ao fenômeno de passivação, isto é, a formação de uma camada de óxidos mistos (de ferro, de cromo e de outros elementos de liga) e a dissolução desta camada no meio corrosivo. A formação ou não desta camada, sua impermeabilidade e sua taxa de dissolução no meio corrosivo, controlarão a resistência à corrosão do material, no meio corrosivo em questão [5]. A destruição da película num determinado ponto pode conduzir a uma rápida corrosão da peça.

Os aços resistentes ao calor dividem-se em dois grandes grupos: os aços ao cromo, e aços cromo-níquel, do tipo austenítico.

Os aços cromo-níquel, do tipo austenítico, por sua vez, existem aqueles em que predomina o cromo, e os que predominam o níquel. Nestes em que predomina o cromo, dividem-se em três grupos: 18-8, 25-12 e 25-20, sendo estes números correspondentes aos teores médios de cromo e níquel respectivamente. Os aços 25-20, contendo geralmente entre 1% a 2% de silício, são utilizados até 1.100°C em atmosfera oxidante comum, até 1.000°C em atmosfera levemente sulfurada e até 900°C em presença de quantidades consideráveis de produtos sulfurados [9].

O aço AISI 314 é um aço cromo-níquel, austenítico, com predominância do cromo em sua composição, pertencendo ao grupo 25-20, como podemos constatar na Tabela 1, onde consta a composição química do aço AISI 314 [9].

Tabela 1 - Composição química do aço AISI 314.

| Elemento | C<br>(máx.) | Mn<br>(máx.) | P<br>(máx.) | S<br>(máx.) | Si<br>(mín.)<br>(máx.) | Cr<br>(mín.)<br>(máx.) | Ni<br>(mín.)<br>(máx.) |
|----------|-------------|--------------|-------------|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| %        | 0,25        | 2            | 0,045       | 0,03        | 1,5<br>3               | 23,6<br>26             | 19<br>22               |

Fonte: [24].

Este aço recebe outras designações conforme norma ou país, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Equivalência entre diferentes designações do aço AISI 314.

| AISI | SAE | ASTM | EN    | UNS    |
|------|-----|------|-------|--------|
| 314  | 314 | 314  | 14841 | S31400 |

Fonte: [6].

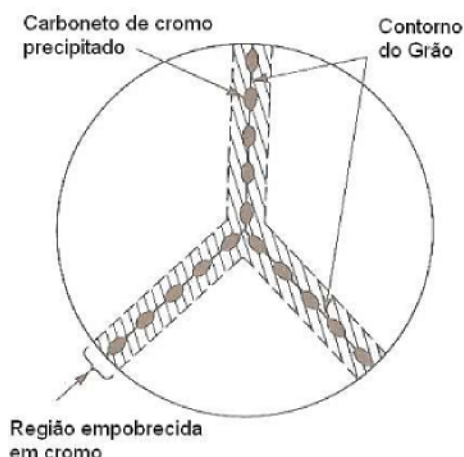
### 3.2 Sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos

A sensitização se refere à perda de resistência à corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos pela formação de uma zona empobrecida de cromo dentro ou próximo ao contorno de grão. Esta ocorre quando a precipitação intergranular de carbonetos de cromo e a diminuição concomitante de cromo nas regiões adjacentes aos limites de grãos, quando os aços inoxidáveis austeníticos são amplamente aquecidos ou arrefecidos lentamente através da faixa de temperatura entre 450 °C e 850 °C, sendo máxima a cerca de 650°C. O enfraquecimento de cromo na região do contorno de grão leva a um aumento da susceptibilidade à corrosão intergranular [10]. Os principais tipos de carbonetos que podem precipitar nos aços inoxidáveis austeníticos são:  $M_{23}C_6$ , MC,  $M_7C_3$  e  $M_2C$  [11].

Existem muitos modelos que procuram explicar como a sensitização permite o ataque intergranular. O mais amplamente aceito é o do empobrecimento da matriz em teor de cromo, proposto por Straus, Bain e colaboradores. Este modelo sugere que durante tratamentos térmicos no intervalo de temperatura crítico ocorre a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão. Para o crescimento destes precipitados sempre existe carbono disponível, devido a alta difusividade deste elemento na austenita. Para que o aço não fique sujeito à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão, a região adjacente ao contorno de grão não deverá apresentar teor de cromo inferior a 11%. A insuficiência de cromo nos contornos de grão produz a quebra localizada do filme passivo, rico em cromo, o qual protege os aços inoxidáveis, conferindo aos mesmos susceptibilidade à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão [12]. A Figura 1 demonstra de forma esquemática como as regiões adjacentes aos contornos de grãos ficam pobres em cromo.

A corrosão intergranular ocorre principalmente nos meios ácidos (ácidos sulfúrico, nítrico, fosfórico, crômico, cianídrico, acético, oxálico, cloreto de ferro, etc.). A sensitização é tanto mais intensa quanto maior for a quantidade de carbono no aço ou quanto mais tempo o material permanecer em temperatura crítica.

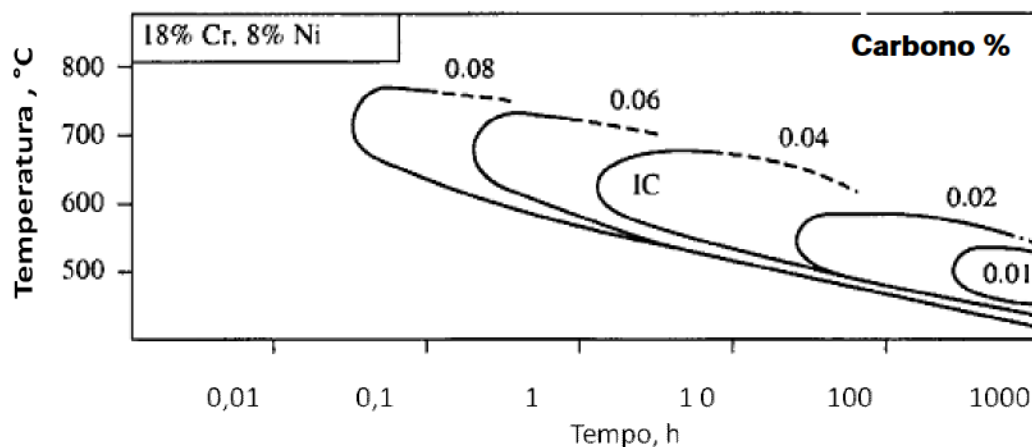
Figura 1 - Região adjacente ao contorno de grão empobrecida em cromo.



Fonte: [11].

A sensitização dos aços austeníticos requer a precipitação de carbonetos ricos em cromo ao longo dos limites dos grãos. Sendo assim, o carbono e cromo são as variáveis composicionais predominantes que controlam a sensitização. Ao reduzir o teor de carbono, a curva TTS é deslocada para um tempo maior porque a concentração de carbono na austenita torna-se insuficiente para formar o carboneto de cromo, Figura 2. O limite do teor de carbono para o qual um aço não é sensível à corrosão intergranular está intimamente ligado à presença de outros elementos de liga, tais como cromo, molibdênio, níquel, nitrogênio, manganês, boro, silício, bem como titânio e nióbio em aços estabilizados [9].

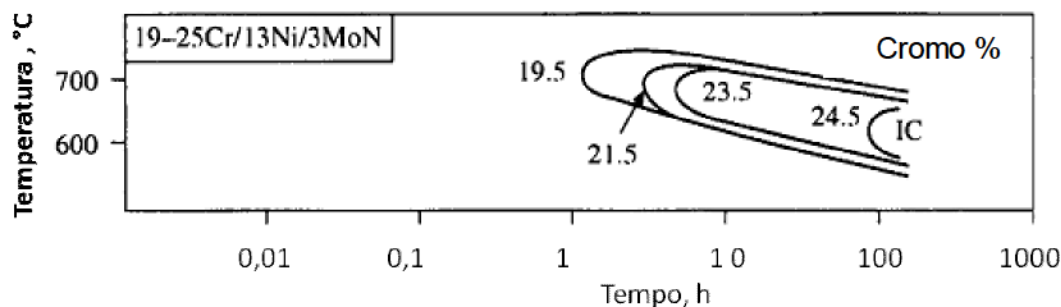
Figura 2 - Influência do Carbono na precipitação de carbonetos de cromo e na corrosão intergranular.



Fonte: [10].

O cromo tem um efeito pronunciado sobre as características de passivação. Aumentando-se o percentual de cromo, ocorre um aumento do tempo para alcançar o limite de resistência do empobrecimento de cromo nos contornos de grão. Maiores teores de cromo facilitam a difusão do cromo na região do contorno de grão. A Figura 3 mostra a influência do cromo na cinética de sensibilização. Ligas com maior teor de cromo serão mais resistente à sensitização [10].

Figura 3 - Influência do cromo na precipitação de carbonetos de cromo e na corrosão intergranular.



Fonte: [10].

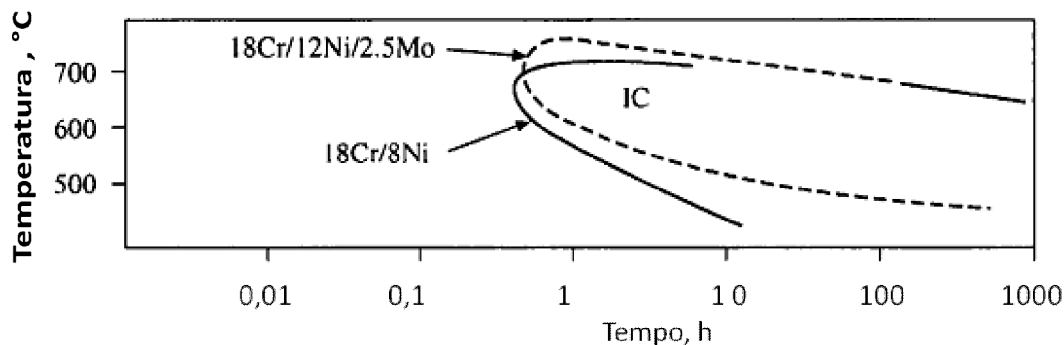
O níquel tem um efeito estabilizador na fase austenítica e deve ser aumentado com o aumento da concentração de cromo. Aumentar o teor de níquel em massa diminui a solubilidade e aumenta a difusividade do carbono. Este efeito é muito mais pronunciado quando o níquel é superior a 20%.

Recomenda-se, em geral, que no aço 25/20 Cr-Ni, o teor de carbono seja inferior a 0,02%, de modo a garantir a resistência à corrosão intergranular [10].

O molibdênio reduz a solubilidade do carbono na austenita. A precipitação dos carbonetos é acelerada em temperaturas mais elevadas, enquanto que em temperaturas mais baixas é abrandada, Figura 4. [10]. No mesmo sentido, existem estudos de Wiegand e Doruk. Quando o molibdênio está presente ele também é incorporado como  $M_{23}C_6$ . Portanto a precipitação de cromo é acompanhada da precipitação de molibdênio [13].



Figura 4 - Influência do molibdênio na precipitação de carbonetos de cromo e na corrosão intergranular.

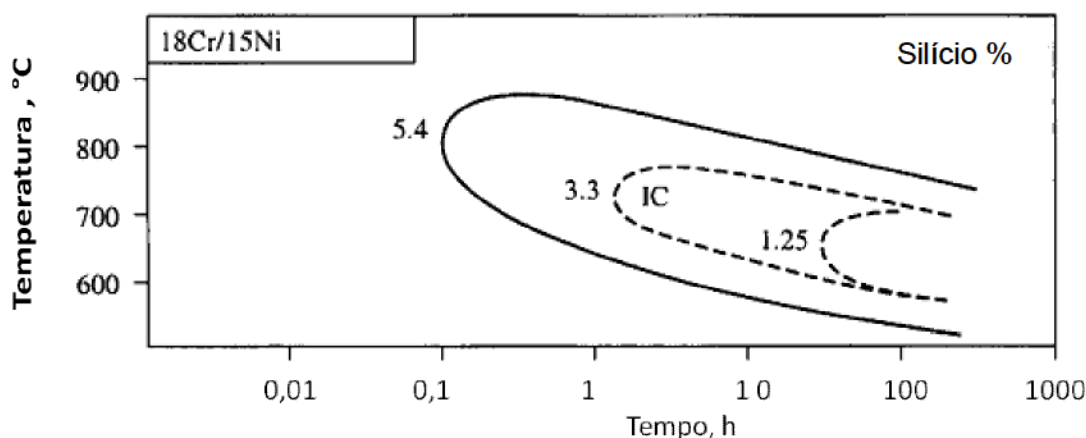


Fonte: [10].

O manganês é usado para aumentar a solubilidade do nitrogênio nos aços austeníticos de alta dureza. Em geral, o manganês não tem uma influência marcante na resistência à corrosão nos aços inoxidáveis. Assim, a redução da taxa de precipitação  $M_{23}C_6$  é aceita como um aspecto favorável nas soldas e ligas. De acordo com Bäuml, a adição de manganês no aço inoxidável reduz a atividade do carbono e aumenta a solubilidade do mesmo. Desta forma, a taxa de precipitação do carboneto é vagarosamente diminuída. O efeito do manganês tem especial importância na soldagem de aços austeníticos puros, já que este elemento é geralmente adicionado em teores de 4% a 6% para reduzir a sensibilidade à fratura a quente [14].

O silício promove a sensitização em aços inoxidáveis comerciais e nos de alta pureza. Segundo Armijo e Joshi, aços contendo molibdênio são mais sensíveis à adição de silício. Este aumento da susceptibilidade à sensitização em soluções altamente oxidantes é devido à segregação de silício nos contornos de grão [15], [16], formando um filme passivador rico em silício. A adição de 4% a 5% de silício promove um aumento na resistência à corrosão nos aços austeníticos quando sujeitos ao ataque de ácido nítrico [17]. A Figura 5 demonstra a influência do silício na cinética da sensitização [10].

Figura 5 - Influência do silício na precipitação de carbonetos de cromo e na corrosão intergranular.



Fonte: [10].

O titânio é um forte formador de ferrita e de carbonetos, juntamente com o nióbio. Eles são utilizados, por esta razão, para a retenção do carbono na forma estável de carbonetos de titânio e carbonetos de nióbio, reduzindo assim a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão e desta maneira o limite de susceptibilidade das ligas para a corrosão intergranular. O titânio é adicionado ao aço austenítico para incrementar a resistência à corrosão intergranular, mas também melhora as propriedades mecânicas em altas temperaturas. Juntamente com o carbono formam o carboneto de titânio ( $TiC$ ), de grande estabilidade. A proporção de titânio para a retenção do carbono é de quatro vezes a percentagem de carbono [17].

O efeito do nitrogênio nas ligas é bastante complexo e depende da presença de outros elementos e também da temperatura. Tedmon *et al* e Briant afirmam que o nitrogênio atua retardando a nucleação e o crescimento dos carbonetos nos contornos de grão, aumentando assim o tempo necessário para ocorrer a sensitização e que esse efeito benéfico do nitrogênio é fortemente dependente tanto da quantidade de carbono quanto da temperatura da liga [18], [19]. Quantidades acima de 0,16 % de nitrogênio incrementam a resistência à sensitização pelo retardamento da precipitação e crescimento do  $M_{23}C_6$  [20].

A presença do nitrogênio retarda em muito a formação de martensita, produzida por deformação, que tem a tendência de aumentar a susceptibilidade à sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos. Sabe-se ainda que a presença de



manganês e molibdênio aumenta ou promove o efeito benéfico no nitrogênio em retardar a nucleação e crescimento dos carbonetos nos contornos de grão [21-23].

### **3.3 Aços inoxidáveis austeníticos em alta temperatura**

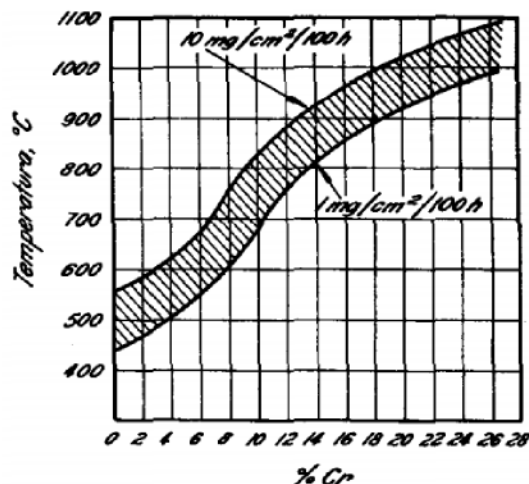
Os aços inoxidáveis austeníticos encontram uma aplicação crescente em sistemas de alta temperatura. A escolha de uma determinada liga é largamente governada pela sua resistência mecânica a altas temperaturas e a boa compatibilidade nos ambientes de serviço desejados. É preciso colocar igual ênfase em relação à interação entre corrosão e comportamento mecânico [10]. Não somente as condições de corrosão e oxidação são agravadas, mas também se verifica apreciável queda na rigidez do material, traduzida por uma deformação plástica acentuada sob ação de um esforço mecânico (fluência). Espera-se de um aço utilizado em altas temperaturas, resistência a fluência, bem como a oxidação e corrosão. Outras características igualmente importantes são a expansão térmica, estabilidade estrutural e fadiga [24].

A oxidação é o modo mais importante de corrosão em altas temperaturas. Quase todos os metais e ligas sofrem oxidação em alta temperatura. Na maioria dos ambientes industriais, o oxigênio residual é suficiente para causar oxidação do metal. Em certos casos, a geração inicial de óxidos é considerada desejável, pois oferece proteção contra ataques no ambiente corrosivo. Da natureza desse óxido, sua aderência ao metal-base, sua permeabilidade, sua composição química, sua estrutura, seu ponto de fusão e seu ponto de volatilização, é que depende a maior ou menor capacidade do metal resistir a oxidação e ao ataque do meio circunvizinho. Entre os elementos formadores de óxidos, estão o cromo, alumínio, silício, ferro, cobalto, manganês, níquel, tungstênio, cobre entre outros, e estes são deliberadamente introduzidos nas ligas para gerar a proteção contra a oxidação.

O cromo é o elemento básico com relação a resistência a oxidação. Sua ação se mostra eficaz a partir do teor de 5%. A Figura 6 mostra em função do teor de cromo, a temperatura de utilização de um aço quando se admite uma perda de oxidação de 1 ou de 10 mg/cm<sup>2</sup>/100h. Com 5% de cromo, o aço apresenta boa resistência à oxidação em temperaturas em torno de 550-650 °C. Com 20% de

cromo, podemos utilizar este aço em temperaturas da ordem de 900-1000 °C, considerando praticamente a mesma perda por oxidação [25].

Figura 6 - Temperaturas de utilização de um aço em função do teor de cromo.



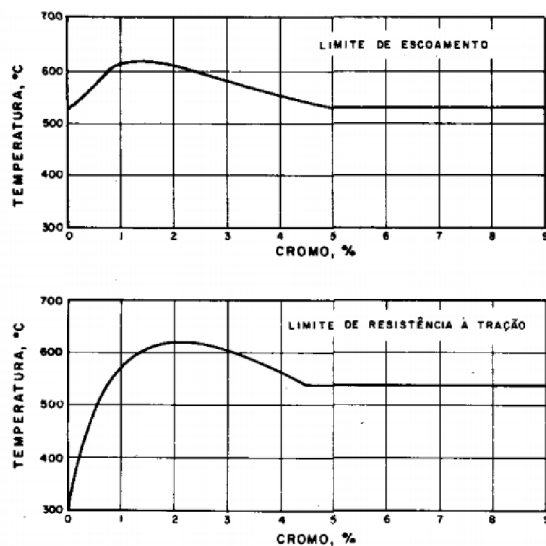
Fonte: [24].

A Figura 7 mostra ainda a influência do teor de cromo crescente em aço Cr-Mo, contendo 0,50-1,0% de Mo, no sentido de reduzir os valores de limite de resistência à tração e limite de escoamento de 60%, em relação aos mesmos valores à temperatura ambiente [26].

Kado *et al* demonstrou que a resistência à oxidação pode ser melhorada em ligas contendo silício e alumínio. Eles constataram quando as ligas foram oxidadas ciclicamente 400 vezes a temperatura de 1300 °C, as ligas DIN 4828 (19Cr-12Ni-2Si) e F1 (Fe-15Cr-4Al) apresentaram resistência superior à oxidação, Figura 8 [27].

Segundo Chiaverini, o silício atua de modo bastante peculiar: o teor deste elemento necessário para melhorar a oxidação em aços ao cromo é de aproximadamente 2%, a temperaturas da ordem de 800-900 °C. Abaixo desse valor, o silício não produz efeito, e por outro lado, é inútil adicionar mais do que 2% pois não se obtêm melhoria significativa [24].

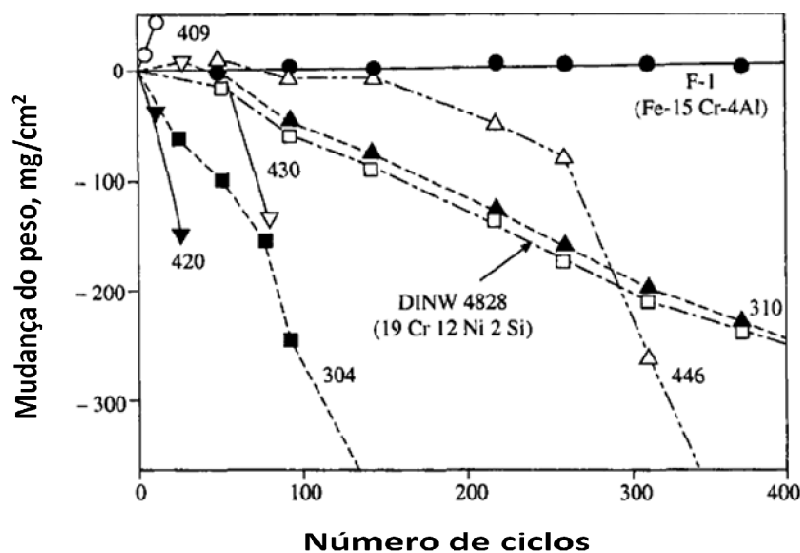
Figura 7 - Efeito do teor de cromo, em aço Cr-Mo, sobre a resistência mecânica, em função da temperatura.



Fonte: [26].

O alumínio também atua o mesmo sentido, sendo que um teor de aproximadamente 2% desse metal num aço com 6% de cromo, 0,5% de molibdênio e 0,15% de carbono, suprime praticamente qualquer perda de peso em temperaturas da ordem de 800 °C [24].

Figura 8 - Resistência à oxidação cíclica de vários aços, a 1300 °C.

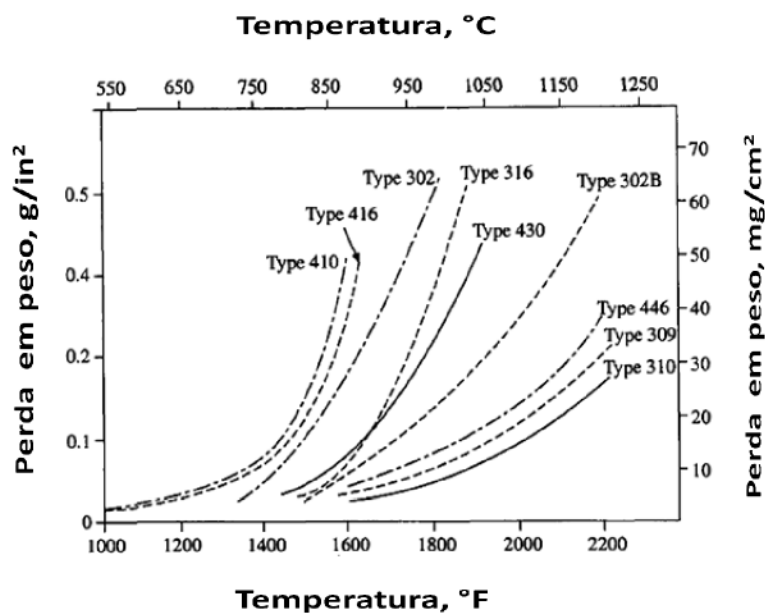


Fonte: [27].

O níquel, assim como o cromo, é outro elemento fundamental como elemento de liga a ser utilizado nos aços inoxidáveis austeníticos para serviços em alta temperatura. As ligas ternárias Fe-Cr-Ni, e no limite extremo as ligas binárias Cr-Ni sem ferro, constituem os grupos mais importantes de ligas utilizadas para serviços em alta temperatura. O níquel tende a tornar os aços cromo em austeníticos, conferindo-lhes melhorias na rigidez e ductilidade, além de melhorar ainda mais sua resistência à oxidação. Curiosamente, a melhora na resistência à oxidação dos aços cromo é condicionada ao teor de cromo. De fato, Colombier *et al* verificaram que o aumento do teor de níquel melhora a resistência à oxidação do aço cromo para teores de cromo em torno de 20%. Quando este valor for ultrapassado, a quantidade ótima de níquel situa-se entre 10 e 20%; acima destes valores, a resistência à oxidação do aço tende a diminuir. Verificou-se também que em aços cromo níquel, com cerca de 20% de níquel, o que contem cerca de 25% de cromo resiste melhor a oxidação do que o com 30% de cromo [25].

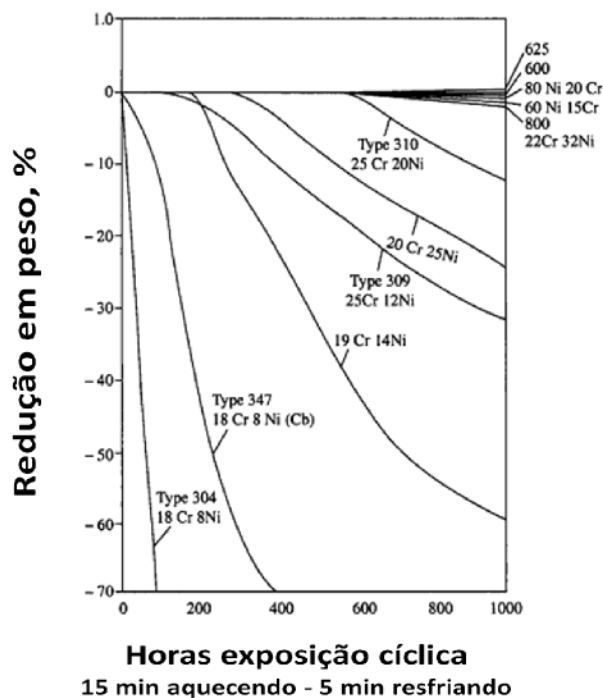
Grodner [6] estudou a resistência à oxidação de várias ligas na faixa de temperatura de 550 a 1200 °C. Foi constatado que o níquel melhorou a resistência à oxidação cíclica, Figura 9 [28]. Resultados semelhantes também foram relatados por Eiselstein e Skinner, Figura 10 [29]. A resistência à oxidação de várias ligas de Fe-Cr-Ni foram estudadas entre 870 a 1200 °C por Brasunas *et al* [30]. Seu estudo revelou que a presença de níquel em quantidades maiores que 10% em massa melhora a resistência à oxidação em ligas de alto teor de cromo, no intervalo de 11 a 36% de cromo em massa. As ligas de alto teor em níquel, no geral, exibiram uma resistência melhorada à oxidação do que o grau normal de aço inoxidável [9].

Figura 9 - Resistência à oxidação em diferentes graus de aços inoxidáveis.



Fonte: [28].

Figura 10 - Resistência a oxidação cíclica de vários aços inoxidáveis e ligas contendo níquel à 980 °C.



Fonte: [29].

Chiaverini afirma que podemos reunir os aços resistentes a temperatura elevada em dois grupos principais [24]: os aços cromo, e os aços cromo níquel, do

tipo austenítico. Nesse trabalho será dada ênfase a este segundo grupo, pois o aço AISI 314 se enquadra neste tipo.

Neste grupo de aços cromo níquel, do tipo austenítico, pode-se considerar os tipos em que predomina o cromo, e outros em que predomina o níquel. No grupo em que predomina o cromo (Tabela 3), os aços característicos são os tipos 18-8, 25-12 e 25-20, números correspondentes aos teores médios de cromo e níquel, respectivamente [24].

Os aços 18-8 possuem resistência ao calor muito satisfatória até temperaturas de 900 °C em meio oxidante e até 700 °C em meio redutor de natureza sulfurada. São melhores que os ferríticos com mesmo teor de cromo pois são mais trabalháveis, soldam mais facilmente e possuem resistência mecânica superior em altas temperaturas. O mesmo se pode dizer com relação à fluência, e sendo melhorado ainda mais acrescentando-se molibdenio, titânio e nióbio [24].

Tabela 3 - Aços cromo níquel resistentes ao calor, com predomínio de cromo.

| Tipo      | C          | Mn<br>(max.) | Si (max.) | Cr          | Ni          | Outros<br>elementos |
|-----------|------------|--------------|-----------|-------------|-------------|---------------------|
| 302 AISI  | 0,08-0,20  | 2,00         | 1,00      | 17,00-19,00 | 8,00-10,00  | —                   |
| 302B AISI | 0,08-0,20  | 2,00         | 2,00-3,00 | 17,00-19,00 | 8,00-10,00  | —                   |
| 304 AISI  | 0,08(max.) | 2,00         | 1,00      | 18,00-20,00 | 8,00-11,00  | —                   |
| 309 AISI  | 0,20(max.) | 2,00         | 1,00      | 22,00-24,00 | 12,00-15,00 | —                   |
| 310 AISI  | 0,25(max.) | 2,00         | 1,50      | 24,00-26,00 | 19,00-22,00 | —                   |
| 316 AISI  | 0,10(max.) | 2,00         | 1,00      | 16,00-18,00 | 10,00-14,00 | 2,00-3,00 Mo        |
| 321 AISI  | 0,08(max.) | 2,00         | 1,00      | 17,00-19,00 | 8,00-11,00  | 5 x C min. Ti       |
| 347 AISI  | 0,08(max.) | 2,00         | 1,00      | 17,00-19,00 | 9,00-12,00  | 10 x C min. Nb      |

Fonte: [24].

O tipo 25-12 admite uso em atmosfera oxidante até 1100 °C e em atmosfera redutora sulfurada até 900 °C. Sua resistência à fluência e à tração a quente são semelhantes aos aços 18-8, assim como seu emprego [24].

Os aços do tipo 25-20, contendo geralmente 1 a 2% de silício, podem ser utilizados até 1100 °C em atmosfera oxidante comum, e até 1000 °C em atmosfera levemente sulfurada e até 900°C em presença de quantidades consideráveis de produtos sulfurados. Tanto a resistência à tração a quente como a resistência à fluência são ligeiramente superiores a dos tipos anteriores [24].

No aço resistente ao calor do tipo cromo níquel, em que predomina o níquel, são indicados para resistir a ação de atmosferas tanto oxidantes quanto redutoras desde que o teor de enxofre não seja muito elevado. Possuem estabilidade em sua estrutura mesmo após permanecerem longo tempo submetidos a altas temperaturas e não tornando-se frágeis, após aquecimento prolongado entre 500 e 900 °C, como ocorre com os aços em que predomina o cromo. A Tabela 4 indica alguns tipos destes aços [24].

Aços com maiores teores de níquel e cromo permitem utilização em temperaturas mais elevadas, da ordem de 1150 °C, não sendo mais tratadas como aços e sim como ligas especiais de Ni-Cr.

Tabela 4 - Aços níquel cromo resistentes ao calor, com predomínio de níquel.

| Liga            | C              | Mn   | Si            | Cr    | Ni   | Mo   | W   | Ti   | Al               | Outros             |
|-----------------|----------------|------|---------------|-------|------|------|-----|------|------------------|--------------------|
| A-286           | 0,08<br>(máx.) | 1,25 | 1,0<br>(máx.) | 14,75 | 25,5 | 1,25 | —   | 0,35 | 0,25V<br>(máx.†) | —                  |
| Discaloy 24     | 0,04           | 1,38 | 1,0           | 13,5  | 26,2 | 3,9  | —   | 1,61 | 0,11             | —                  |
| Haynes Alloy 88 | 0,07           | 1,5  | 0,5           | 12,5  | 15,0 | 2,0  | 0,6 | 0,6  | —                | 0,15B              |
| Incoloy T       | 0,10           | 1,0  | 0,4           | 20,5  | 32,0 | —    | —   | 1,0  | —                | —                  |
| Timken 16-25-6  | 0,10           | 1,35 | 0,7           | 16,0  | 25,0 | 6,0  | —   | —    | —                | 0,15N <sub>2</sub> |

Fonte: [24].

### 3.4 Corrosão nos aços inoxidáveis

Os meios corrosivos mais intensos e usualmente encontrados são a água, o solo, a atmosfera e os produtos químicos. [31]

Os aços inoxidáveis austeníticos estão entre as melhores escolhas devido a sua elevada resistência à corrosão. Porém, em meios ácidos, há de se observar a seguinte situação: por um lado, os meios ácidos oxidantes ajudam a formar (ou a conservar) a película passivadora, como é o caso dos ácidos nítrico e fosfórico. Por outro lado, os meios ácidos redutores não permitem a formação da película, ou danificam. [32] Estes metais, ditos passiváveis, estão sujeitos à corrosão quando expostos a soluções contendo elevado teor de íons agressivos, como íons de cloreto, presentes em produtos químicos e atmosferas marinhas, por exemplo.



Assim os dois principais fatores causadores de corrosão no aço inox são o pH, que caracteriza o quanto redutor é o meio, e a concentração de íons agressivos como os cloretos [32].

### **3.5 Atmosfera a base de hidrogênio**

O hidrogênio é um gás, sem cheiro e sem cor, com alto valor calórico, disponível em quantidades infinitas pela eletrólise da água, e é o elemento mais abundante do universo. Se o material for fundido, o hidrogênio molecular pode facilmente se dissolver nele, mas, uma vez dissociado, ele será retido como um soluto mono-atômico após a solidificação.

O hidrogênio reduz o óxido de ferro para ferro. Em algumas condições age como descarbonetante do aço. O efeito descarbonetante do hidrogênio no aço é dependente da quantidade de carbono, da temperatura do forno, quantidade de umidade (do forno e do gás), tempo de temperatura em exposição. O efeito descarbonetante do hidrogênio até 705 °C ou abaixo é desprezível, mas aumenta significadamente acima desta temperatura. Vapor d'água aumenta o efeito descarbonetante, porque este se dissocia e passa a ser uma fonte de hidrogênio e oxigênio. O hidrogênio reage com o carbono do aço para formar metano. O hidrogênio pode reagir, ou com o oxigênio ou com dióxido de carbono para formar vapor d'água. O vapor d'água, possuindo um alto potencial descarbonetante ou oxidante do aço, deve ser bem controlado na atmosfera [33].

Os aços inoxidáveis austeníticos são materiais adequados ao trabalho em meios ricos em hidrogênio [34], [35], possuindo uma grande variedade de aplicações que envolvem a presença de hidrogênio, na forma gasosa a alta pressão ou em ambientes líquidos. Tais como os ferríticos, também são susceptíveis aos efeitos deletérios do hidrogênio sob condições específicas. A baixíssima mobilidade do hidrogênio na austenita, que por sua vez, tem elevada capacidade de dissolver este elemento em solução sólida, é a principal diferença entre as microestruturas dos aços austeníticos e ferríticos.

Devido à baixa difusão do H na austenita associado à sua alta solubilidade, à temperatura ambiente, as alterações induzidas pelo hidrogênio são superficiais. A introdução do H no reticulado causa mudanças microestruturais sob a forma de um intenso trincamento superficial que ocorre durante a desgaseificação a temperatura ambiente, mesmo sem qualquer tensionamento mecânico [36].

Ensaio mecânicos demonstram que o H reduz drasticamente a ductilidade do material, fazendo com que o mesmo se rompa com uma característica frágil, quando submetido a ensaios de tração [37], e reduz a vida em fadiga do material, sendo este efeito mais pronunciado na fadiga de baixo ciclo [38].

O hidrogênio presente nos aços pode provocar diversos fenômenos de fragilização, em três formas diferentes:

- dissolvido intersticialmente como átomo de hidrogênio H;
- precipitado na forma de  $H_2$ ;
- precipitado como diferentes compostos, tais como: CH , Ho, TiH , etc.

A molécula de  $H_2$  é muito grande para difundir-se intersticialmente na maioria dos metais e também incapaz de atravessar a interface gás/metalo. Para penetrar na superfície do material ela deve ser separado em dois átomos simples. Os compostos com hidrogênio encontram-se precipitados e, portanto, não difundem no reticulado.

O H pode ser introduzido no aço através de carregamento catódico, via banho eletrolítico ou através de atmosferas gasosas a alta pressão [37].

O H pode estar presente tanto externamente, em contato com a superfície externa, ou internamente, no volume interno na estrutura da liga.

Existem três fontes básicas de Hidrogênio [38]:

- 1) H dissolvido no metal líquido. Pode acontecer no processo de fabricação do aço na aciaria, em virtude de carga úmida, predominantemente a cal, ou por dissociação do vapor d'água no arco elétrico. Durante processos de soldagem também pode ocorrer dissolução de H na poça fundida, devido à presença de umidade nos eletrodos, no gás protetor, na escória protetora ou pela a presença de impurezas, especificamente graxas, óleos e óxidos hidratados, na própria superfície a ser soldada.

- 2) H resultante da redução de  $H^+$ . Em meios ácidos ou aquosos, o hidrogênio pode difundir e penetrar no aço, funcionando como cátodo. Esta situação compreende os fenômenos de corrosão, principalmente na presença de  $H_2S$ , e em processos de decapagem realizados sem o cuidado da utilização de inibidores, e em processos de eletrodeposição como cadmiação, zincagem, entre outros .
- 3) Contato do aço de tubulações ou reatores com o gás  $H_2$ , que se dissocia na superfície e penetra no metal na forma de H. Muito comum em indústrias de fertilizantes, químicas, petroquímicas, em equipamentos de hidrossulfuração, hidrogenação e processos similares.

O hidrogênio induz o surgimento de fraturas retardadas, devido ao aparecimento de trincas superficiais, que são nucleadas ao longo do processo de desgaseificação [39], sendo esta a saída do hidrogênio sob a forma gasosa do material.

Em metais com estrutura CFC, o hidrogênio possui grande participação na formação de um defeito inicial crítico, favorecendo a interação entre a ponta de uma trinca e o hidrogênio absorvido [40]. Estando presente, o hidrogênio difunde para o interior da estrutura, produzindo tensões e podendo ocasionar uma fratura localizada, devido a grande quantidade de trincas [41].

O H carregado na amostra acumula-se numa camada superficial e muito fina, induzindo severas tensões nesta região. As trincas superficiais que surgem são nucleadas e se desenvolvem com o tempo a partir da hidrogenação. A cinética oriunda da formação destas trincas é muito sensível à microestrutura do material. Aços sensitizados tendem a acelerar esta cinética induzindo a criação de mais trincas intergranulares, enquanto grão cristalinos maiores e pré-deformações plásticas a frio, ao contrário, tendem a retardá-la [41].

Existem diversas teorias que tratam sobre a fragilização por hidrogênio, tentando explicar os mecanismos que fazem com que o H fragilize o material. Não há atualmente uma única teoria, e admite-se que diferentes mecanismos atuam em função do ambiente ao qual o material está exposto, bem como cada mecanismo pode atuar conjuntamente influenciando individualmente o resultado final. O efeito prejudicial do hidrogênio usualmente é uma ação combinada do hidrogênio e da tensão de tração aplicada e se apresenta de diversas maneiras, como bolhas,

trincas, redução da ductilidade ou da tenacidade, formação de hidretos e redução da resistência a fluência [53].

Se contrapondo aos efeitos deletérios causados pelo hidrogênio, na hidrogenação catódica dos aços austeníticos a temperatura ambiente uma grande quantidade de H na forma dissociada é oferecida a superfície da amostra. A alta fugacidade do H na superfície, associada a baixa difusibilidade na austenita, são responsáveis pela grande concentração de H numa camada muito próxima a superfície do material [42]. A presença do H nesta camada promove aparecimento de tensões compressivas, as quais inibem a propagação das trincas, conduzindo a uma deformação e dilatação em regiões localizadas da rede cristalina.

### **3.6 Atmosfera a base de nitrogênio**

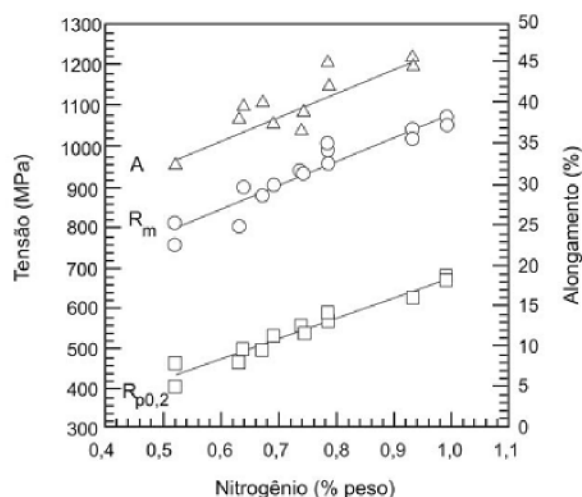
O nitrogênio poderá existir nos aços inoxidáveis na forma de precipitados, como nitretos ou carbonitretos, ou em solução sólida, como elemento intersticial. Pode ser adicionado às ligas de Fe-Cr através de diferentes processos metalúrgicos, a saber: fusão convencional, em que a adição é alcançada por meio da utilização de alguns elementos de liga, reduzindo assim a atividade do nitrogênio na solução, como Mo, Mn, V, Ti e Nb; fusão em alta pressão, onde se utiliza fornos de custo elevado para manter uma alta pressão parcial de nitrogênio, possibilitando uma maior solubilidade deste no metal líquido; metalurgia do pó, em que o nitrogênio é incorporado às partículas de pó em um processo térmico (aquecido em atmosfera rica em nitrogênio) ou mecânico (moagem de alta energia); e a nitretação, processo para introdução superficial de nitrogênio na peça [43], [44].

A adição de nitrogênio em aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos estão associadas a efeitos benéficos, melhorando a resistência mecânica, resistência ao desgaste e também resistência à corrosão localizada. Com relação à resistência à corrosão, o nitrogênio tem um efeito benéfico realmente significativo na resistência à corrosão localizada, porém para a corrosão generalizada o efeito da adição de nitrogênio descrito na literatura traz conclusões ambíguas [43], [44].

Uhlemann *et al* observou em sua pesquisa que o aumento do teor de nitrogênio em solução sólida em aço inoxidável austenítico permite não só o

aumento do limite de resistência, escoamento e alongamento [44], bem como não causa diminuição na tenacidade à fratura, geralmente associado a ganhos de resistência [45]. Há porém, um teor de nitrogênio acima do qual a tenacidade decresce, sendo que este teor limite depende da composição do aço [43]. Os ganhos no limite de resistência ( $R_m$ ), na tensão de escoamento ( $R_{p0,2}$ ) e no alongamento (A) podem ser observados na Figura 11 e o efeito do nitrogênio sobre a tenacidade é apresentado na Figura 12. [44].

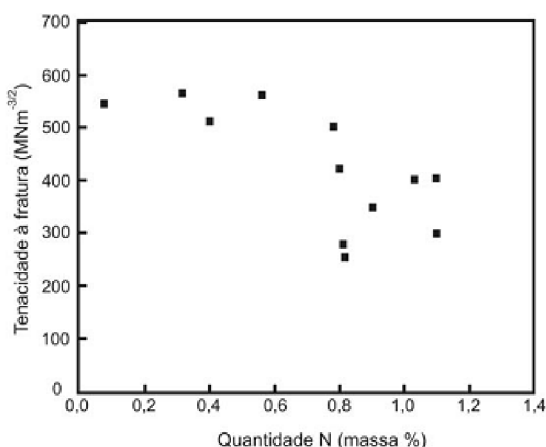
Figura 11 - Influência do nitrogênio nas propriedades mecânicas no aço inoxidável austenítico AISI 304.



Fonte: [44].

O nitrogênio também causa alterações do ponto de vista estrutural. Machado e Padilha verificaram seu forte efeito austenitizante, sendo este efeito avaliado como 20 vezes maior do que o do níquel. O efeito austenitizante do nitrogênio é mostrado em estudo de um aço inoxidável duplex com microestrutura ferrítico-austenítico onde a adição de 0,87% em peso de nitrogênio tornou este aço completamente austenítico [45].

Figura 12 - Influência do nitrogênio na tenacidade do aço inoxidável austenítico Cr18Mn18.



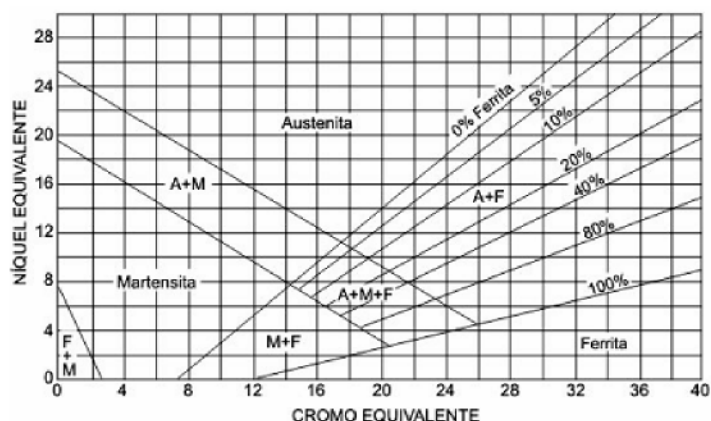
Fonte: [46].

As modificações nas propriedades dos aços causadas pela adição do nitrogênio estão associadas a alterações que o nitrogênio promove na rede cristalina do aço. A transformação mais importante causada pelo nitrogênio é o aumento da concentração de elétrons livres no metal, aumentando o caráter metálico da ligação. Esta característica além de incrementar uma maior condutividade térmica e elétrica, também apresenta melhora em algumas propriedades mecânicas que dependem da capacidade de deformação plástica do material, como tenacidade e ductilidade. O aumento do caráter metálico das ligações contribui para que os vizinhos mais próximos sejam átomos diferentes, resultando em um ordenamento de curto alcance. Este ordenamento aumenta a resistência à corrosão localizada e retarda a formação de precipitados. Outra característica fundamental da adição de nitrogênio é com relação a mobilidade e distribuição das discordâncias. Em aços austeníticos o nitrogênio causa uma distribuição planar das discordâncias, ocasionando nestes aços aumento considerável na resistência à fadiga de baixo ciclo [44], [46].

O nitrogênio e seu efeito austenizante também pode ser observado no diagrama proposto por Espy, onde avalia-se o efeito dos elementos que constituem os aços inoxidáveis na estrutura obtida após a solidificação. Os elementos estabilizadores da austenita, dentre eles o nitrogênio, são agrupados em um parâmetro denominado como “níquel equivalente”, e os elementos estabilizadores

da ferrita são agrupados em outro parâmetro denominado como “cromo equivalente”. A Figura 13 apresenta este diagrama [44], [47].

Figura 13 - Diagrama de Espy.



Fonte: [47].

Falando-se em atmosferas a base de nitrogênio, podemos separá-las em atmosferas em base de nitrogênio preparado e atmosferas em base de nitrogênio comercial.

Atmosferas em base de nitrogênio preparado são atmosferas exotérmicas, produzidas pela combustão de ar e gás hidrocarboneto. Praticamente todo o dióxido de carbono e o vapor d'água são removidos. A combinação de um baixo ponto de orvalho (em torno de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) com a ausência de dióxido de carbono provoca a diferença entre as propriedades e aplicações da atmosfera preparada de base de nitrogênio e a atmosfera de base exotérmica. Esta ainda pode ser classificada em duas grandes classes, pobre e rica. A grande vantagem das atmosferas a base de nitrogênio preparado é a sua aplicação a uma variedade de operações de tratamento térmico para aços alto, médio e baixo carbono. Tendo baixo ponto de orvalho e ausência de dióxido de carbono, estas atmosferas na ausência de oxigênio contaminante introduzido como resultado de operações no forno, não são oxidantes nem decarbonetantes, contrastando com a atmosfera de base exotérmica. Complementarmente, o custo nominal por unidade de volume de atmosfera produzida é menor que o custo da maioria das outras atmosferas protetivas [33].



Algumas desvantagens que podem ser citadas deste tipo de atmosfera é relativo ao alto custo inicial dos equipamentos, exige-se também um controle maior dos geradores, necessidade de manutenção e espaço requerido [33].

Estas atmosferas, por não serem descarbonetantes, podem ser usadas em praticamente todas as aplicações de fornos que não necessitem de altas condições redutoras, como normalização, recozimento/esferoidização e têmpera de aços de médio e alto carbono. No entanto, sua aplicação no tratamento térmico do aço é diretamente condicionada a manter o ponto de orvalho baixo, que pode ser obtido prevenindo-se que a concepção física do forno e sua operação busquem evitar uma contaminação da atmosfera do forno com o ar ou qualquer outra fonte de oxigênio [33].

Ao fim dos anos 70, devido a suba dos valores dos combustíveis a base de hidrocarbonetos, houve a troca de muitas operações de tratamento térmico para atmosferas a base de nitrogênio comercial, sendo estas tecnicamente aceitas para a maioria dos processamentos metálicos [33].

A classificação dos sistemas de atmosferas em base de nitrogênio comercial é feita de acordo com as três maiores categorias de função da atmosfera – protetivas, reativas e atmosferas com controle de carbono.

Os sistemas de atmosferas protetivas devem prevenir a descarbonetação ou a oxidação da superfície metálica durante o tratamento térmico. Essas reações poderão ocorrer na presença de vapor d'água dentro do forno devido a uma infiltração de ar ou purga inadequada, bem como oxigênio residual. Os nitrogênios comerciais mais puros possuem oxigênio livre de até 10ppm, valor este suficiente para oxidar o ferro. Sendo assim, a atmosfera empregada pode ser de nitrogênio com pequenas quantidades de um gás reativo, como hidrogênio, ou de nitrogênio puro. O hidrogênio poderá reagir com o oxigênio livre, formando vapor d'água em praticamente todas as temperaturas utilizadas nos processos de tratamento térmico. Como exemplo, em um forno característico de recozimento/esferoidização, uma atmosfera de nitrogênio comercial contendo em torno de 3% de hidrogênio evitaria a oxidação do aço, mas por não haver uma fonte de carbono e pelo hidrogênio ser redutor, ocorreria uma descarbonetação. Entretanto, se a relação hidrogênio-vapor d'água for alta e a adição de hidrogênio pequena, haverá uma diminuição na descarbonetação [33].

Nas atmosferas reativas, faz-se necessário uma concentração de gases reativos maior que 5%, tanto para transferir pequenas quantidades de carbono para materiais ferrosos, quanto para para que os óxidos metálicos sejam reduzidos. Os componentes reativos usualmente são o monóxido de carbono e o hidrogênio. Suas concentrações variam de acordo com o vapor d'água e dióxido de carbono existentes na atmosfera do forno e da quantidade de óxido a ser removido. Utilizações características são em redução de pós metálicos e sinterização, sendo que a atmosfera reage com a superfície do metal para remover os óxidos metálicos. A redução dos óxidos na superfície do pó promove uma difusão e ligação efetiva do pó compactado, no caso da sinterização de pós metálicos. Atmosferas reativas também são utilizadas para transferência de carbono. No caso da sinterização de pós metálicos do aço, lubrificantes são removidos de uma seção do forno para o carbono se tornar disponível para o aço em outra seção [33].

A principal função da atmosfera por controle de carbono, como o próprio nome sugere, é de reagir com o aço de uma maneira controlada, para que quantidades significativas de carbono possam ser removidas ou adicionadas na superfície do aço. A taxa e a quantidade de carbono transferida para o aço deve ser controlada pela composição da atmosfera. Estas atmosferas possuem altas concentrações de gases reativos no nitrogênio, como por exemplo valores entre 10 a 50%  $H_2$ , 5 a 20% de CO e valores acima de 3% de  $CO_2$  e vapor d'água. As aplicações mais encontradas de atmosferas de carbono controlado incluem têmpera neutra, cementação, sinterização de pós metálicos e recuperação de carbono em materiais forjados e trabalhados à quente [33].

### **3.7 Atmosfera a base de hidrocarbonetos**

Atmosferas de tratamento térmico a base de hidrocarbonetos são de interesse industrial e, assim, objeto de pesquisa desde muitos anos. Uma das principais funções da atmosfera do forno é a de fornecer o carbono necessário para o tratamento térmico em questão, bem como o nitrogênio na carbonitretação. O teor de carbono e nitrogênio deve ser também fornecido e controlado adequadamente na superfície do metal. A atmosfera do forno deve atender a estas necessidades e que possa minimizar possíveis perturbações, eventualmente causadas quando o ar

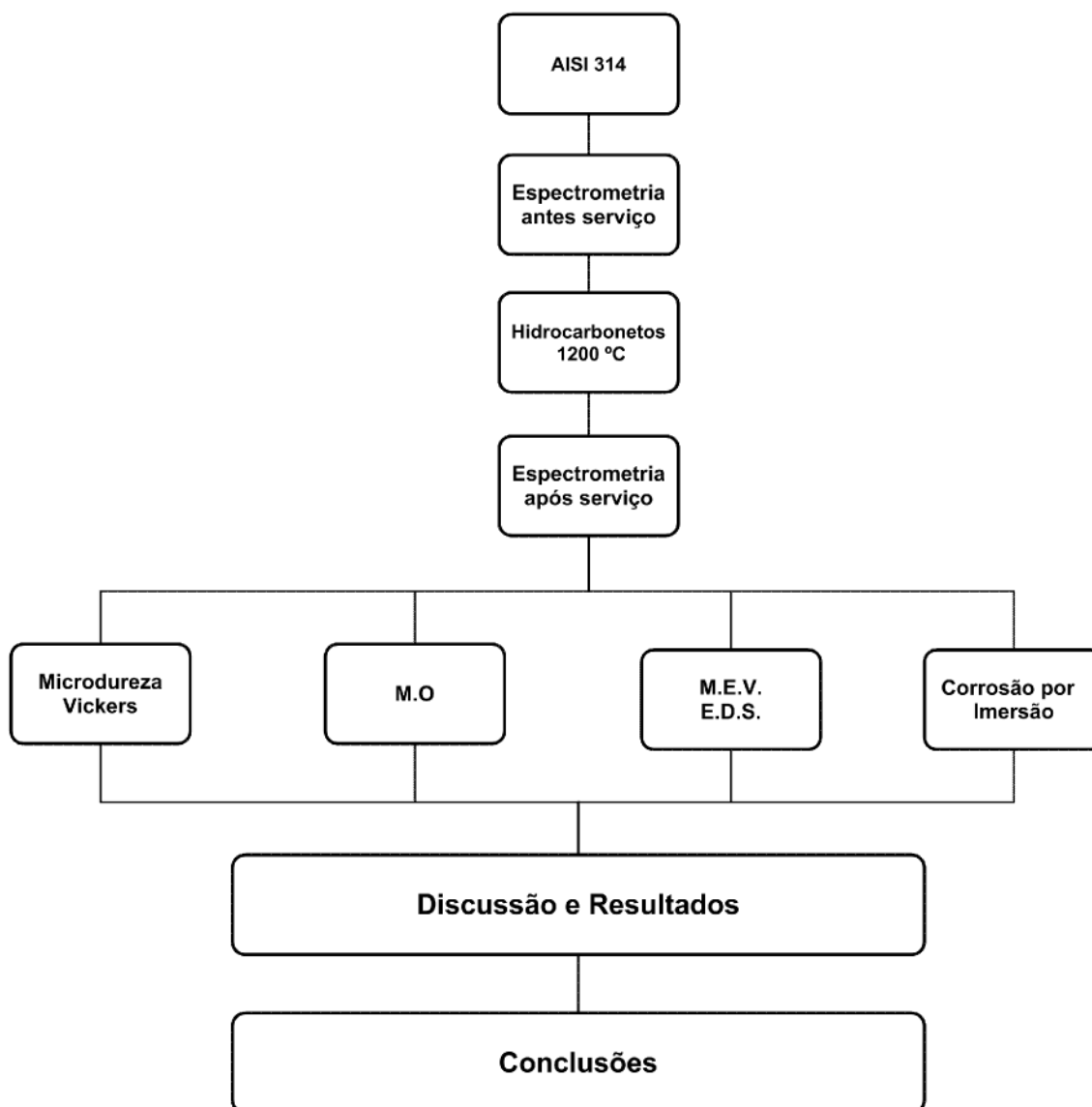
entra no forno através de uma porta aberta ou um vazamento. Para controlar o conteúdo de carbono da superfície, deve ser possível controlar a composição do gás. Para controlar o potencial de carbono da atmosfera, um “gás enriquecedor” também é necessário. O gás enriquecedor é um hidrocarboneto, como propano ou metano, utilizado para aumentar o potencial de carbono. Às vezes o ar é adicionado para diminuir o potencial de carbono. Para a carbonitreção, a amônia é necessária [48]. Entre os principais gases hidrocarbonetos que são usualmente encontrados ou adicionados em atmosferas de fornos, estão o metano ( $\text{CH}_4$ ), o etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), o propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) e o butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), conferindo características cementantes para a atmosfera do forno.

De acordo com Kaspersma [49] e em outros estudos [50-51], que analisaram hidrocarbonetos e nitrogênio ( $\text{N}_2\text{-HC}$ ) na pressão de 1 atm demonstraram que, devido a uma estabilidade termoquímica relativamente elevada, aceitáveis velocidades de reação podem ser obtidas utilizando apenas atmosferas de  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-HC}$  mais complexas, onde os hidrocarbonetos são mais pesados que o metano e apenas em temperaturas significativamente maiores do que para os típicos tratamento de carbonitreção, por exemplo.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo foram descritos os materiais e métodos utilizados no estudo desenvolvido com relação ao aço AISI 314. A Figura 14 apresenta em forma de fluxograma a sequência de ensaios que foram realizados com a amostra do material.

Figura 14 - Fluxograma dos ensaios.



Fonte: próprio autor.

#### 4.1 Material em estudo

O material estudado é um elo de metal, pertencente a uma esteira transportadora de um forno de tratamento térmico por atmosfera controlada. Este foi considerado como “antes serviço”, por ser o material antes de submetido às condições de funcionamento do forno, e o material “após serviço” se trata deste material após passar pelas condições de operação do mesmo. Sua composição química, por norma, pode ser constatada na Tabela 1.

Para a preparação da amostra, foram retirados alguns elos da esteira transportadora, conforme Figura 15, a qual foi submetida aos ensaios de acordo com o fluxograma.

Figura 15 - Amostra da esteira.



Fonte: próprio autor.

A comprovação dos elementos constituintes do aço AISI 314, este antes e depois de submetido à atmosfera rica em hidrocarbonetos, foram realizados em espectrômetro de emissão óptica.

A Tabela 5 mostra a composição percentual em peso do aço AISI 314, antes de seu uso em serviço.

Tabela 5 - Composição química do aço AISI 314 antes de seu uso em serviço.

| Elemento | C      | Si     | Mn     | P      | S      | Cr     | Mo     |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| %        | 0,145  | 3,34   | 1,37   | 0,022  | 0,073  | 22,9   | 0,224  |
|          | Ni     | Al     | Co     | Cu     | Nb     | Ti     | V      |
|          | 18,8   | 0,0164 | 0,0911 | 0,589  | 0,0234 | 0,0089 | 0,0821 |
|          | W      | Pb     | Sn     | B      | Ca     | Se     | N      |
|          | 0,0233 | 0,0025 | 0,025  | 0,0005 | 0,008  | 0,0035 | 0,722  |

Fonte: próprio autor

A composição química encontrada atende as especificações do aço AISI 314. Não foram encontradas variações significativas, sendo a referida composição típica dos aços inoxidáveis austeníticos, e indicado por alguns autores. [9], [10].

A composição química do material após uso em serviço pode ser constatada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química do aço AISI 314 após operação em atmosfera rica em hidrocarbonetos.

| Elemento | C     | Si    | Mn     | P      | S     | Cr     | Mo     |
|----------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| %        | 0,699 | 0,973 | 2,64   | 0,0343 | 0,097 | 25     | 0,436  |
|          | Ni    | Al    | Co     | Cu     | Nb    | Ti     | V      |
|          | 23,2  | 0,23  | 0,227  | 1,76   | 0,127 | 0,0525 | 0,0938 |
|          | W     | Pb    | Sn     | B      | Ca    | Se     | N      |
|          | 3     | 0,2   | 0,0062 | 0,025  | 0,008 | 0,0173 | 1      |

Fonte: próprio autor.

## 4.2 Preparação da amostra

A amostra foi então preparada para embutimento, sendo primeiramente cortada em serra circular com resfriamento, sendo que a qualidade do corte não influenciaria nos resultados, pois a superfície ainda passaria por operações de lixamento e acabamento. A amostra, então, devidamente no tamanho apropriado, foi embutida em baquelite, utilizando-se de uma temperatura de 120 °C, permanecendo nesta temperatura por 40 minutos, e então resfriada para a retirada da máquina.

A amostra é então preparada para obter uma superfície plana e brilhante, utilizando-se de lixas na seguinte ordem de granulometria, 120, 220, 400, 500, 600,

800, 1000. A amostra é rotacionada em  $90^\circ$  a cada mudança de lixa, para eliminar os riscos do processo anterior, sendo assim até a última operação de lixamento. [52]

Buscou-se também manter o paralelismo entre as superfícies inferior e superior da amostra, no intuito de eliminar desvios decorrentes da não homogeneidade da pressão exercida sobre a amostra, já que o lixamento foi manual, buscando-se um paralelismo o mais próximo do ideal.

Após o lixamento, a amostra foi polida com grãos abrasivos, seguindo sequencia padrão de metalografia. Foi utilizado lubrificante alumina. No polimento foi utilizado uma politriz da marca Buehler, modelo MiniMet™ 1000 Grinder-Polisher. Abaixo temos um exemplo da amostra após preparação, Figura 16.

Figura 16 - Amostra embutida.



Fonte: próprio autor.

A preparação da superfície da amostra para os respectivos ensaios foi realizada no Laboratório de Metalografia da Escola de Engenharia da FURG.

#### **4.3 Ensaio de microdureza Vickers**

A amostra foi preparada para o ensaio de microdureza de acordo com o item anterior, com algumas ressalvas.

Como o equipamento é sensível ao movimento da amostra durante o ensaio, com risco de quebra do indentador, a mesma deve ficar imóvel, buscando-se evitar promover algum tipo de movimento na bancada onde fica o equipamento.

A carga utilizada foi de 0,3 kg, mantida por 10 segundos.



Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados em microdurômetro digital.

#### **4.4 Análise Microestrutural**

A análise microestrutural do material estudado foi realizada com a utilização de microscópio óptico de luz refletida com aquisição de imagens.

Posteriormente, foi utilizado microscópio eletrônico de varredura (MEV) e análise semi-quantitativa por espectrometria de energia dispersiva (EDS), verificando-se a presença de precipitados ou anisotropias.

O equipamento utilizado, tanto para o MEV quanto para o EDS, foi o Microscópio Eletrônica de Varredura.

#### **4.5 Ensaio de corrosão por imersão**

O ensaio por imersão é um teste simples e popular entre os testes acelerados de corrosão, sendo possível avaliar rapidamente o comportamento de um material em uma determinada condição de serviço. Estes são bem flexíveis, sendo adaptados para atender uma condição específica.

No ensaio por imersão, uma das práticas para acelerar o comportamento do material com relação à corrosão, é a de aumentar a concentração do agente corrosivo. Os agentes corrosivos mais utilizados são os ácidos, cloretos, umidade, oxigênio, entre outros.

É um ensaio frequentemente utilizado quando se precisa de respostas rápidas, pois em geral consegue-se o maior grau de corrosão em menor tempo.

O tempo de imersão do material varia de acordo com o tipo de material a ser testado e da solução utilizada para imersão da amostra. [53]

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Ensaio de microdureza Vickers

Foram realizadas cinco indentações por amostra, em um total de seis amostras, com uma carga de 0,3 kg, a qual foi obtida uma menor deformação na marca de indentação. As medições foram feitas partindo da superfície das amostras e avançando no sentido do centro, espaçadas 300  $\mu\text{m}$  entre elas.

A Tabela 7 reúne os dados obtidos de durezas Vickers pontuais e sua respectiva média, para a amostra 1.

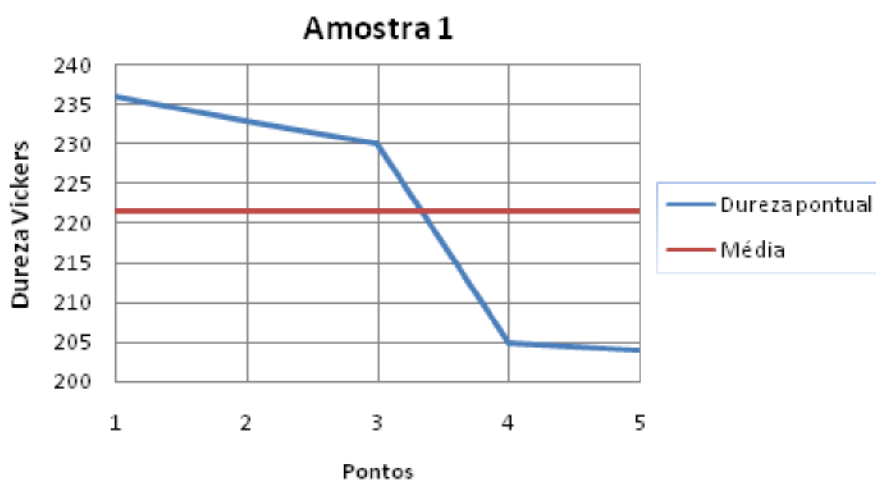
Tabela 7 - Resultados ensaio microdureza Vickers para a amostra 1.

|                             | Pontos |     |     |     |     |
|-----------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|
|                             | 1      | 2   | 3   | 4   | 5   |
| Dureza [HV <sub>0,3</sub> ] | 236    | 233 | 230 | 205 | 204 |
| Média [HV <sub>0,3</sub> ]  | 221,60 |     |     |     |     |

Fonte: próprio autor.

Junto à superfície verificou-se a presença de valores de microdureza mais elevados do que o núcleo, conforme pode ser visualizado na Figura 17.

Figura 17 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para a amostra 1.



Fonte: próprio autor.

A Tabela 8 possui os dados de microdurezas pontuais e sua média. Os valores encontrados foram mais acentuados junto à superfície indicando enriquecimento de carbono [2].

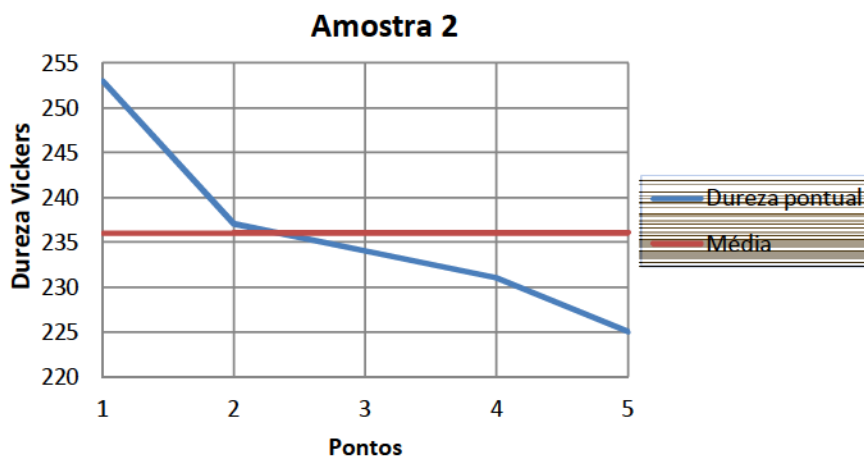
Tabela 8 - Resultados ensaio microdureza Vickers para a amostra 2.

|                             | Pontos |     |     |     |     |
|-----------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|
|                             | 1      | 2   | 3   | 4   | 5   |
| Dureza [HV <sub>0,3</sub> ] | 253    | 237 | 234 | 231 | 225 |
| Média [HV <sub>0,3</sub> ]  | 236    |     |     |     |     |

Fonte: próprio autor.

Na figura a seguir, Figura 18, está à representação do perfil de microdureza.

Figura 18 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para a amostra 2.



Fonte: próprio autor.

A tabela a seguir, Tabela 9, possui os dados obtidos para dureza pontual e sua média, para a amostra 3.

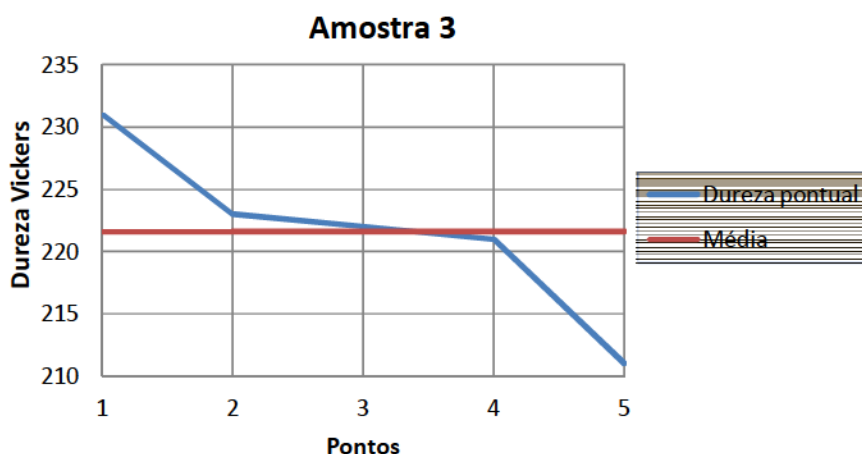
Tabela 9 - Resultados ensaio microdureza Vickers para a amostra 3.

|                             | Pontos |     |     |     |     |
|-----------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|
|                             | 1      | 2   | 3   | 4   | 5   |
| Dureza [HV <sub>0,3</sub> ] | 231    | 223 | 222 | 221 | 211 |
| Média [HV <sub>0,3</sub> ]  | 221,60 |     |     |     |     |

Fonte: próprio autor.

Na figura abaixo, Figura 19, está a representação gráfica da tabela acima.

Figura 19 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para a amostra 3.



Fonte: próprio autor.

A tabela a seguir, Tabela 10, possui os dados obtidos para dureza pontual e sua média, para a amostra 4.

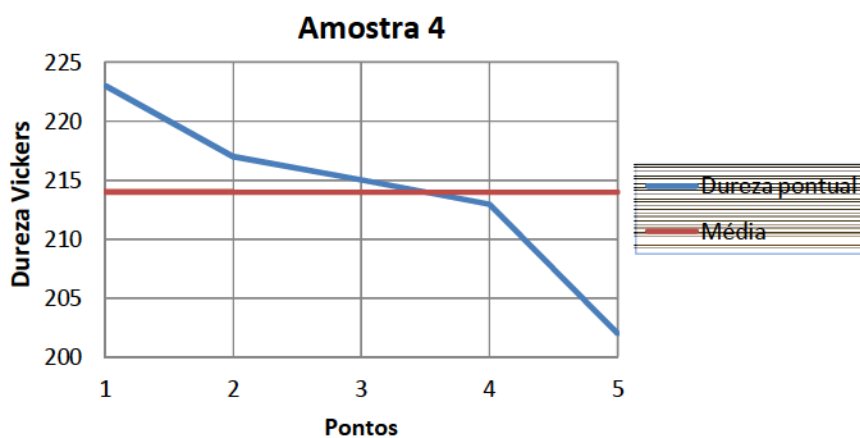
Tabela 10 - Resultados ensaio microdureza Vickers para a amostra 4.

|                             | Pontos |     |     |     |     |
|-----------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|
|                             | 1      | 2   | 3   | 4   | 5   |
| Dureza [HV <sub>0,3</sub> ] | 223    | 217 | 215 | 213 | 202 |
| Média [HV <sub>0,3</sub> ]  | 214    |     |     |     |     |

Fonte: próprio autor.

Na figura abaixo, Figura 20, está a representação gráfica da tabela acima.

Figura 20 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para a amostra 4.



Fonte: próprio autor.

A tabela a seguir, Tabela 11, possui os dados obtidos para dureza pontual e sua média, para a amostra 5.

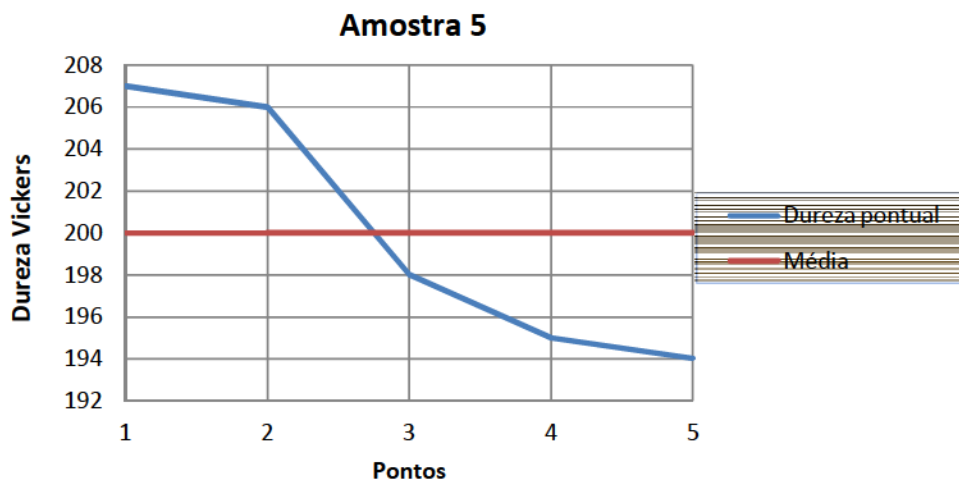
Tabela 11 - Resultados ensaio microdureza Vickers para a amostra 5.

|                             | Pontos |     |     |     |     |
|-----------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|
|                             | 1      | 2   | 3   | 4   | 5   |
| Dureza [HV <sub>0,3</sub> ] | 207    | 206 | 198 | 195 | 194 |
| Média [HV <sub>0,3</sub> ]  | 200    |     |     |     |     |

Fonte: próprio autor.

Na Figura 21, está a representação gráfica da tabela acima.

Figura 21 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para a amostra 5.



Fonte: próprio autor.

A tabela a seguir, Tabela 12, possui os dados obtidos para dureza pontual e sua média, para a amostra 6.

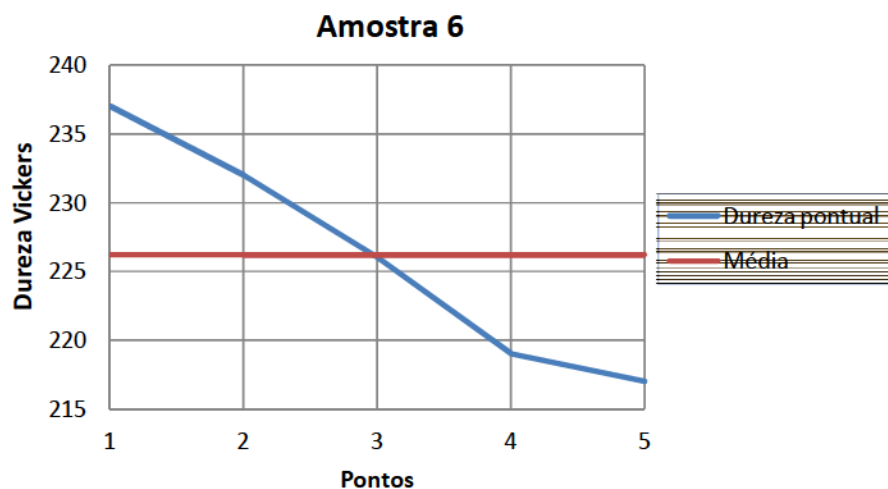
Tabela 12 - Resultados ensaio microdureza Vickers para a amostra 6.

|                                  | Pontos |     |     |     |     |
|----------------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|
|                                  | 1      | 2   | 3   | 4   | 5   |
| <b>Dureza [HV<sub>0,3</sub>]</b> | 237    | 232 | 226 | 219 | 217 |
| <b>Média [HV<sub>0,3</sub>]</b>  | 226,20 |     |     |     |     |

Fonte: próprio autor.

Na figura abaixo, Figura 22, está a representação gráfica da tabela acima.

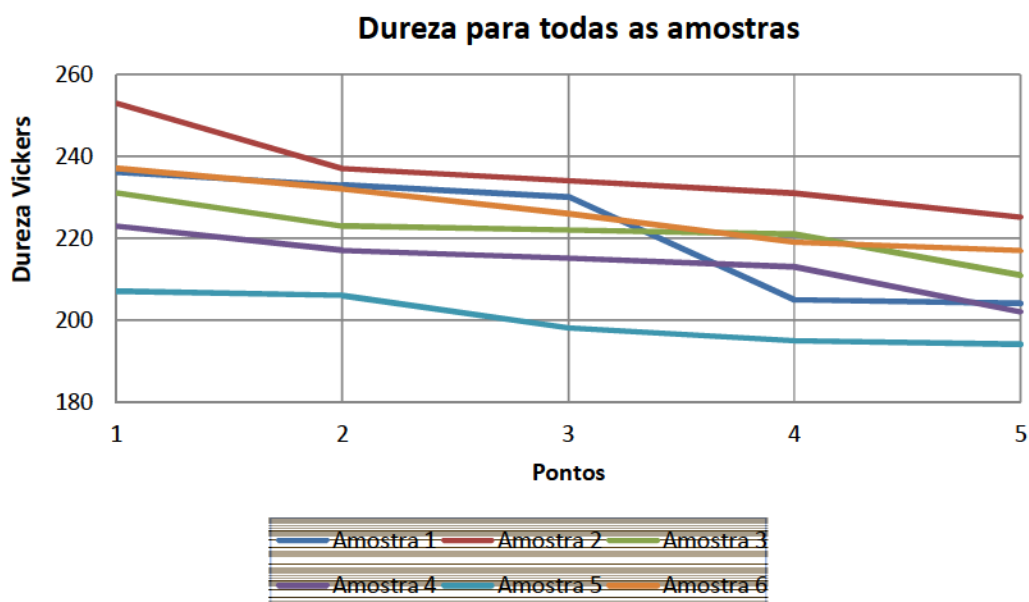
Figura 22 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para a amostra 6.



Fonte: próprio autor.

A figura abaixo, Figura 23, traz um comparativo entre as durezas para todas as amostras.

Figura 23 - Curva com os resultados do ensaio de microdureza Vickers para todas as amostras.



Fonte: próprio autor.



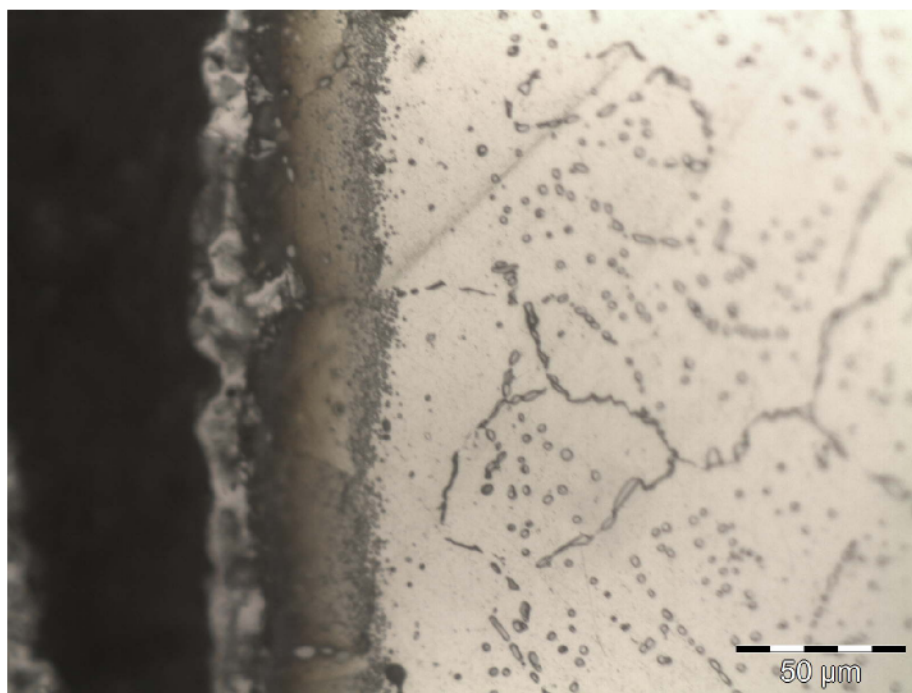
Através dos ensaios de dureza, foi possível constatar que a dureza em todas as amostras teve um declínio conforme se avança nas indentações de 1 a 5 (superfície - centro), indicando difusão de carbono a partir da superfície, fragilizando a amostra.

## 5.2 Microscopia óptica

As imagens obtidas por microscopia óptica se encontram nas Figuras 24-27, estando em diversas magnificações. Em todas as amostras foram detectadas as presenças de precipitados nos contornos de grão. A presença destes precipitados contribui de forma significativa para a redução da resistência à corrosão e a fragilização do aço [1].

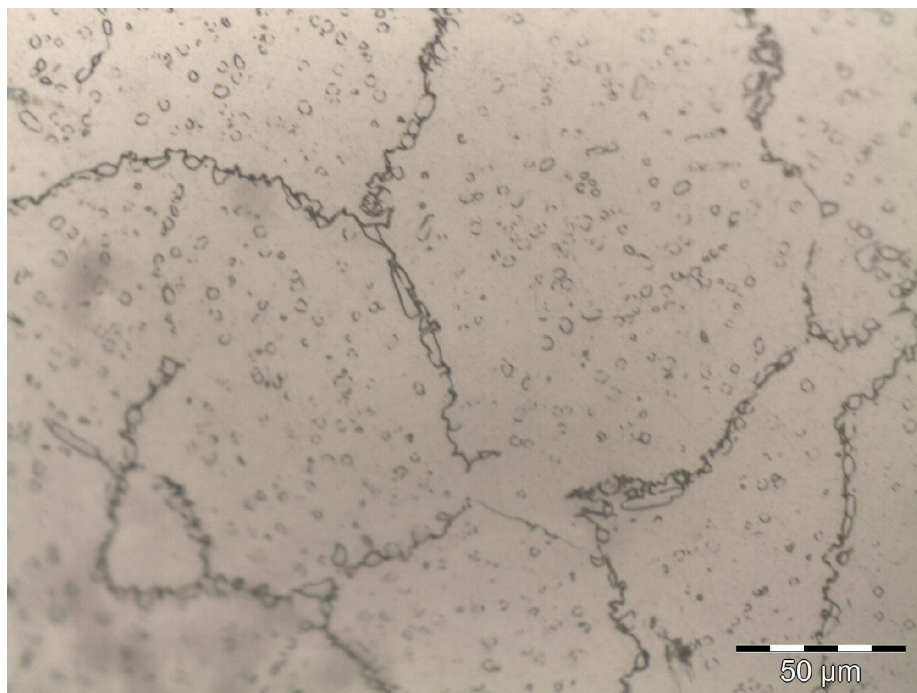
Nas figura 24 e 25, percebe-se junto aos contornos de grãos precipitados de carbonetos de cromo, característica esta de um aço inoxidável sensitizado.

Figura 24 – Presença de precipitados junto aos contornos de grão.



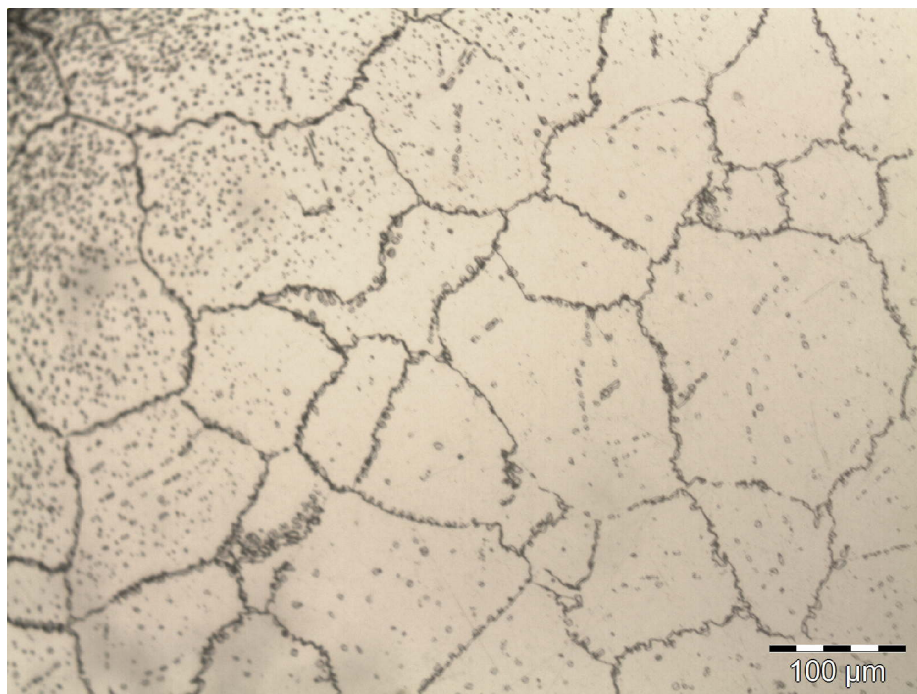
Fonte: próprio autor.

Figura 25 - Presença de precipitados junto aos contornos de grão.



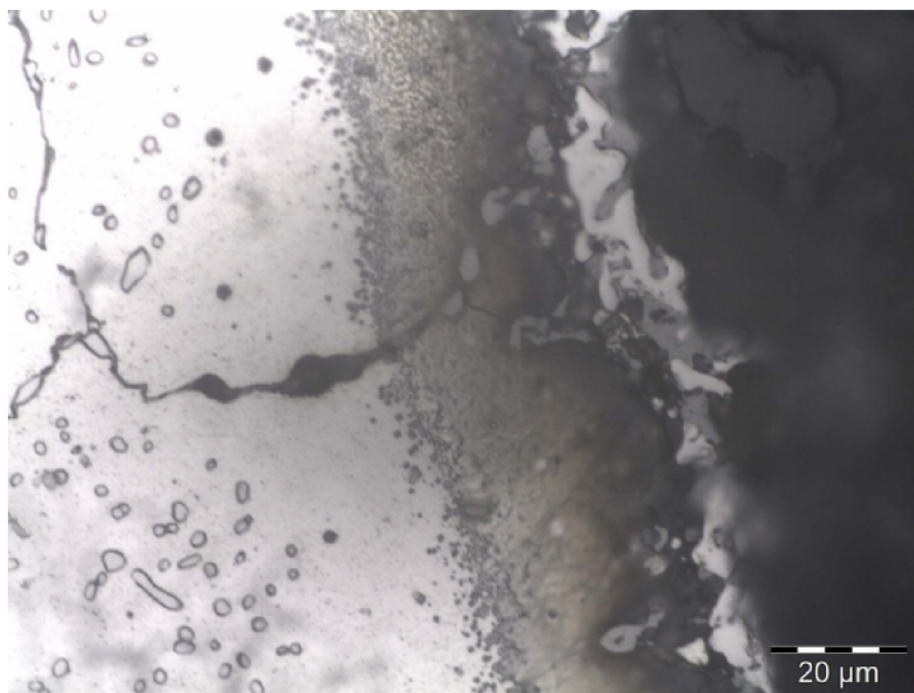
Fonte: próprio autor.

Figura 26 – Crescimento anormal de grão devido à elevada temperatura aplicada.



Fonte: próprio autor.

Figura 27 - Anisotropia típica da degradação dos aços inoxidáveis.



Fonte: próprio autor.

A Figura 26 representa um crescimento anormal do grão devido à alta temperatura a qual foi submetida a peça. Já na figura 27, percebe-se a precipitação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , semelhantes aos verificados por Padilha *et al* (1994) [1], causando empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes aos contornos de grãos.

Avaliando as Figuras 24-27 verificou-se a morfologia das mesmas constituídas por austenita com precipitados nos contornos de grãos. Esta condição colabora de forma significativa para a redução da resistência a corrosão, estando de acordo com a literatura. Verificou-se, ainda, a presença de filme passivo degradado típico dos aços inoxidáveis austeníticos submetidos a processo de sensitização [1]. Ainda na superfície observa-se claramente o processo de difusão intersticial de carbono oriundo da atmosfera utilizada nos fornos ricos com hidrocarbonetos.

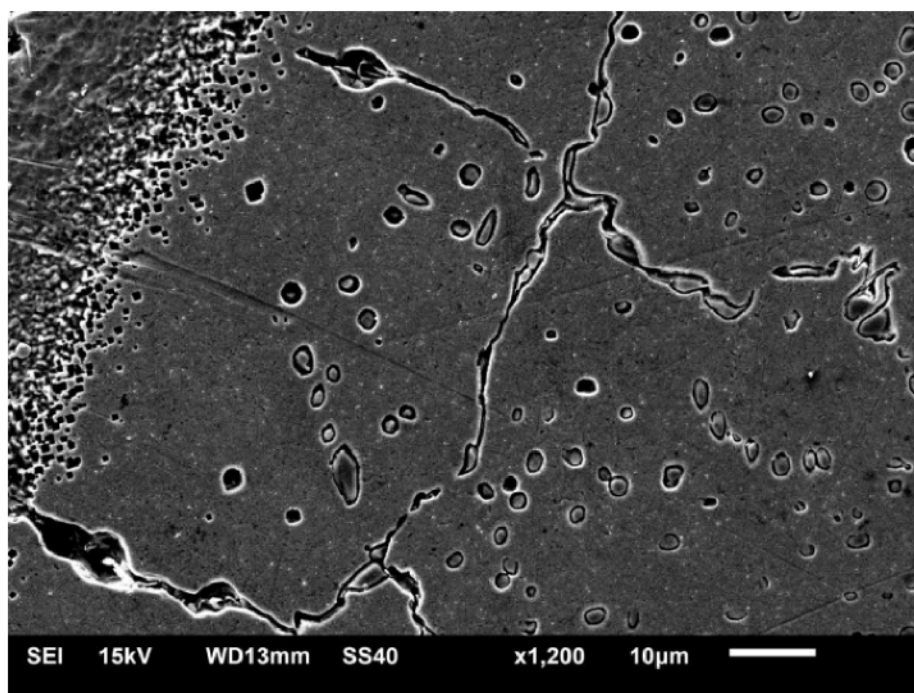


### 5.3 Microscopia eletrônica de varredura/Espectroscopia de energia dispersiva

As imagens obtidas nos ensaios de MEV e EDS reforçam os resultados obtidos por MO. Nas Figuras 28 e 29 estão representadas as imagens obtidas por MEV, e nas Figuras 30-33 estão os resultados obtidos por EDS. Verifica-se em todas as amostras precipitados degradando as superfícies analisadas e a presença de pites de corrosão. Esta condição associa-se a ruptura parcial da camada de óxido de Cromo e a redução do teor de Cr necessária para a repassivação [3].

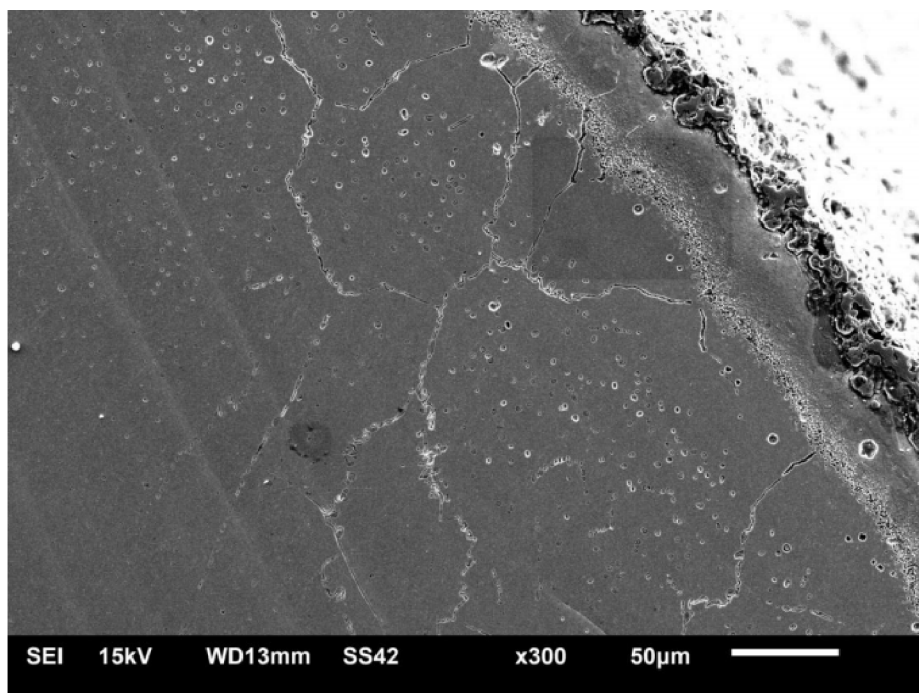
Nas Figuras 28 e 29 observa-se a presença dos precipitados, e também a formação de pites de corrosão.

Figura 28 - Precipitados junto aos contornos de grãos.



Fonte: próprio autor.

Figura 29 – Precipitados junto aos contornos de grãos.

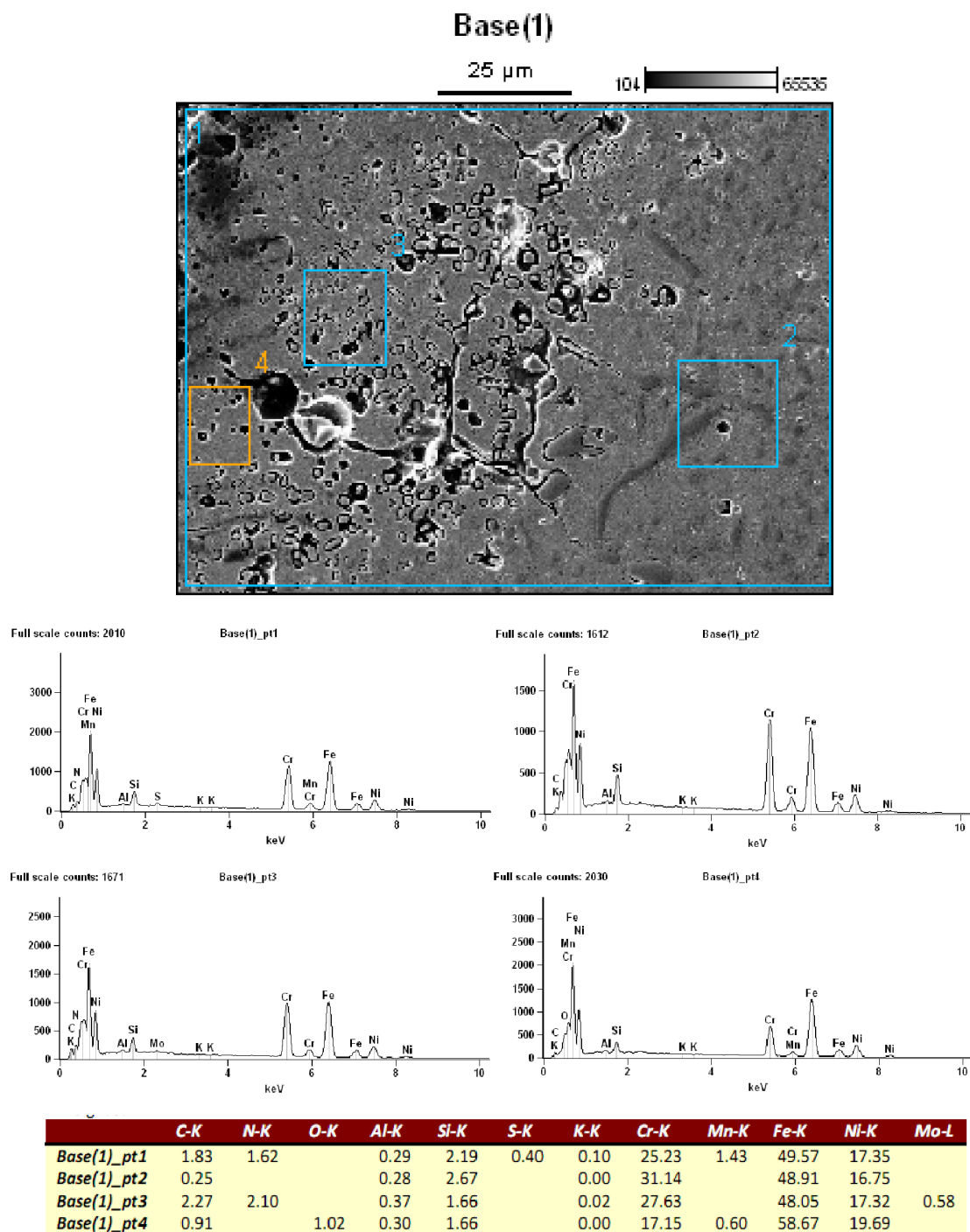


Fonte: próprio autor.

Nas Figuras 30 e 31, percebemos uma diminuição (segregação) tanto do cromo como do silício no sentido do centro da peça para a superfície.

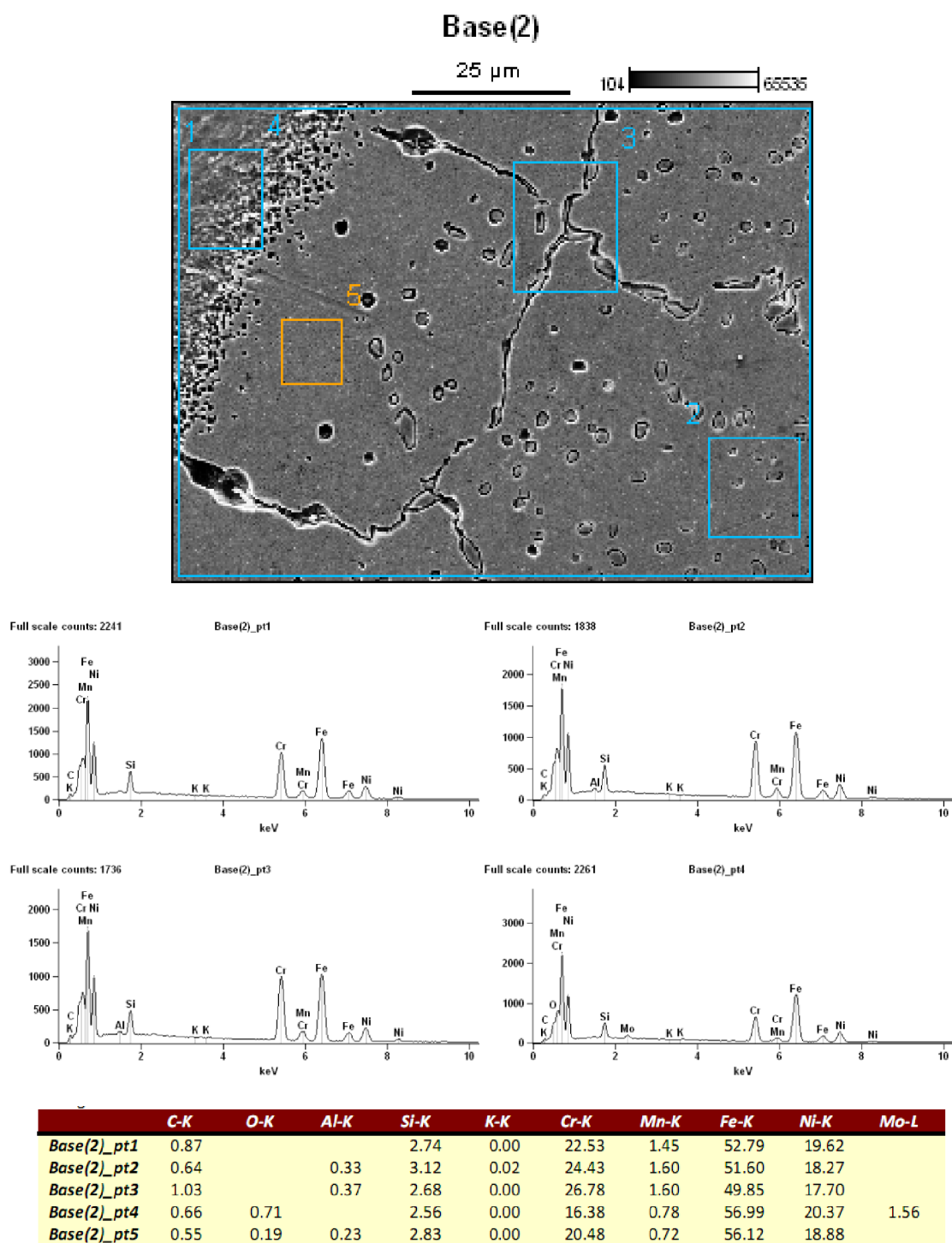
Curiosamente, não foi constatado valor inferior a 11 % em cromo nas análises por EDS, apesar de ficar muito claro a presença da formação dos precipitados, assim como o percentual de Si que permaneceu entre 1 a 3 % em todas as porções analisadas. Porém, como amplamente divulgado na literatura, o ensaio EDS tem natureza qualitativa, e não quantitativa.

Figura 30 - Precipitados junto aos contornos de grãos e degradação superficial.



Fonte: próprio autor.

Figura 31 - Precipitados junto aos contornos de grão.



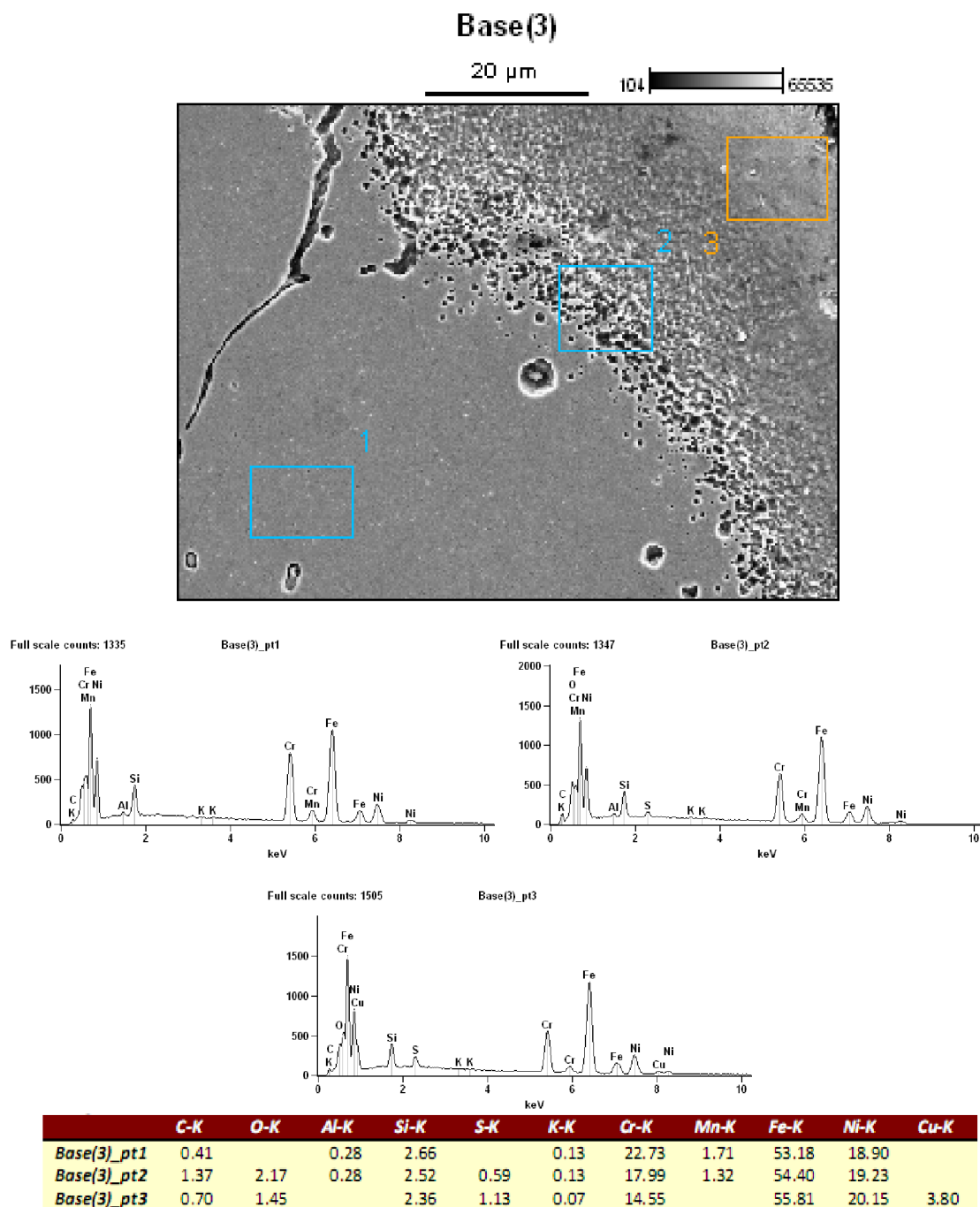
Fonte: próprio autor.

Na Figura 31, também se observa no retângulo 4, mais próximo a superfície da peça uma quantidade reduzida de cromo se comparado ao retângulo 3 ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ), indicando uma zona empobrecida em cromo ao redor de carbonetos ricos deste



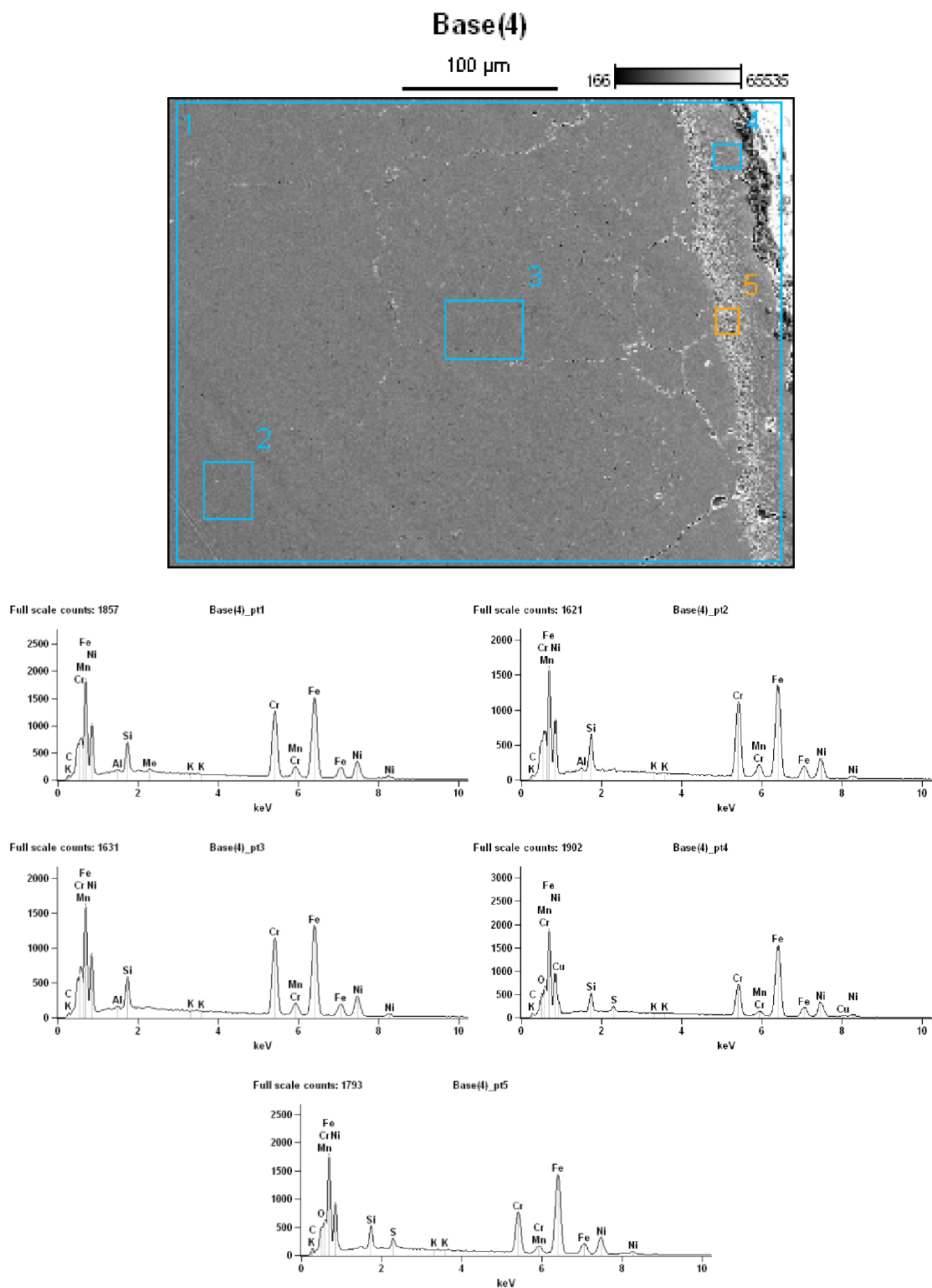
elemento, típico da sensitização, formando uma micropilha, onde a região rica em cromo será cátodo e a pobre o ânodo, onde esta irá corroer. Também no retângulo 3 percebemos o alto percentual de carbono comparando aos demais locais analisados.

Figura 32 – Precipitados junto aos contornos de grão e degradação superficial.



Fonte: próprio autor.

Figura 33 – Precipitados junto aos contornos de grão.



|             | C-K  | O-K  | Al-K | Si-K | S-K  | K-K  | Cr-K  | Mn-K | Fe-K  | Ni-K  | Cu-K | Mo-L |
|-------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|------|------|
| Base(4)_pt1 | 0.42 |      | 0.21 | 2.86 |      | 0.00 | 23.56 | 1.92 | 51.67 | 18.57 |      | 0.79 |
| Base(4)_pt2 | 0.43 |      | 0.21 | 2.93 |      | 0.02 | 24.52 | 2.21 | 51.02 | 18.65 |      |      |
| Base(4)_pt3 | 0.39 |      | 0.26 | 2.68 |      | 0.00 | 24.59 | 1.56 | 52.60 | 17.92 |      |      |
| Base(4)_pt4 | 0.66 | 1.42 |      | 2.11 | 0.74 | 0.00 | 14.00 | 0.88 | 57.42 | 19.57 | 3.20 |      |
| Base(4)_pt5 | 1.00 | 0.72 |      | 2.26 | 1.19 | 0.10 | 16.09 | 2.67 | 55.91 | 20.06 |      |      |

Fonte: próprio autor.

Já nas Figuras 32 e 33, podemos perceber a segregação de cromo e silício no sentido da superfície.

#### 5.4 Ensaio de corrosão por imersão

A amostra foi retirada do baquelite, e então imersa na solução de NaCl, a temperatura ambiente, e foram observados os sinais de corrosão. Verificou-se presença de corrosão na amostra após 72 h. Este comportamento indica severa degradação da camada passivada e redução de Cr para a repassivação [3].

Percebe-se, também, um aumento significativo do nitrogênio, segundo Machado e Padilha, [45], o que causa o efeito austenitizante. O silício teve seu valor bem diminuído, devido a atmosfera e temperatura de trabalho ao qual foi exposta a amostra. Apesar de o silício contribuir diminuindo a sensibilidade dos aços e aumentando a resistência à oxidação em temperaturas elevadas, a amostra estava exposta a uma temperatura acima da indicada na literatura, e em tempo demasiado, o que proporcionou um ambiente corrosivo e ocasionou a degradação do material.

#### 5.5 Considerações finais

A peça da amostra analisada trabalhava em altas temperaturas (na média de 1200 °C). Pelo seu elevado teor de silício, poderia ser submetida a uma temperatura de até 1100 °C em atmosfera oxidante comum, sendo estes valores de tolerância de temperatura diminuídos no caso de atmosferas mais agressivas contendo elementos sulfurados [24]. Admite-se que o primeiro elo possivelmente foi rompido por defeito de fabricação do material, ou seja, uma segregação de silício nos contornos de grão oriundo do processo siderúrgico, já que pelas condições de operação e temperatura do forno, o material ainda não teria sido sensibilizado. Esta falha do primeiro elo gerou a primeira parada para manutenção do forno, tendo sido neste resfriamento natural

que surgiram os primeiros sinais da sensitização. A partir daí, o segundo e posteriores elos que viessem a falhar, já teriam passando por um processo de sensitização, o que acarretaria na fragilização da esteira como um todo. O fato de o forno operar em alta temperatura poderia ter solubilizado os carbonetos de cromo, desfazendo-os. Porém, o mesmo não aconteceria com os carbonetos de silício. Sendo assim, ainda que os carbonetos de cromo solubilizassem pela temperatura de operação, existiriam os carbonetos de silício. Sendo assim, conclui-se que o material tenha falhado por uma combinação de sensitização e defeito de fabricação.

Comparando as espectrometrias dos materiais antes e após o seu uso, comprova-se o incremento de diversos elementos químicos na amostra após o uso em serviço, o que favoreceu a degradação do material, como carbono, molibdênio, boro e nitrogênio e contribuiu para a formação do precipitado  $M_{23}C_6$ .

## 6. CONCLUSÕES

Na presente pesquisa foi avaliado o comportamento do aço AISI 314 quando submetido a uma atmosfera rica em hidrocarbonetos, e operando em altas temperaturas, tendo sido determinados os motivos que o levaram a ruptura. Foram realizadas espectrometrias do material - antes e após seu uso em serviço-, ensaios de microdureza Vickers e corrosão por imersão, bem como foram obtidas imagens por MEV e EDS. Com base nos resultados, foi possível concluir que:

- Ocorreu o enriquecimento do carbono após seu uso em serviço. A condição de operação do forno - em atmosfera a base de hidrocarbonetos e em alta temperatura - proporcionou este efeito;
- O incremento de carbono colaborou para a redução significativa da resistência à corrosão, sendo a sensibilização tanto mais intensa quanto maior a quantidade de carbono disponível;
- A difusão do carbono a partir da superfície contribuiu para a fragilização, detectada pela presença de microtrincas superficiais e pela redução da dureza no sentido superfície – centro;
- Verificaram-se carbonetos precipitados no contorno de grão, características típicas de aço inoxidável sensibilizado;
- Nos ensaios de corrosão por imersão, o material apresentou corrosão em 72 horas. Este comportamento indica severa degradação da camada passivada e redução de cromo para a repassivação;
- O incremento dos elementos químicos como carbono, molibdênio, boro e nitrogênio, no material após seu uso em serviço, contribuiu para a degradação do material;
- Foi constatada a diminuição tanto do cromo como do silício no sentido da superfície. Apesar de estes elementos manterem-se na faixa mínima indicada por autores, o material sofreu a quebra da camada passivada e apresentou sinais de corrosão, intergranular e por pites.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Relacionar o estudo do grau de degradação do aço AISI 314 utilizado em fornos com a vida útil destes equipamentos;
- Analisar a corrosão potencioestática dinâmica para melhor compreender os fenômenos de corrosão;
- Avaliar a influência do tamanho do grão austenítico com os mecanismos de corrosão;
- Avaliar o comportamento de ligas especiais Ni-Cr na condição de temperatura e atmosfera apresentada;
- Identificar e relacionar os demais carbonetos presentes com a degradação ocorrida no material.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos**, Hemus Editora Limitada. **São Paulo**, 1994.
- [2] ARCELOR MITTAL. **Catálogo Técnico**. Disponível em: <<https://www.grupohumma.com.br/web/biblioteca/literatura/aplicacaoespecificacao.pdf>>. Acesso em 29/09/2017.
- [3] FRIED, KRUPP. **Herstellung von Gegenständen, die hohe Widerstandskraft gegen korrosio erfordern** (patente depositada DRP304126, 1912).
- [4] Metals Handbook, v.1: **Properties and Selection. Irons, Steels and High Performance Alloys**. 10ª edição, Materials Park, OH, USA, ASM, 1990.
- [5] COSTA E SILVA, A. L. MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2ª edição, Sumaré, São Paulo, Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988.
- [6] PECKNER, D., BERNSTEIN, I.M. **Handbook of Stainless Steel**. Mc Graw-Hill, 1977, Cap. 4 e 5.
- [7] LUNDIN, C. D., LEE, C. H., MENON, R., STANSBURY, E. E., **Sensitization of austenitic stainless steel; effect of welding variables on HAZ sensitization of AISI 304 and HAZ behavior of BWR alternative alloys 316NG and 347**. WRC Bulletin 319, 1986.
- [8] CASTRO, R., CADENET, J.J. **Welding Metallurgy of Stainless Steel and Heat Resisting Steel**. Cambridge University Press, Londres, 1975; 189p.
- [9] CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.
- [10] KHATAK, H. S., RAJ, B. **Corrosion of Austenitic Stainless Steels. Mechanism, Mitigation and Monitoring**. Woodhead Publishing Limited, 2002.
- [11] TEODORO, C.A. WOLYNEC, S. **Estudo da Sensitização de Aços inoxidáveis austeníticos e do inconel 600 por meio de método eletroquímico**. Tese de doutorado EPUSP 1995.p.4-5.



- [12] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steel**. John Wiley & Sons Inc. New York. 1996.
- [13] WIEGAND, H., DORUK, M. **Einflub von Kohlenstoff und molybdän auf die Ausscheidungsvorgänge, besonders auf die Bildung intermetallischer Phasen in austenitischen Chrom-Nickel-Stählen**. Arch. Eisenhüttenwes, 1962.
- [14] BÄUMEL, A. **Korrosion in der Wärmeeinflubzone geschweißter chemisch beständiger Stähle und Legierungen und ihre Verhütung**. Werkst.u. Korrosion 26, 1975.
- [15] ARMIJO, J. S., **Corrosion**. 1968.
- [16] JOSHI, D.J. STEIN, **Corrosion**. 1972.
- [17] FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. Springer. Vienna. 1988.
- [18] BRIANT, C. L. **The effect of the grain boundary impurities and cold work on the corrosion of 304 stainless steel**. Paper nº 27, EPRI WS-79-173, vol.2. 1980.
- [19] TEDMON JR., C. S., VERMILYEA, D. A., BROECKER. E. **Effect of Cold Work on Intergranular Corrosion of Sensitized Stainless Steel**. Corrosion. 1971.
- [20] MOZHI, T.A. W.A.T. CLARC, K. NISHIMOTO, W.B. JOHN, D.D. MCDONALD, **Corrosion 41**. 1985.
- [21] MURR, L. E. ADVANI, A. SHANKAR, S. ATTERIDGE, D. G. **Effects of deformation (strain) and heat treatment on grain boundary sensitization an precipitation in austenitic stainless steels**. Materials Characterization, Volume 39, New York, NY, 1997.
- [22] BRIANT, C. L., MULFORD, R. A. HALL, E. L. **Sensitization of austenitic stainless steels. I. Controlled purity alloys**. Corrosion, 1982.
- [23] TEDMON JR., C. S., VERMILYEA, D. A., BROECKER. E. **Effect of Cold Work on Intergranular Corrosion of Sensitized Stainless Steel**. Corrosion. 1971.
- [24] CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

- [25] COLOMBIER, L., HOCHMANN, J. **Aciers Inoxidables, Aciers Refractaires**. Dunod. 1955.
- [26] FOCKE, A. E. **Elevated Temperature of Constructional Steels. Metals Handbook**. 9<sup>a</sup> ed. Vol. 1. 1978.
- [27] KADO, S., YAMAZAKI, T., YAMAZAKI, M., YOSHIDA, K., YABE, K. and KOBAYASHI, H., **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, **18** (No. 7) (1978) 387.
- [28] GRODNER, A., **Welding Research Council**, Bulletin No. 31, 1956.
- [29] EISELSTEIN, H.E. and SKINNE, E.N., in **ASTM STP No. 165**, (1954) 162.
- [30] BRASUNAS, AS., GOW, J.T. and GARDNER, O.E., **Proc. ASTM**, **46** (1946) 870.
- [31] Gentil, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ, LTC, 1996.
- [32] CARBÓ, H. M. **Aço inoxidável desenvolvimento e aplicação**. Belo Horizonte: Acesita, 2001.
- [33] JOHNSON, P. **Furnace Atmospheres**, ASM Handbook, vol.4, 1991.
- [34] BERTHIER, T.; KUROMOTO, N. K.; PAREDES, R. S. C. **Analysis of Superficial Cracks Nucleation in Austenitic and Superaustenitic Stainless Steel Welds Embritling by Hydrogen**. 2002.
- [35] USUI, M.; ASANO, S. **Effect of Hydrogen on Internal Friction and Young's Modulus of Fe-Cr-Mn Austenitic Stainless Steel**. Scripta Materialia Vol. 34 (11) Pp 1691-1696. 1996.
- [36] CARTER, T. S.; CORNISH, L. A.; **Hydrogen in Metals. Engineering Failure Analysis**. Vol. 8 Pp 113-121 (2001).
- [37] HARDIE, D.; BUTLER, J. J. F.; **"Effect of Hydrogen Charging on Fracture Behaviour of 304I Stainless Steel"**, **Materials Science And Technology**. Vol. 6 Pp 441-446 (1990).

- [38] SILVA, P. S. C. P.; **Curso Sobre "Comportamento Mecânico e Fratura de Componentes e Estruturas Metálicas"**, 1999 Ufpr Pp 171-173.
- [39] TYSON, W. R.; **"Effects of Hydrogen on Austenitic Steels"**, Report Erp/Pmrl Pp 77-1 (15), 30, Dec (1977).
- [40] PERNS, T. P.; ALTSTETTER, C. J.; **"Hydrogen Effects in Austenitic Stainless Steels"**, Material Science and Engineering A 129 Pp 99-107 (1990).
- [41]. DELAFOSSE, D.; MAGNIN, T.; **"Hydrogen Induced Plasticity in Stress Corrosion Cracking of Engineering Systems"**, Engineering Fracture Mechanics 68 Pp 697-729 (2001).
- [42] MIRANDA, P. E. V.; SAAVEDRA, A.; and PASCUAL, R.; **"Metallographic Characterization of Hydrogen-Induced Surface Phenomena in an Austenitic Stainless Steel"**, Microestructural Science Vol.13 Pp 349-359 (1986).
- [43] MIRANDA, P. E. V. **Fenomenologia da Fratura Retardada e das Transformações de Fases na Austenita Hidrogenada**, (Rio de Janeiro, Anais do VI CBECIMAT, p.62-67,1984).
- [44] ITAL, TAIS CRISTIANE. **Processo de enriquecimento de nitrogênio e seu efeito na microestrutura e dureza do aço inoxidável 15-5PH**. 2008. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- [45] MACHADO, I.F., PADILHA, A.F. **Efeitos do Nitrogênio nos Aços Inoxidáveis Austeníticos. In: III Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável**. São Paulo, SP. Brasil, 1996.
- [46] GAVRILJUK, V. G. & BERNS, H. **High nitrogen steels**. Berlin: Springer – Verlag, 1999.
- [47] ESPY, R.H. **Weldability of nitrogen-strengthened stainless steels**. Welding Journal, p148s-156s, 1982.
- [48] ANDERSSON, R.; HOLM, T.; WIBERG, S. **Furnace Atmospheres No. 2, Neutral Hardening and Annealing. Special edition, Linde gas**, 2005.

[49] Kaspersma, J.H., and Shay, R.H., "**Carburization and Gas Reactions of Hydrocarbon-Nitrogen Mixtures at 850 °C and 925 °C**", Metallurgical Transactions B, Vol. 13B, June 1982, pp. 267-273;

[50] Estrin, B.M., Mnushkin, O. S., Shkol'nikov, M. A., & Rudman, V. A. "**Carburizing in a nitrogen-based mixture with additives of pure methane**", Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, No. 5, pp. 26-29, May, 1984;

[51] Connery, K. and Ho, S., "**Optimization of Oxygen-free Heat Treating**", Proc. of the 24th ASM Heat Treating Society Conf., September 17-19, 2007, COBO Center, Detroit, Michigan, USA;

[52] OLIVEIRA, M.U. **Influência da Variação no Grau de Deformação em uma Liga De Alumínio 6063 nas Propriedades Mecânico-Metalúrgicas**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande/RS, 2015.

[53] Corrosion Testing Laboratories, Inc. **Immersion tests**. Disponível em:< <http://www.corrosionlab.com>>. Acesso em 08/11/2018.