

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**EDEN SANTOS SILVA**

**Efeitos do Tratamento Térmico de Solubilização Sobre o  
Crescimento de Grão e o Grau de Sensitização dos Aços  
Inoxidáveis Austeníticos AISI 321 e AISI 347**

São Luís

2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**EDEN SANTOS SILVA**

**Efeitos do Tratamento Térmico de Solubilização Sobre o  
Crescimento de Grão e o Grau de Sensitização dos Aços  
Inoxidáveis Austeníticos AISI 321 e AISI 347**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós  
Graduação em Física da Universidade Federal do  
Maranhão para obtenção do grau de Mestre em  
Física.

Orientadora: Prof.(a). Dra. Regina Célia de Sousa

São Luís

2007

Silva, Eden Santos.

Efeitos do tratamento térmico de solubilização sobre o crescimento de grão e o grau de sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 321 e AISI 347. / Eden Santos Silva. – 2007.

71 f.

Impresso por computador (fotocópia)

Orientadora: Regina Célia de Sousa

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007.

1. Aços inoxidáveis austeníticos-tratamento térmico. 2. Grão austenítico-sensitização. 3. Grão austenítico – solubilização. I. Sousa, Regina Célia de, orient. II Título.

CDU: 538.953-034.14



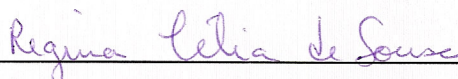
EDEN SANTOS SILVA

**Efeitos do Tratamento Térmico de Solubilização Sobre o  
Crescimento de Grão e o Grau de Sensitização dos Aços  
Inoxidáveis Austeníticos AISI 321 e AISI 347**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós  
Graduação em Física da Universidade Federal do  
Maranhão para obtenção do grau de Mestre em  
Física.

Aprovado em 16/07/2007

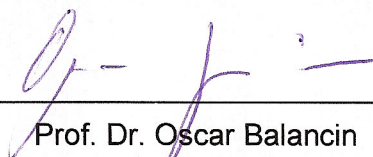
BANCA EXAMINADORA



Prof(a). Dr(a) Regina Célia de Sousa  
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais  
Universidade Federal do Maranhão



Prof. Dr. Carlos Alberto Carneiro Feitosa  
Doutor em Física  
Universidade Federal do Maranhão



Prof. Dr. Oscar Balancin  
Prof. Dr. Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
Universidade Federal de São Carlos

À minha professora Regina Célia de Sousa por todos esses anos de trabalho e aprendizado.

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>a</sup>. Regina Célia de Sousa, pela orientação e ensinamento.

Aos colegas de Iniciação Científica, Wilman Italiano, Minéia Sampaio e Janilson Coelho, pelas horas de estudo e aprendizagem.

Aos professores Antônio Oliveira e José Maria pela força e incentivo.

Ao professor José Carlos Cardoso Filho pela cooperação e apoio.

À FAPEMA e ao CNPq pelo apoio financeiro.

À Família por acreditar e está presente em todos os momentos.

À Conceição de Maria, pela ajuda constante.

A Deus por tudo.

*“O importante é não parar de questionar. A curiosidade tem sua própria razão de existir. Uma pessoa não pode deixar de se sentir reverente ao contemplar os mistérios da eternidade, da vida, da maravilhosa estrutura da realidade. Basta que a pessoa tente apenas compreender um pouco mais desse mistério a cada dia. Nunca perca uma sagrada curiosidade”*

*Albert Einstein*

## RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam alta resistência à corrosão sob vários meios agressivos, sendo por isto largamente utilizados no setor industrial. Estes aços quando submetidos a determinados intervalos de temperatura podem sensibilizar, devido à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos dos grãos, tornando-se susceptíveis à corrosão intergranular. Quando elementos de liga são adicionados ao aço base, tornando-o estabilizado, podem prevenir a sensibilização, porém alteram completamente o comportamento do crescimento de grão destes aços. Este trabalho investiga o comportamento do crescimento de grão austenítico e o grau de sensibilização dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 321 e AISI 347, quando submetidos a tratamentos térmicos de solubilização, entre 800 e 1200 °C, e a tratamentos térmicos de sensibilização a 600 °C, para diferentes tempos de exposição. O grau de sensibilização foi determinado qualitativamente através de ataque eletroquímico e quantitativamente pelo teste de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DLEPR). O comportamento do crescimento do grão em função da temperatura revelou que, para temperaturas inferiores à temperatura crítica de crescimento de grão,  $T_{cg}$ , devido ao aprisionamento dos contornos dos grãos por partículas de precipitados, o crescimento do grão é completamente anulado. Para temperaturas acima da  $T_{cg}$ , devido à dissolução e ao coalescimento das partículas, ocorre o crescimento anormal dos grãos. A altas temperaturas os grãos tornam-se “grosseiros” e o crescimento do grão assemelha-se ao crescimento do grão normal. A  $T_{cg}$  varia com o tempo de austenitização, em face ao aumento do coalescimento das partículas de precipitados com o aumento do tempo. Os valores estimados para o raio crítico das partículas de TiC e NbC, da ordem de 10 nm, encontram-se em excelente acordo com os dados da literatura. Prévios tratamentos térmicos de solubilização, realizados para 800 e 900 °C, foram eficientes em prevenir a sensibilização do aço AISI 321. O aço AISI 347 apresenta-se mais eficiente que o AISI 321 quando usado em altas temperaturas.

**Palavras chaves:** Aços inoxidáveis austeníticos, crescimento de grão anormal, sensibilização e solubilidade.

## ABSTRACT

Austenitic stainless steels present high resistance to corrosion under some aggressive medium, being for this widely used in the industrial sector. These steels, when submitted to determined temperature intervals can be sensitized due to the precipitation of chromium carbides in the grain boundaries, becoming subject to intergranular corrosion. When alloy elements are added to the steel base, turning it stabilized, they can prevent sensitization, however modifying completely the behavior of the grain growth of these steels. This work investigates the behavior of the austenitic grain growth and the degree of sensitization of stainless steel austenitic AISI 321 and AISI 347, when submitted to annealing thermal treatments, between 800 and 1200° C, and to sensitization treatments at 600° C, for different times of exposition, respectively. The sensitization degree was determined qualitatively through electrochemical attack and quantitatively by the double cycle potentiokinetics reactivation test (DLEPR). The grain growth behavior in function of the temperature disclosed that, for temperatures below the grain growth critical temperature,  $T_{cg}$ , due to the pinning of the grain boundaries by precipitated particles, the grain growth is completely annulled. For temperatures above  $T_{cg}$ , due to the dissolution and to the coarsening of particles, occurs abnormal grains growth. At high temperatures, the grains become coarse and the grain growth resembles the growth of normal grains. The  $T_{cg}$  varies with the austenitization time, due to the increased coarsening of precipitated particles, with the increase of time. The estimated values for the TiC and NbC particles' critical ratio, on the order of, on around 10 nm, are in excellent accord with literature data. Previous annealing treatments, carried out for 800 and 900° C, had been efficient in preventing the sensitization of the steel AISI 321. AISI 347 has proved to be more efficient than AISI 321 in accomplishing this task when used at high temperatures.

**Words keys:** Austenitic stainless steel, abnormal grain growth, sensitization, solubility.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1 -</b>	Representação esquemática do elemento de superfície com curvatura aproximadamente cilíndrica.	17
<b>Figura 2.2 -</b>	Representação esquemática de um tetracaidecaedro. O raio $R$ é a metade da distância entre as duas faces hexagonais opostas [18].	20
<b>Figura 2.3 -</b>	Representação esquemática bidimensional de um grande grão tetracaidecaedral de raio $R$ em uma vizinhança de pequenos grãos tetracaidecaedrais de raio $R_o$ [18].	21
<b>Figura 2.4 -</b>	Representação esquemática da interação entre o contorno de grão e uma partícula de segunda fase [1].	26
<b>Figura 2.5 -</b>	Representação esquemática do contorno de grão em um aço inoxidável sensibilizado [39].	34
<b>Figura 3.1 -</b>	Amostra típica.	39
<b>Figura 3.2 -</b>	Forno tipo mufla utilizado nos tratamentos térmicos das amostras.	39
<b>Figura 3.3 -</b>	Lixadeira e politriz utilizada no polimento das amostras.	41
<b>Figura 3.4 -</b>	Microscópio metalográfico utilizado no controle de qualidade dos ataques.	42
<b>Figura 3.5 -</b>	Curva esquemática do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DLEPR) [51].	43
<b>Figura 3.6 -</b>	Analizador de imagens (a) Microscópio Óptico OLYMPUS BX51 TRF; (b) Câmera Digital OLYMPUS PM C35DX; (c) Microcomputador; (d) Monitor.	44
<b>Figura 3.7 -</b>	Representação esquemática do limite de solubilidade (linha “solvus”) de um intermetálico binário em um sistema multicomponentes [47].	49
<b>Figura 4.1 -</b>	Comportamento da quantidade $\langle C \rangle$ para os carbonetos TiC e NbC em função da temperatura.	52
<b>Figura 4.2 -</b>	Comportamento da quantidade de carbono em solução na austenita, para os dois aços em estudo, em função da temperatura.	52
<b>Figura 4.3 -</b>	Comportamento da fração volumétrica de equilíbrio dos precipitados TiC e NbC com a temperatura.	54
<b>Figura 4.4 -</b>	Microestruturas de amostras CR de AISI 321 (a) e AISI 347 (b).	54
<b>Figura 4.5 -</b>	Micrografias de amostras do aço AISI 321 solubilizadas para: 30 min: (a) 1000 °C, (b) 1150 °C, e (c) 1200 °C e, 80 min: (d) 1000 °C, (e) 1150 °C, e (f) 1200 °C.	56
<b>Figura 4.6 -</b>	Micrografias de amostras do aço AISI 347 solubilizadas para: 30 min: (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, e (c) 1200 °C e, 80 min: (d) 1000 °C, (e) 1100 °C, e (f) 1200 °C.	57
<b>Figura 4.7 -</b>	Comportamento do crescimento de grão em função da temperatura de solubilização, para o aço AISI 347.	59
<b>Figura 4.8 -</b>	Comportamento do crescimento de grão em função da temperatura de solubilização, para o aço AISI 321.	59
<b>Figura 4.9 -</b>	Micrografias de amostras CR e SE do aço AISI 321.	63
<b>Figura 4.10 -</b>	Micrografias de amostras CR e SE do aço AISI 347.	63

**Figura 4.11 -** Micrografias para amostras do aço AISI 321 solubilizadas e 64 sensitizadas. a) solubilizada a 800 °C; b) solubilizada a 900 °C e c) solubilizada a 1000 °C.



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 321 e AISI 347, % em peso.	38
<b>Tabela 4.1</b> - Solubilidade dos carbonetos TiC e NbC na austenita.	51
<b>Tabela 4.2</b> - Fração volumétrica de equilíbrio dos precipitados TiC e NbC.	53
<b>Tabela 4.3</b> - Diâmetro Médio dos grãos para os materiais em estudo.	58
<b>Tabela 4.4</b> - Temperatura crítica para o crescimento de grão, $T_{cg}$ e temperatura de dissolução dos precipitados, $T_s$ .	60
<b>Tabela 4.5</b> - Raio médio crítico das partículas estimado, para $T_{cg}$ .	61
<b>Tabela 4.6</b> - Intensidade da sensitização para o aço AISI 321.	64

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	09
LISTA DE TABELAS .....	11
<b>Capítulo 1 .....</b>	<b>14</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>1.1 OBJETIVOS.....</b>	<b>15</b>
<b>Capítulo 2 .....</b>	<b>16</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 CRESCIMENTO DE GRÃO .....</b>	<b>16</b>
2.1.1 Tipos de Crescimento de Grão.....	16
2.1.2 Força Motriz para o Crescimento de Grão .....	17
2.1.3 Crescimento de Grão – Variação de Energia – Modelo de Hillert .....	19
2.1.4 Crescimento de Grão – Variação de Energia – Modelo de Gladman.....	20
<b>2.2. INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DE GRÃO.....</b>	<b>25</b>
2.2.1 Modelo de Zener .....	26
2.2.2 Modelo de Gladman .....	29
2.2.3 Coalescimento de Partículas.....	31
<b>2.4 AÇOS INOXIDÁVEIS .....</b>	<b>32</b>
2.4.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos .....	33
<b>2.5 TEMPERATURA CRÍTICA PARA O CRESCIMENTO DE GRÃO .....</b>	<b>35</b>
<b>2.6 RESULTADOS DE ALGUNS ARTIGOS CIENTIFICOS.....</b>	<b>35</b>
<b>Capítulo 3.....</b>	<b>38</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>38</b>
<b>3.1 MATERIAIS E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS .....</b>	<b>39</b>
3.2.1 Tratamento Térmico de Sensitização .....	39
3.2.2 Tratamento Térmico de Solubilização .....	40
<b>3.3 METALOGRAFIA.....</b>	<b>40</b>
3.3.1 Ataque Eletroquímico com Ácido Oxálico.....	40
3.3.2 Ataque Eletroquímico com Ácido Nítrico .....	41
<b>3.4 ANÁLISE DE IMAGENS.....</b>	<b>41</b>

<b>3.5 ENSAIOS DE REATIVAÇÃO POTENCIOCINETICA DE CICLO DUPLO (DLEPR).....</b>	<b>42</b>
<b>3.6 DETERMINAÇÃO DAS QUANTIDADES DE ELEMENTOS QUÍMICOS PRECIPITADOS E DISSOLVIDOS NA AUSTENITA .....</b>	<b>44</b>
<b>3.7 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DOS PRECIPITADOS .....</b>	<b>48</b>
<b>Capítulo 4 .....</b>	<b>50</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
<b>4.1 TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO .....</b>	<b>50</b>
4.1.1 Cálculo da Solubilidade dos Carbonetos TiC e NbC.....	50
4.1.2 Cálculo da Fração Volumétrica dos Precipitados .....	50
4.1.3 Crescimento de Grão .....	54
4.1.4 Temperatura Crítica de Crescimento de Grão.....	55
4.1.5 Cálculo do Raio Crítico das Partículas .....	60
<b>4.2 TRATAMENTO TÉRMICO DE SENSITIZAÇÃO .....</b>	<b>61</b>
<b>4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO E SENSITIZAÇÃO.....</b>	<b>62</b>
<b>Capítulo 5 .....</b>	<b>65</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>65</b>
<b>5.1 QUANTO AO TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO .....</b>	<b>65</b>
<b>5.2 QUANTO AO TRATAMENTO DE SENSITIZAÇÃO .....</b>	<b>65</b>
<b>5.3 QUANTO AO TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO/SENSITIZAÇÃO.....</b>	<b>65</b>
LISTA DE SÍMBOLOS.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

## Capítulo 1

### 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos são bem conhecidos pela sua alta resistência à corrosão e por terem boas propriedades mecânicas em altas temperaturas sendo normalmente empregados na indústria petroquímica para evitar ataques corrosivos causados pela combustão de gases, vapores e processos químicos, em máquinas, dutos, depósitos, etc. Os tipos de aplicações são numerosos e as temperaturas envolvidas podem chegar a 1100 °C ou mais. Entretanto, existe um problema, pois quando estes materiais são submetidos a intervalos de temperatura propícios à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos, tornam-se sensibilizados ou susceptíveis a corrosão intergranular, em face do empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes aos contornos, podendo acarretar problemas sobre futuras aplicações.

Este trabalho faz parte de um conjunto de pesquisas que foram desencadeadas dentro da Rede Multitarefas de Materiais do Norte e Nordeste (REMULT), em meados de 2004, motivados pela ocorrência de um rompimento, de um tubo de aço AISI 321, devido a corrosão sob tensão, após dois anos de operação em indústria do setor petroquímico no Nordeste do Brasil. A falha prematura deste material levou os pesquisadores da REMULT a investigar o comportamento dos aços inoxidáveis austeníticos quando submetidos a diferentes intervalos de temperatura, por diferentes períodos de tempo e buscar tratamentos térmicos que minimizem a sensibilização destes aços.

Os aços inoxidáveis AISI 321 e AISI 347 foram desenvolvidos para evitar o processo de sensibilização, através da adição na matriz de titânio e nióbio nos respectivos aços. Estes elementos químicos apresentam uma maior afinidade com o carbono do que o cromo e induzem a formação de carbonetos, reduzindo drasticamente a quantidade de carbono em solução na matriz. A adição de elementos estabilizantes nos aços inoxidáveis austeníticos, com o objetivo de

eliminar a sensitização promovem ainda, a inibição do crescimento de grão, pelo ancoramento dos contornos de grão por partículas de precipitados.

O conhecimento e o controle do comportamento do crescimento de grão austenítico é de grande importância para o planejamento do processamento termomecânico do material, pois a microestrutura resultante reflete diretamente na qualidade das propriedades do material. No caso quando ocorre a inibição do crescimento de grão, os tamanhos de grão resultante são normalmente menores do que aqueles observados na ausência total do ancoramento por partículas de precipitados, representando um problema maior nos planejamentos que visam à obtenção de produtos acabados com microestrutura fina e homogênea. O tamanho de grão austenítico influi não só na resistência mecânica e na ductilidade do aço, mas também na sua temperabilidade. Um material com granulação fina é mais duro e mais resistente do que um material que possui granulação grosseira, uma vez que o primeiro possui uma maior área total de contornos de grãos para dificultar o movimento das discordâncias.

## **1.1 OBJETIVO**

Este trabalho tem por objetivo apoiar o grupo de pesquisa em caracterização microestrutural e corrosão de materiais/UFMA nas pesquisas envolvendo o Projeto de Rede Multitarefas de Materiais Especiais do Norte e Nordeste (REMULT), através da investigação do comportamento do crescimento de grão austenítico e da sensitização em aços inoxidáveis austeníticos AISI 321 e AISI 347, submetidos a tratamentos térmicos de solubilização e sensitização.

Para alcançar este objetivo foram propostas três etapas básicas de trabalho:

- (i)** Investigar o comportamento do crescimento de grão, verificando a influência da temperatura e do tempo de tratamento térmico;
- (ii)** Investigar as condições de sensitização destes aços;
- (iii)** Identificar as diferentes condições críticas para utilização destes aços.

## Capítulo 2

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 CRESCIMENTO DE GRÃO

##### 2.1.1 Tipos de crescimento de grão

Em um metal totalmente recristalizado, o crescimento de grão ocorre motivado pela diminuição na energia superficial dos contornos de grão [1], visto que, à medida que grãos crescem, sendo outros reduzidos e alguns completamente consumidos, a área total de contorno de grão diminui e, em consequência, a energia total de contorno de grão decresce com a temperatura, sendo o agente primordial da mudança. O crescimento de grão é um fenômeno termicamente ativado, onde os fatores como tempo, temperatura, átomos do soluto, partículas de precipitados, etc., podem influenciar de diferentes formas.

O crescimento de grão pode ocorrer de dois modos: Crescimento de Grão Normal (CGN) e Crescimento de Grão Anormal (CGA) [2-4]. A cinética do CGN é comumente aceita para ser descrita pela lei empírica  $D = kt^n$  [5], onde  $D$  é o tamanho médio de grão,  $t$  é o tempo e,  $k$  e  $n$  são constantes que dependem da temperatura e do material. Por outro lado, o CGA é descrito pelo crescimento rápido de grãos grandes, cuja taxa de crescimento é muito maior do que para  $D$ . Durante o CGN o crescimento dos grãos ocorre continuamente e gradualmente, de tal forma que a distribuição de tamanho de grão mantém-se aproximadamente constante. Já no CGA, ou recristalização secundária, alguns grãos crescem rapidamente, enquanto a maioria dos grãos permanece com diâmetros aproximadamente constante, o que torna a distribuição de tamanho de grão altamente heterogênea.

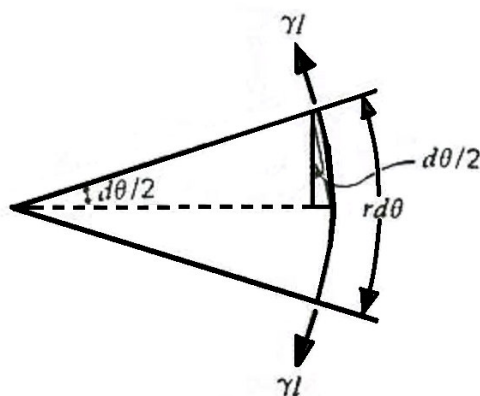
O CGA tem sido verificado em metais puros [6-8], em ligas monofásicas [9,10] e em ligas contendo partículas de precipitados [11-16]. No caso dos metais puros e ligas monofásicas, sem qualquer textura, o CGA inicia relativamente a

baixas temperaturas e é associado à ocorrência de contornos de grãos facetados na forma de montes e vales. O CGA tem sido atribuído [8,17], neste caso, ao movimento dos contornos de grãos facetados pelo mecanismo de nucleação por etapas do contorno, onde novos contornos são formados em detrimento da eliminação de outros. Ou seja, devido à dependência exponencial da velocidade do contorno com a força motriz, originada da diferença de grão, alguns poucos grãos crescem a altas taxas, produzindo o CGA. Se o contorno de grão for defacetado a altas temperaturas, o contorno mostra-se altamente grosseiro e a velocidade cresce linearmente com a força motriz, semelhante ao CGN.

Em aços com a adição de titânio e nióbio, tais como: aços microligados [12, 14,15] e aços inoxidáveis austeníticos estabilizados [11], a presença de uma fração volumétrica considerável de partículas de precipitados distribuídas aleatoriamente no material restringe e, até cessa o CGN. Entretanto, o CGA ocorre se este material for submetido a temperaturas nas quais as partículas coalescem e/ou dissolvem, liberando partes de alguns contornos para se moverem.

### 2.1.2 Força motriz para o crescimento de grão

O desenvolvimento de superfícies (interfaces) curvadas, em um arranjo de grãos poliedrais, é uma consequência do equilíbrio local estabelecido para cantos ou bordas de grãos. A redução na área de contornos de grãos é obtida se as interfaces curvadas forem aplainadas, sendo que a migração dos contornos deve ocorrer na direção do centro de curvatura dos grãos [18], Figura 2.1.



**Figura 2.1** – Representação esquemática do elemento de superfície com curvatura aproximadamente cilíndrica.

Para tentar manter plana uma interface curva, deve haver uma concorrência entre a tensão de superfície (trabalho requerido para deformar a interface), característico da mesma, e uma força atuando normal à interface [5], sendo que o mecanismo de equilíbrio relacionado à interface curva requer uma diferença de pressão associada à mesma. Além disto, visando o balanceamento destas forças, o equilíbrio mecânico requer que a pressão sobre o lado côncavo da interface seja ligeiramente maior do que sobre o lado convexo.

Seja a diferença de pressão  $\Delta P$ . Então para o equilíbrio mecânico, tem-se que:

$$\Delta P = \gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.1)$$

onde  $R_1$  e  $R_2$  são os raios de curvatura e  $\gamma$  a tensão de superfície.

A variação do potencial químico, entre os dois lados da interface, para temperatura constante, é igual a:

$$d\mu = VdP \quad (2.2)$$

onde  $V$  é o volume específico. Admitindo que o volume total seja aproximadamente constante  $V$  em ambos os lados da interface (contorno de grão), então:

$$\mu_i - \mu_j = V(P_i - P_j) \quad (2.3)$$

onde os subscritos acima se referem a dois grãos vizinhos, e ainda:

$$\mu_i - \mu_j = V \cdot \gamma \cdot \left( \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j} \right). \quad (2.4)$$

Visto que a pressão é sempre maior sobre o lado côncavo do contorno, o mesmo acontece com o potencial químico. Desta forma, a diferença de potencial



químico deve causar o deslocamento de átomos do lado côncavo para o lado convexo.

Verifica-se, portanto, que a curvatura do contorno fornece a força motriz para o crescimento de grão normal. Devido à difusão atômica, o crescimento induzido pela curvatura move o contorno de grão na direção do lado côncavo. Assim, pequenos grãos (em uma estrutura bidimensional: menores do que 6 lados) tornam-se menores, pois possuem contornos côncavos com relação ao seu centro e, grãos grandes (em uma estrutura bidimensional: maiores do que seis lados) torna-se maiores, como um resultado do crescimento induzido pela curvatura.

Contornos de grão apresentarão força motriz para o movimento somente quando o potencial químico dos átomos em dois grãos vizinhos forem diferentes, em face da diferença de energia estocada devido o trabalho a frio e/ou a curvatura do contorno de grão.

### 2.1.3 Crescimento de grão – Variação de energia – Modelo de Hillert

O modelo de Hillert [19] para o crescimento de grão considera que a força motriz para o crescimento ou diminuição de grão é dependente da curvatura do contorno de grão. Visto que ele considerou o grão como esférico, logo o raio de curvatura é igual ao raio do grão. Hillert introduziu, ainda, o conceito de raio crítico, pois percebeu que nem todos os grãos devem crescer, que grãos grandes cresciam às custas dos pequenos e que grãos com um raio maior do que um certo raio crítico,  $R > R_c$ , cresciam, enquanto que grãos com  $R < R_c$  diminuam. Hillert então definiu a taxa de energia da seguinte forma:

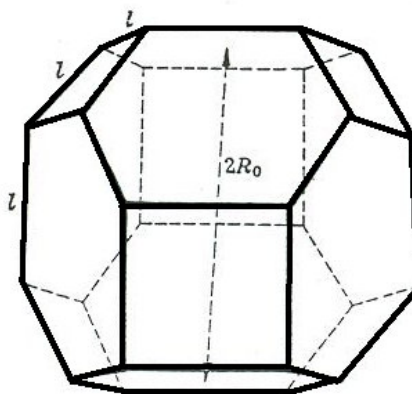
$$\frac{dE}{dR} = k \cdot \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_c} \right). \quad (2.5)$$

Onde  $k$  é uma constante,  $R$  é o raio de curvatura de um grão e  $R_c$  é o raio crítico de curvatura.

Verifica-se na equação acima que um grão qualquer de raio  $R$  de curvatura só crescerá se  $R > R_c$ , pois neste caso a mudança na taxa de energia é negativa. Já, se  $R < R_c$ , a variação na taxa de energia é positiva e o grão não cresce.

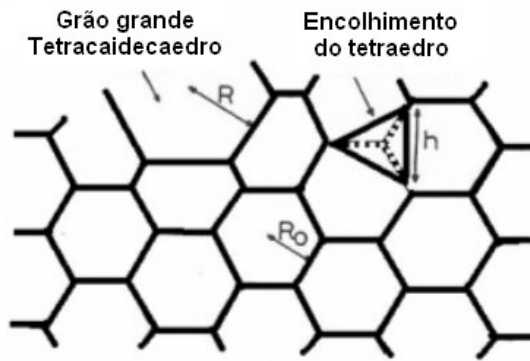
#### 2.1.4 Crescimento de grão – Variação de energia – Modelo de Gladman

De acordo com Gladman [20], um grão com a forma geométrica de um tetracaidecaedro, Figura 2.2, aproximar-se-ia mais de um grão real do que um de geometria esférica. Uma representação plana de uma microestrutura constituída deste tipo de grão apresenta grãos maiores do que a média dos grãos vizinhos da matriz, Figura 2.3.



**Figura 2.2** – Representação esquemática de um tetracaidecaedro. O raio  $R_0$  é a metade da distância entre as duas faces hexagonais opostas [18].

Em seu modelo de crescimento de grão, Gladman [20] levou em conta duas grandes contribuições para a mudança na energia quando um grande grão tetracaidecaedro de raio  $R$  cresce dentro de uma matriz de pequenos grãos tetracaidecaedros de raio  $R_0$ .



**Figura.2.3** – Representação esquemática bidimensional de um grande grão tetracaidecaedro de raio  $R$  em uma vizinhança de pequenos grãos tetracaidecaedrais de raio  $R_0$ . Este esquema ilustra, ainda, a redução de um pequeno grão tetragonal presente na microestrutura [18].

**Primeira contribuição** (mudança na energia originada do aumento da superfície de um grão em crescimento) – Durante o crescimento do grão, a área do contorno do grão crescente aumenta e, considerando contornos uniformes, a energia de contorno deste grão também aumenta. Assim,

- i) Durante o crescimento do grão, o seu raio aumenta de  $R$  para  $R + \delta R$ .
- ii) Da mesma forma, a área de contorno aumenta de  $k.R^2$  para  $k.(R + \delta R)^2$ , onde  $k$  é uma constante que depende da forma do grão.
- iii) Se a variação na área (ou energia de contorno) é expressa em termos da unidade de área do contorno do grão crescente, então:

$$\delta E = \frac{\gamma}{A} \delta A \quad (2.6)$$

onde  $\gamma$  e  $A$  são, respectivamente, a energia e a área de contorno de grão. Continuando,

$$\delta E = \frac{[k(R + \delta R)^2 - kR^2] \cdot \gamma}{kR^2} \quad (2.7)$$

Para  $\delta R \ll R$  encontra-se,

$$\delta E = 2\gamma \cdot \frac{\delta R}{R} \quad (2.8)$$

ou

$$\frac{\delta E}{\delta R} = \frac{2\gamma}{R}. \quad (2.9)$$

No limite com  $\delta R$  aproximando-se de zero, a Equação 2.9 torna-se:

$$\frac{dE}{dR} = \frac{2\gamma}{R}. \quad (2.10)$$

**Segunda contribuição** (mudança na energia originada do decréscimo na energia devido o consumo de grãos vizinhos) – Quando grãos crescem dentro da matriz policristalina, outros grãos decrescem e até desaparecem, como ilustrado na Figura 2.3, diminuindo a área total de contorno de grão de tal forma que o processo de eliminação de contornos de grão depende do produto entre o aumento de volume do grão crescente e a densidade de contornos de grão da matriz que existe neste volume adicional, o que será expresso como a força motriz por unidade de área do grão crescente. Assim:

i) A densidade de área (ou energia) de contorno de grão,  $A_v$ , (ou  $E_v$ ), em uma matriz de grãos tetracaidecaedros é

$$A_v = \frac{A}{2V} \quad (2.11)$$

onde  $A$  é a área superficial do grão poliedral e  $V$  é o volume de grão.

A presença do numeral 2 na equação acima se faz necessário já que o emparelhamento de faces poligonais de dois grãos constitui um simples contorno de grão.

De acordo com Rutherford et al. [21], para o tetracaidecaedro, o volume  $V_o$  e área superficial  $A_o$  podem ser expressos em termos do raio dos grãos de matriz,  $R_o$ , ou seja:

$$V_o = k_1 R_o^3 \quad (2.12)$$

e

$$A_o = k_2 R_o^2 \quad (2.13)$$

onde  $k_1$  e  $k_2$  são constantes que dependem da forma dos grãos.

Retornando a Equação 2.11, a densidade de área dos contornos de grão por unidade de volume da matriz,  $A_v$ , é obtida fazendo as substituições de  $V_o$  e  $A_o$  de acordo com as equações 2.12 e 2.13 tem-se:

$$A_v = \frac{k_2}{2k_1 R_o} \quad (2.14)$$

ii) , agora, o crescimento de um grão tetracaidecaedro de raio  $R$ , a taxa na mudança do volume  $V$  com o raio  $\frac{dV}{dR}$  é dada por:

$$\frac{dV}{dR} = 3k_1 R^2 \quad (2.15)$$

originando um decréscimo na área total de

$$\frac{dV}{dR} \cdot A_v = \frac{3R^2 k_2}{2R_o} \quad (2.16)$$

iii) Este decréscimo na área total de contornos de grão é descrito agora como uma área perdida,  $dA_e$ , por unidade de área da superfície do grão crescente, ou seja,

$$\frac{dA_e}{dR} = \frac{dV}{dR} \cdot \frac{A_v}{A} \quad (2.17)$$

$$\frac{dA_e}{dR} = \frac{3k_1 R^2 k_2 R_0^2}{2k_1 R_0^3 (k_2 R^2)} \quad (2.18)$$

ou

$$\frac{dA_e}{dR} = \frac{3}{2R_0} . \quad (2.19)$$

O equivalente da mudança de energia por unidade de contorno de grão é obtido da equação acima, ou seja,

$$\frac{dE_e}{dR} = \frac{3\gamma}{2R_0} . \quad (2.20)$$

Somando as duas principais contribuições para a mudança da energia, dadas pelas Equações 2.10 e 2.20, tem-se que o resultado líquido é dado por:

$$\frac{dE_n}{dR} = \left( \frac{2}{R} - \frac{3}{2R_0} \right) \cdot \gamma \quad (2.21)$$

onde o sinal de menos se refere ao decréscimo na energia.

Verifica-se na equação 2.21 que, quando  $R = R_0$ , a mudança na taxa de energia deverá ser positiva e o crescimento de um grão da matriz não deverá

ocorrer. O crescimento de grão deverá ocorrer somente quando  $R > \frac{4}{3}R_o$ , visto que, a partir deste ponto, a mudança na taxa de energia será negativa. De acordo com Gladman [18], essa equação está de acordo com os conceitos gerais de crescimento de grão, onde grãos grandes crescem e grãos pequenos são consumidos, dando um significado físico para o raio crítico usado por Hillert [19].

Durante o processo de crescimento de grão, todos os grãos com um adequado fator de heterogeneidade ( $Z = \frac{R}{R_o} > \frac{4}{3}$ ) deverão crescer. Grãos em crescimento deverão eventualmente entrar em contato uns com os outros, gerando um decréscimo na força motriz para a continuação do crescimento. Quando vários grãos grandes colidem, havendo consumo durante o processo de crescimento de pequenos grãos, o crescimento do grão pode continuar, parar ou ser invertido, dependendo do tamanho do grão que com ele tenha colidido.

## 2.2 INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DE GRÃO

Uma das formas de se retardar o crescimento de grão é adicionando ao material base elementos microligantes, tais como, nióbio (Nb) e titânio (Ti), que posteriormente irão promover no volume do material a precipitação de partículas de segunda fase (carbonetos, nitretos e carbonitretos) ou partículas de precipitados.

Os aços inoxidáveis austeníticos normalmente contêm resíduos de nitrogênio e a baixa solubilidade deste elemento na austenita acarreta a ocorrência freqüente de nitretos no aço formando uma fase residual (impurezas) que aumenta a estabilidade da austenita e melhora as resistências e a corrosão. Devido a sua grande estabilidade termodinâmica, os nitretos TiN e NbN formam-se principalmente durante a solidificação atrasando a precipitação das fases de baixa solubilidade, favorecendo a precipitação de TiC e NbC.[23,31,34]

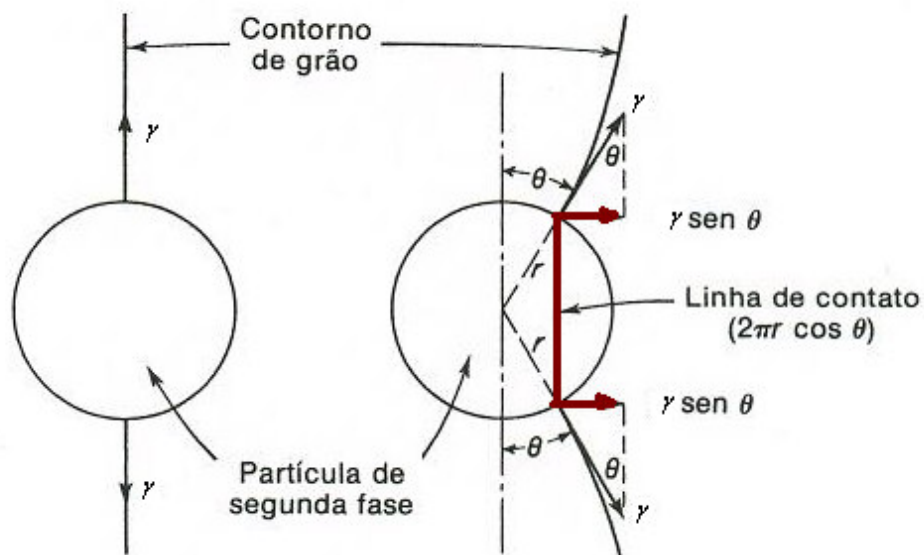
Embora nos aços inoxidáveis austeníticos o uso de elementos microligantes tenha a função de inibir a sensitização, ou seja, evitar a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, ocorre, também, o retardamento do crescimento de grão. Este efeito é originado do fato de que quando uma partícula de precipitado é interceptada por um contorno de grão, uma pequena área do contorno

de grão é substituída pela superfície da partícula. Desta forma, para o desancoramento e retorno ao movimento do contorno para longe da partícula, será necessário um adicional de energia, ou seja, um aumento na área do contorno de grão.

A primeira tentativa de tratamento teórico do ancoramento de contornos de grão por partículas de precipitados foi feita por Zener [22].

### 2.2.1 Modelo de Zener

Uma partícula ao interagir com um contorno de grão em movimento deverá exercer, sobre o mesmo, uma força que restringirá o seu movimento. Ao tentar prosseguir, o contorno se curvará para tentar manter-se perpendicular à superfície da partícula (por simplicidade, considerada esférica). A Figura 2.4 mostra um esquema desta situação, onde  $\gamma$  é a energia de contorno de grão (tensão superficial),  $r$  é o raio da partícula esférica,  $\theta$  é o ângulo entre a posição de equilíbrio do contorno e a tensão superficial,  $\gamma$ .



**Figura 2.4** - Representação esquemática da interação entre o contorno de grão e uma partícula de segunda fase [1].



A força que o contorno exerce sobre a partícula ou vice-versa é dada pelo produto da componente horizontal de  $\gamma$  pelo comprimento da linha de contato entre a partícula e o contorno de grão, ou seja,

$$f = (\gamma \sin \theta)(2\pi r \cos \theta). \quad (2.22)$$

A força de ancoramento para uma partícula de precipitado será máxima quando  $\theta$  for igual a  $45^\circ$ , ou seja:

$$f_{anc} = \pi r \gamma. \quad (2.23)$$

De acordo com as duas últimas equações, verifica-se que o movimento de arraste de uma partícula de precipitado esférica e isolada é diretamente proporcional ao seu raio.

Considerando agora  $n$  partículas esféricas de raio  $r$  distribuídas aleatoriamente no material, verifica-se que a força de aprisionamento por unidade de área do contorno de grão, devido a estas partículas, é igual ao produto da força de aprisionamento de uma partícula pelo número de partículas por unidade área do contorno,  $n_a$ , ou seja:

$$f_{anc} = n_a \pi r \gamma. \quad (2.24)$$

Para ancorar uma superfície de área  $A$  são necessárias partículas que tenham seu centro no interior de um volume que contém seção  $A$  e espessura igual ao diâmetro das partículas  $2r$ . O número de partículas dentro deste volume ( $V = 2rA$ ) será  $n_p = n_v V = 2n_v A r$ , onde  $n_v$  é o número de partículas por unidade de volume. Finalmente, o número de partículas por unidade de área será:

$$n_p = n_v V = 2n_v A r. \quad (2.25)$$

A equação acima pode ser reescrita em termos da fração volumétrica e do raio das partículas, visto que:

$$n_v = \frac{f_v}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (2.26)$$

onde  $f_v$  é a fração volumétrica das partículas e  $\frac{4}{3}\pi r^3$  é o volume de uma partícula.

Substituindo as Equações 2.25 e 2.26 na Equação 2.24, tem-se:

$$f_{anc} = \frac{3f_v\gamma}{2r}. \quad (2.27)$$

De acordo com Zener [22], o movimento do contorno de grão deverá cessar quando a força motriz para o crescimento de grão for igual à força de ancoramento exercida por um arranjo de partículas distribuídas aleatoriamente. Zener propôs, ainda, a redução de um grão esférico isolado de raio  $R$ , enquanto os seus vizinhos foram desconsiderados. Com isso, a taxa de redução da área de contorno (energia) por unidade de raio (força do contorno de grão) é definida como:

$$\frac{dE}{dR} = -\frac{2\gamma}{R} \quad (2.28)$$

onde  $R$  é o raio médio de curvatura do contorno, que no caso de grãos esféricos  $R$  é igual ao raio do grão.

Assim, na situação limite proposta por Zener, tem-se que:

$$\frac{dE}{dR} + f_{anc} = 0. \quad (2.29)$$

Fazendo as devidas substituições na equação acima, encontra-se

$$\frac{2\gamma}{R_{lim}} = \frac{3f_v\gamma}{2r} \quad (2.30)$$

ou

$$R_{\text{lim}} = \frac{4r}{3f_v} . \quad (2.31)$$

A expressão acima é denominada de equação de Zener, e de acordo com esta equação, qualquer grão com raio igual ao  $R_{\text{lim}}$  é considerado termodinamicamente estável. Ele depende da razão entre o raio e a fração volumétrica das partículas de precipitados. Desta forma, uma distribuição de finos grãos pode ser obtida aumentando-se a fração volumétrica de partículas de um determinado tamanho ou diminuindo o tamanho de partículas para uma determinada fração volumétrica de partículas.

Existem várias limitações no modelo de Zener. Entre elas [15,23], pode-se citar a suposição de que as partículas de precipitados são esféricas e aleatoriamente distribuídas sobre a superfície do contorno de grão, além de terem o mesmo raio. Além disso, não é levada em consideração a condição inicial da microestrutura (laminado, fundido, temperado, etc.), bem como a interação entre os grãos do material.

Embora o modelo de Zener [22] apresente um caráter ideal, ele fornece a primeira aproximação de descrição do comportamento do crescimento de grão na presença de partículas de segunda fase e muitos dos modelos que se seguiram [20,24,25] são modificações do conceito de Zener.

### 2.2.2 Modelo de Gladman

Gladman [20] assumiu o movimento rígido dos contornos de grão em meio a um arranjo regular de partículas esféricas e admitiu a existência de um tamanho de grão limite, quando as forças de crescimento são iguais às forças de ancoramento dos grãos.

De acordo com a Seção 2.1.4, a mudança na taxa de energia quando grãos grandes crescem dentro de uma matriz de pequenos grãos (ou força motriz para o crescimento de grão) é dada por:

$$\frac{dE_n}{dR} = \left( \frac{2}{R} - \frac{3}{2R_o} \right) \cdot \gamma. \quad (2.32)$$

Sendo a força de ancoramento  $f_{anc} = \frac{3f_v\gamma}{2r}$ , verifica-se que, na situação limite, ou seja,  $\frac{dE}{dR} + f_{anc} = 0$ , que:

$$R_o = \left( 1 - \frac{4}{3Z} \right) \frac{r}{f_v} \quad (2.33)$$

onde  $Z = \frac{R}{R_o}$  é a razão entre o raio do grão em crescimento e o raio médio de grão da matriz. Este parâmetro  $Z$  representa o grau de heterogeneidade dos grãos da matriz. Verifica-se ainda que o valor da constante de Gladman,  $A_g = \left( 1 - \frac{4}{3Z} \right)$ , para qualquer valor de  $Z$ , é sempre menor do que a constante de Zener,  $A_z = 4/3$ , na Equação 2.31. Valores para  $Z$  entre 1.41 e 2 [20,26] estão em excelente acordo com resultados experimentais.

Gladman [20] propôs ainda que o crescimento de grãos anormal na presença de partículas de segunda fase inicia quando as partículas crescem devido ao coalescimento. Ou seja, ao ultrapassarem um certo tamanho crítico, as partículas perdem seu efeito de ancorar os contornos de grãos. O raio crítico das partículas de precipitados é dado por:

$$r_c = R_o f_v \left( 1 - \frac{3}{4Z} \right)^{-1}. \quad (2.34)$$

Para qualquer tamanho médio de grão, existe uma combinação de raio médio e fração volumétrica de partículas que pode cessar o crescimento de grão. De acordo com a equação acima, quanto menor for o tamanho de grão da matriz, menor deverá ser o tamanho das partículas para ancorá-lo; quanto maior for o valor de  $Z$  (matriz mais heterogênea), mais difícil será restringir o crescimento de grão e quanto

maior for a fração volumétrica das partículas mais fácil será restringir o crescimento de grão.

### 2.2.3 Coalescimento de Partículas

A microestrutura de uma liga é sempre instável se a energia total de contorno não é mínima. Desta forma, uma alta densidade de pequenos precipitados tendem a coalescer em uma baixa densidade de partículas grandes com uma área de contorno menor. Em todas as ligas endurecidas por precipitação irá existir uma faixa de tamanho de partículas devido aos diferentes tempos de nucleação e taxa de crescimento. Considere dois precipitados esféricos adjacentes com diferentes diâmetros. A concentração de soluto na matriz adjacente a uma partícula irá aumentar na medida que o raio diminui, o que causa a difusão de soluto em direção à partícula de maior tamanho, fazendo com que as menores partículas encolham e desapareçam enquanto as partículas maiores crescem. Como resultado deste processo, o número total de partículas decresce e o raio médio aumenta com o tempo. O coalescimento freqüentemente produz uma degradação nas propriedades mecânicas como perda de resistência [18, 20].

As partículas mais eficientes em inibir o crescimento de grão são aquelas que tem os menores tamanhos e a maior fração volumétrica, ou seja, partículas que tenham baixa solubilidade na austenita e coalesçam vagarosamente.

A fração volumétrica é dependente da composição do volume, do produto de solubilidade e da temperatura, enquanto o tamanho de partícula é controlado pela taxa de coalescimento das partículas. A taxa de coalescimento devido a Lifshitz-Wagner [27,28] é dada por

$$r^3 - r_o^3 = \frac{8 \cdot \gamma \cdot D \cdot [M] \cdot V}{9RT} \cdot t \quad (2.35)$$

onde  $r$  é o raio médio final da partícula para um tempo de coalescimento  $t$ ,  $r_o$  é raio médio inicial da partícula,  $\gamma$  é a energia superficial (energia do contorno de grão),  $V$  é o volume molar do tipo de partícula,  $D$  é a difusividade do soluto na matriz,  $[M]$  é a

concentração do soluto em solução,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.

De acordo com a equação acima, a taxa de coalescimento das partículas pode ser reduzida quando  $\gamma$ ,  $[M]$  e  $D$  assumirem os menores valores possíveis, ou seja, a escolha da partícula deverá determinar esses três parâmetros.

A energia de contorno de grão  $\gamma$  é determinada da estrutura da interface matriz-partícula. Quanto mais plana for a interface, menor será  $\gamma$ . Já o valor de  $[M]$  é determinado pela composição e natureza das partículas, além do produto de solubilidade.

Materiais que têm baixa concentração de átomos de soluto na matriz em equilíbrio com as partículas possuem um baixo  $[M]$ . Para reduzir o valor de  $[M]$ , são necessários um baixo produto de solubilidade das partículas na austenita e um elevado nível intersticial. Assim, materiais com baixos produtos de solubilidade apresentam grandes frações volumétricas de partículas, bem como baixas taxas de coalescimento [29,30].

## 2.4 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro e carbono com no mínimo 12% de cromo, classificado quanto à microestrutura em martensítico, ferrítico, austenítico e duplex [31,32]. A adição de cromo aumenta a resistência à oxidação e à corrosão deste tipo de aço, através do fenômeno denominado passivação, ou seja, devido a presença de cromo, acima de um determinado valor, ocorre a formação de uma camada finíssima de óxidos de ferro, cromo e outros elementos de liga sobre a superfície do material, que resiste a dissolução e a penetração em meios agressivos usuais.

Nos aços inoxidáveis martensítico, o resfriamento rápido, a partir da austenita em altas temperaturas, permite a formação de martensita, que é uma fase rica em carbono, dispondo de alta dureza e fragilidade. Os aços inoxidáveis martensíticos têm características comuns de serem magnéticos e endurecíveis por tratamento térmico [31,32].

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam uma concentração de cromo de 17 a 30%, não contêm níquel [33] são altamente homogêneos e possuem boas propriedades físicas e mecânicas [32]. Apesar de conter menor quantidade de carbono que os martensíticos, tornam-se parcialmente austeníticos a altas temperaturas e, conseqüentemente, podem formar martensita durante o resfriamento. Pode-se dizer que são parcialmente endurecíveis por tratamento térmico.

Os aços inoxidáveis austeníticos, além de cromo, contêm níquel em sua composição. Apresentam boa resistência à corrosão e elementos de liga que diversificam as propriedades [34,35]. Não são magnéticos e não podem ser endurecidos por tratamento térmico. São muito dúcteis e apresentam excelente soldabilidade.

Os aços inoxidáveis duplex apresentam um teor de cromo superior a 20% [33] e possuem estrutura constituída de ferrita e austenita. Geralmente, um aço inoxidável é considerado duplex quando a quantidade de ferrita estiver entre 30 e 70% [36] e suas propriedades dependem principalmente do balanço das proporções destas fases [37,38].

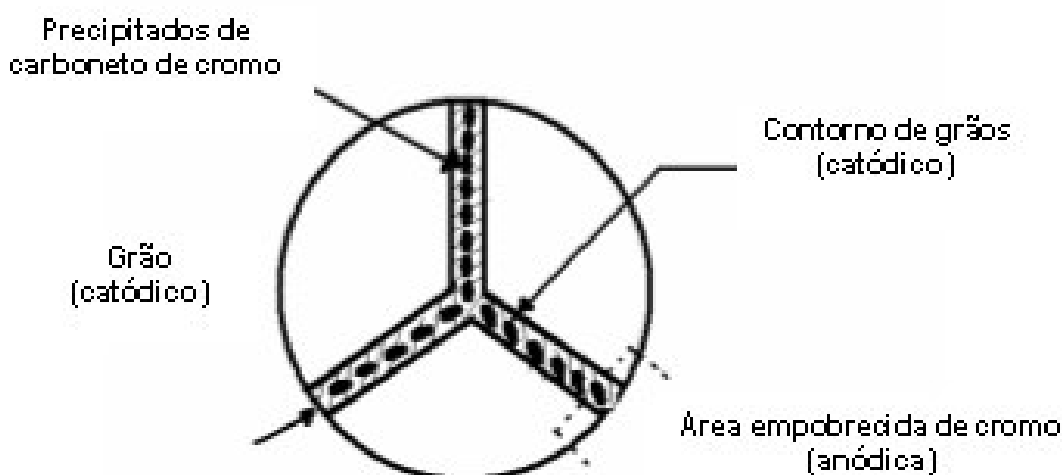
#### 2.4.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são bastante utilizados nas indústrias químicas, farmacêuticas e petroquímicas, devido, principalmente, à sua alta resistência à corrosão em meios altamente severos e por terem boas propriedades mecânicas em altas temperaturas.

Estes aços, entretanto, quando submetidos por algum tempo à temperatura, geralmente, entre 450 e 850 °C, ficam sujeitos à precipitação de carbonetos de cromo em seus contornos de grãos, o que os tornam sensitizados [31-35]. A sensitização é o estado resultante do material quando uma precipitação abundante de carbonetos de cromo reduz o teor de cromo em regiões vizinhas aos contornos, Figura 2.5, ficando as mesmas com sua resistência à corrosão drasticamente comprometida, tornando o material suscetível à corrosão intergranular em certos meios [31-35]. As zonas termicamente afetadas (ZTA) por operação de soldagem destes aços são particularmente sensíveis a esta forma de corrosão, já

que durante o ciclo térmico de soldagem parte do material é mantida nesta faixa crítica de temperatura.

A existência do fenômeno de sensitização levou ao desenvolvimento dos inoxidáveis austeníticos extra baixo carbono, 304L, 316L e 317L, nos quais o teor de carbono é controlado em um máximo de 0,03%, ficando assim extremamente reduzida a possibilidade de sensitização [31,33-35].



**Figura 2.5** - Representação esquemática do contorno de grão em um aço inoxidável sensitizado [39].

A utilização de elementos químicos estabilizadores, tais como o titânio e o nióbio nos aços inoxidáveis austeníticos, tem também a finalidade de evitar a sensitização. Estes elementos, quando adicionados à matriz, inibem a formação de carboneto de cromo, visto que os mesmos possuem uma maior afinidade com carbono do que o cromo. Assim, precipita-se carboneto destes elementos, enquanto o cromo permanece em solução sólida. Os aços AISI 321 e o 347 são conhecidos como aços inoxidáveis estabilizados: o primeiro estabilizado ao titânio (Ti) e o segundo ao nióbio (Nb). Para aplicações em equipamentos que operam entre 400 e 900 °C, os aços inoxidáveis estabilizados são os mais recomendados, pois conservam melhores propriedades mecânicas nessas temperaturas que os aços extras baixo carbono [32].

Uma outra forma de prevenir a sensitização consiste em submeter o aço inoxidável austenítico a um tratamento térmico de solubilização [31,33-35]. Ou seja, ao manter por um certo tempo o material a uma temperatura acima da temperatura



de dissolução dos precipitados de cromo, ocorrerá a parcial ou completa dissolução destes, sendo seguido de um resfriamento rápido que evitará a re-precipitação.

## 2.5 TEMPERATURA CRÍTICA PARA O CRESCIMENTO DE GRÃO

A temperatura crítica para o crescimento de grão,  $T_{cg}$ , é definida como sendo a temperatura para qual ocorre o surgimento do crescimento anormal de grão durante o tratamento térmico de solubilização de um aço [40]. O crescimento de grão em temperaturas abaixo da  $T_{cg}$  apresenta taxas relativamente baixas, por conta da presença de finas partículas de precipitados que fixam os contornos de grão [20,40]. Para a  $T_{cg}$ , devido a dissolução e o coalescimento das partículas, o diâmetro médio das partículas ultrapassam um valor crítico, gerando o crescimento de grão anormal (C.G.A) ou recristalização secundária [20,41].

Para um determinado material não existe somente uma  $T_{cg}$ , visto que a mesma depende da composição dos elementos microligantes e do tempo. O aumento no teor de microligantes deverá provocar um aumento na fração volumétrica de precipitados, aumentando sua eficiência em ancorar contornos de grãos, aumentando a  $T_{cg}$ . Entretanto, aumentado-se o tempo de solubilização a  $T_{cg}$  diminuirá, visto que, com o aumento do tempo, as partículas coalescerão mais, reduzindo a sua eficiência em ancorar contornos de grão, tal que estes escaparão mais facilmente, a uma temperatura menor.

## 2.6 RESULTADOS DE ALGUNS ARTIGOS CIENTÍFICOS

J. Mizera et al. [42] analisaram a cinética de crescimento de grão do aço AISI 316L através de mudanças no expoente do tempo,  $n$ , na equação de crescimento de grão  $D = kt^n$ , em função da temperatura. Eles dividiram o crescimento de grão em normal (CGN) e anormal (CGA) e os valores de  $n$  para ambos os tipos de crescimento foram determinados. Os resultados das análises mostraram que contrário à cinética do CGA, que é muita bem descrita pela lei parabólica, a cinética do CGN pode somente ser descrita pela lei da potência de  $n$ .

J. S. Choi. & D. Y. Yoon [43] investigaram a dependência entre o crescimento de grão anormal e o facetamento do contorno de grão em aço AISI 316L. Eles concluíram que a ocorrência do CGA com contornos de grão facetados é atribuída ao movimento dos contornos de grão em etapas, produzido pela nucleação bidimensional ou pela existência de junções com deslocamentos. Já o CGN ocorre porque os contornos de grão, agora ligeiramente curvados, migram continuamente com uma taxa esperada para aumentar linearmente com a força motriz originada da diferença de tamanho de grão.

S.H. Lee et al. [44] pesquisaram a dependência do crescimento de grão anormal com o tamanho de grão inicial para o aço AISI 316L. Eles encontraram que o CGA sempre ocorre para tamanho de grão inicial pequeno e para altas temperaturas de tratamento térmico. Entretanto, se o tamanho inicial de grão é relativamente grande ou a temperatura de tratamento térmico é relativamente baixa, ocorre uma estagnação no crescimento e, embora o crescimento estagnado se assemelhe ao CGN, a distribuição do tamanho de grão normalizada mostrou um alargamento durante o tratamento térmico, indicando que o mecanismo de crescimento deve ser diferente daquele para o CGN.

J. C. Dutra & A. F Padilha [45] investigaram a interação entre a dissolução de partículas de segunda fase e o crescimento de grão anormal em um aço inoxidável austenítico. Eles concluíram que com a temperatura no intervalo de ocorrência do CGA, partículas precipitadas de  $M_{23}C_6$  predominantemente nos contornos de grão, causam a antecipação do início do CGA quando comparado a uma amostra na qual a precipitação ocorre no interior do grão (para temperatura baixa, 1090 °C). Eles atribuíram este efeito à estabilidade e cinética de dissolução das partículas de  $M_{23}C_6$ . Eles concluíram ainda que o início e a cinética de CGA podem ser preditos pela análise da termodinâmica e da cinética de dissolução das partículas de segunda fase.

I. Andersen & O. Grong [46] e I. Andersen et al. [47] desenvolveram modelagens analíticas de crescimento de grão em metais e ligas na presença de precipitados nos estágios de crescimento e de dissolução. Nos mesmos, as equações diferenciais apresentadas permitem que o tamanho de grão médio seja calculado em função do tempo e temperatura. Estas equações são resolvidas, para condições iniciais fixadas, por meio de métodos analíticos e numéricos, para avaliar o comportamento do crescimento dos grãos da matriz durante o tratamento

isotérmico. Os resultados são apresentados na forma de mapas que mostram a competição entre os vários processos que levam ao CGN e ao CGA em metais e ligas.

J. Marcelo e G. Silva et al. [48] investigaram o comportamento de um aço AISI 321 tratado a quente a 600 °C para o período de 1 a 100 horas. Os resultados mostraram que a exposição de aço a 600 °C por 80 horas ou mais causa uma severa sensitização do material, mesmo o material sendo estabilizado com titânio. Além disto, eles encontraram que o tratamento térmico de solubilização a 900 °C foi o melhor para prevenir a sensitização a 600 °C.

A. S. Lima et al. [49] estudaram a influência do tempo e da temperatura na sensitização de aços inoxidáveis austeníticos. Eles observaram que a sensitização não ocorre na temperatura de trabalho destes aços, que é de 380 °C. A temperatura de 500 °C se apresentou como crítica para o aparecimento da sensitização. Eles confirmaram que os aços estabilizados são mais resistentes à sensitização do que os com baixo carbono, e que o nióbio é mais eficiente agente estabilizante do que o titânio.

R. C. Sousa et al. [11], investigando os efeitos do tratamento de solubilização sobre o crescimento de grão e o grau de sensitização do aço AISI 321, verificaram que a temperatura crítica para o crescimento de grão para as condições de ensaio impostas é de aproximadamente 1080 °C. Eles verificaram, ainda, que as amostras sensitizadas e previamente solubilizadas para temperaturas maiores que 1075 °C apresentam um decréscimo na intensidade da sensitização e um aumento da precipitação transgranular.

## Capítulo 3

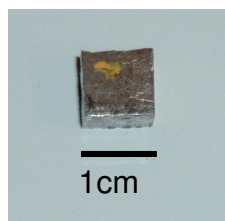
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Neste trabalho foram utilizados dois tubos de aço inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 321 e AISI 347, cuja composição química encontra-se na Tabela 3.1. A caracterização química dos aços foi feita pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), onde as amostras foram solubilizadas em meio ácido e os elementos de interesse foram determinados em um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido, modelo VISTA da Varian, sendo que os elementos carbono e enxofre foram determinados por combustão direta em equipamento LECO CS-444. Foram obtidas amostras com área de observação quadrangular de  $1,0 \text{ cm}^2$ , Figura 3.1, sendo que a face de observação das amostras corresponde à superfície interna do tubo, sendo esta a área que estará em contato com o meio corrosivo. As amostras sem tratamento térmico foram designadas de “amostras como recebidas” (CR).

**Tabela 3.1** - Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 321 e AISI 347, % em peso.

<b>Aços\ Elementos</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Ti</b>	<b>Nb</b>
AISI 321	0.078	1.15	0.36	10.05	17.28	0.46	-
AISI 347	0.064	1.66	0.24	10.71	17.03	-	0.84



**Figura 3.1** – Amostra típica.

## 3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Em cada ensaio, um termopar de cromel-alumel, tipo K, foi usado para medir a temperatura próxima da amostra.

### 3.2.1 Tratamento térmico de sensitizerização

Com o objetivo de simular a sensitizerização causada no material devido a longos períodos de operação, com ocasionais picos de temperatura, amostras CR foram tratadas termicamente em forno MUFLA EDG-10PS, Figura 3.2, na temperatura de 600 °C, para tempos de 1, 10, 50 e 100 horas, sob atmosfera ar. As amostras foram colocadas de uma só vez no forno já estabilizado na temperatura desejada e para cada tempo estabelecido, todas eram retiradas e temperadas em água. Uma das amostras era separada e as outras retornavam ao forno. Ao completar as 100 h, foi realizada a têmpera final da última amostra. Essas amostras foram denominadas de “amostras sensitizerizadas” (SE).



**Figura 3.2** - Forno tipo mufla utilizado nos tratamentos térmicos das amostras.

### 3.2.2 Tratamento térmico de solubilização

Para investigar o comportamento do crescimento de grão em função da temperatura de solubilização, algumas amostras CR foram tratadas no forno MUFLA EDG-10PS pré-aquecido em diferentes temperaturas, entre 800 e 1200 °C, por tempo de 30 e 80 minutos, sob atmosfera ar, sendo em seguida temperadas em água. Essas amostras foram denominadas de “amostras solubilizadas” (SO).

Esse tratamento de solubilização envolve o aquecimento do material a uma temperatura adequada, durante um determinado tempo, para que ocorra o coalescimento e a dissolução parcial ou total de partículas de precipitados contendo elementos estabilizadores. Embora temperaturas baixas como 800 e 900 °C não sejam utilizadas neste tipo de tratamento, neste trabalho estas temperaturas são usadas para que se veja melhor a tendência do comportamento do crescimento de grão.

## 3.3 METALOGRAFIA

Para a preparação metalográfica da superfície de observação das amostras, estas foram embutidas a frio em resina de poliéster, lixadas seqüencialmente com lixas de granulometria de 220, 400, 600 e 1500, polidas com alumina de granulometria de 1,0 µm em uma Lixadeira e Politriz modelo PLF da FORTEL, Figura 3.3, e atacadas com ácidos oxálico e nítrico.

Para evitar os efeitos de descarbonetação e de oxidação, antes da seqüência de lixamento, uma camada de espessura de aproximadamente 1,5 mm era retirada de cada amostra com lixa n. 100.

### 3.3.1 Ataque eletroquímico com ácido oxálico

Trata-se de um método rápido para identificar, por simples gravura se as amostras são livres a susceptibilidade ao ataque intergranular com a precipitação de carboneto de cromo. Para analisar qualitativamente o grau de sensitização das amostras CR e SE, estas foram atacadas com uma solução de ácido oxálico, com

uma intensidade de corrente de  $1\text{A}/\text{cm}^2$ , durante 1,5 minuto, seguindo a norma ASTM A262, Prática A [50]. De acordo com essa norma, as microestruturas obtidas são classificadas como *Step*, estrutura sem nenhum ditches (carbonetos de cromo precipitado) nos contornos de grãos; *Dual*, estruturas com alguns ditches nos contornos de grãos somados a steps, mas sem nenhum contorno completamente contornado por ditches; ou estrutura *Ditch*, quando existem um ou mais grãos completamente envolvidos por *ditch*.



**Figura 3.3** - Lixadeira e Politriz utilizada no polimento das amostras.

### 3.3.2 Ataque eletroquímico com ácido nítrico

Para observação de contornos de grãos, sem a interferência de maclas de deformação, amostras CR e SO foram atacadas com uma solução 50% v/v de ácido nítrico.

Para a verificação da qualidade dos ataques eletroquímicos foi utilizado um microscópio metalográfico de marca *KONTROL – IM 713*, Figura 3.4.

## 3.4 ANÁLISE DE IMAGENS

Para a aquisição das imagens metalográficas foi utilizado um analisador de imagens, que tem em seu conjunto um microscópio óptico *Olympus BX51 TRF* Figura 3.6. Com base no programa de imagens *“Image-Pro Plus versão 4.5 for*

Windows”, as imagens foram congeladas e armazenadas no computador para identificação das estruturas e medidas do tamanho médio de grão.

Geralmente as imagens digitalizadas apresentaram diferentes níveis de cinza no interior dos grãos, dificultando uma análise imediata da mesma. Para resolver esse problema, as imagens foram corrigidas com filtros do tipo *median*, que suaviza a imagem. Depois de minimizados os ruídos da imagem dentro dos grãos, foram preciso ainda reconstituir alguns contornos com falhas, pois durante a execução do programa de cálculo do diâmetro média de grão, dois ou mais grãos poderiam ser contados como um único grão. Ainda, antes da contagem, os grãos cortados pela fronteiras das imagens foram eliminados. Finalizado, os níveis de brilho e contraste eram ajustados, até a obtenção de uma imagem monocromática.

O tamanho médio dos grãos para cada imagem foi obtido através do cálculo do diâmetro médio dos grãos. Dependendo do aumento da lente do microscópico utilizado, foram obtidas em média 10 imagens por amostras.



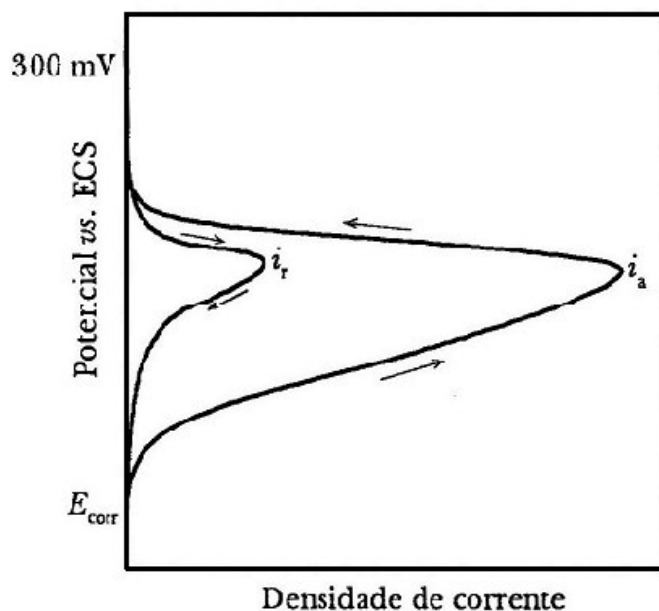
**Figura 3.4** - Microscópio metalográfico utilizado no controle de qualidade dos ataques.

### **3.5 ENSAIOS DE REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA DE CICLO DUPLO (DLEPR)**

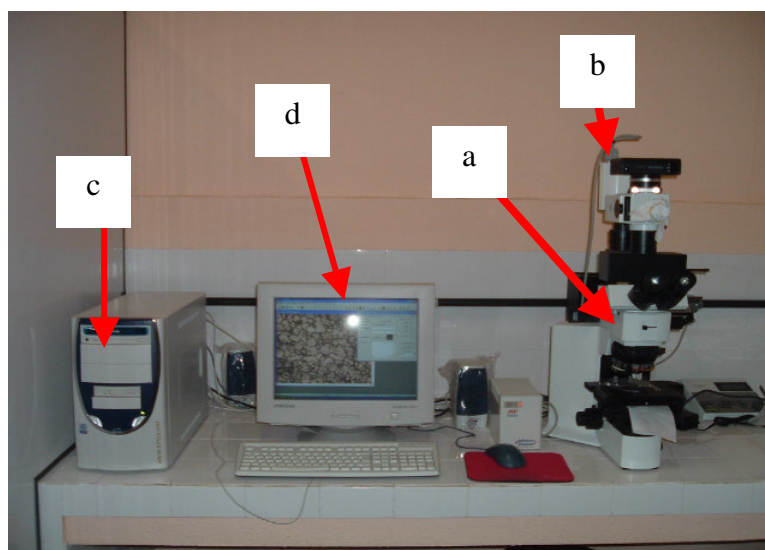
Para avaliar quantitativamente a suscetibilidade dos aços AISI 321 e AISI 347 ao ataque intergranular, ensaios de DLEPR, realizados no Laboratório de Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, foram feitos a temperatura ambiente (25°C) em uma convencional célula



eletroquímica de três eletrodos com uma folha de platina como eletrodo auxiliar e eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência. A solução eletrolítica foi 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.01M KSCN. O eletrodo de trabalho foi construído com as amostras dos aços em estudo embutidas em resina de poliéster. Após alcançar um estado quase constante do potencial de circuito aberto ( $E_{oc}$ ) (em torno de 30min) o potencial foi varrido na direção anódica até 0.6V para 1mV/s e então a leitura foi retornada ao  $E_{oc}$ . O grau de sensitização (ou intensidade de sensitização) foi avaliado da razão  $i_r/i_a$ , onde  $i_a$  e  $i_r$  representam a corrente de pico anódica e reversa, respectivamente, Figura 3.5. [51].



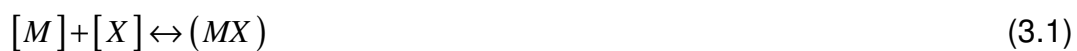
**Figura 3.5** – Curva esquemática do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DLEPR) [51].



**Figura 3.6** – Analisador de imagens (a) Microscópio Óptico OLYMPUS BX51 TRF; (b) Câmera Digital OLYMPUS PM C35DX; (c) Microcomputador; (d) Monitor.

### 3.6 DETERMINAÇÃO DAS QUANTIDADES DE ELEMENTOS QUÍMICOS PRECIPITADOS E DISSOLVIDOS NA AUSTENITA

Considere a reação entre um elemento microligante,  $M$ , e um elemento intersticial,  $X$ , para um dado composto,  $MX$ , com  $M$  e  $X$  sendo dissolvidos na austenita, a uma temperatura  $T$



onde  $[M]$  é a concentração de  $M$  dissolvido na austenita,  $[X]$  é a concentração de  $X$  dissolvido na austenita e  $(MX)$  representa o composto.

A constante de equilíbrio pode ser expressa por:

$$k_s = \frac{a_{[M]} \cdot a_{[X]}}{a_{[MX]}} \quad (3.2)$$

onde  $a_{[M]}$  é a atividade do elemento microligante dissolvido,  $a_{[X]}$  é a atividade do elemento intersticial dissolvido e  $a_{[MX]}$  é a atividade da fase constituída (composto).

Reescrevendo as atividades em termo das concentrações dos elementos e dos coeficientes de atividade,  $\beta$ , ou seja:

$$a_{[M]} = \beta_{[M]} \cdot [M] \quad \text{e} \quad a_{[X]} = \beta_{[X]} \cdot [X] \quad (3.3)$$

e substituindo este resultado na Equação 3.2, tem-se que:

$$k_s = \frac{\beta_{[M]} \cdot [M] \cdot \beta_{[X]} \cdot [X]}{a_{[MX]}}. \quad (3.4)$$

Assumido os coeficientes das atividades iguais a unidade, resulta na atividade do composto  $MX$  puro próximo a unidade, ou seja, um sistema com entalpia nula de modo que a Equação 3.2 torna-se:

$$\log k_s = -\left(\frac{Q}{2.303RT}\right) + \frac{c}{2.303}. \quad (3.5)$$

O produto de solubilidade é uma quantidade termodinâmica que fornece informações sobre a estabilidade das partículas sob condições de equilíbrio. Em geral, o produto de solubilidade pode ser derivado da análise da energia livre de Gibbs de uma dada reação de dissolução.

A dependência de  $k_s$  com a temperatura é descrita através da equação de Arrhenius, ou seja:

$$\ln k_s = -\left(\frac{Q}{RT}\right) + c' \quad (3.6)$$

onde  $Q$  é o calor de dissolução e  $R$  a constante dos gases. Esta equação pode ser escrita sobre a forma condensada abaixo.

$$\log k_s = A - \frac{B}{T} \quad (3.7)$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes para um dado composto devido a entropia do sistema que pode ser entendida como uma medida da desorganização interna dos grãos, isto é, uma medida de como os grãos se arranjam e a entalpia seria a medida da quantidade de calor existente no material sob a forma de amplitude de vibração dos átomos que constituem os grãos. Portanto, a medida da entalpia (unidades de energia) reflete uma medida da energia de interação entre os grãos. Equação esta que deu origem as equações de solubilização das partículas de TiC e de NbC em equilíbrio.[34-35]

$$\log [Ti][C] = 4.46 - \frac{8900}{T}. \quad (3.8)$$

$$\log [Nb][C] = 4.55 - \frac{9350}{T}. \quad (3.9)$$

Para se obter o teor de carbono em solução e no precipitado, a uma dada temperatura, resolve-se o sistema de equações abaixo.

$$[M] + \langle M_{MX} \rangle = M_T. \quad (3.10)$$

$$[X] + \langle X_{MX} \rangle = X_T. \quad (3.11)$$

$$k_s = [M] \cdot [X]. \quad (3.12)$$

$$\frac{\langle M_{MX} \rangle}{\langle X_{MX} \rangle} = \frac{A_M}{A_X}. \quad (3.13)$$

Onde,

$M_T$  = é a % total de metal  $M$  na liga;

$[M]$  = é a % de metal  $M$  dissolvido na matriz;

$\langle M_{MX} \rangle$  = é a % de metal  $M$  presente no precipitado  $MX$  ;

$X_T$  = é a % total do elemento intersticial  $X$  na liga;

$[X]$  = é a % do elemento intersticial  $MX$  dissolvido na matriz;

$\langle X_{MX} \rangle$  = é a % do elemento intersticial  $X$  presente no precipitado  $MX$  ;

$A_M$  = é a massa atômica relativa de  $M$  ; e

$A_X$  = é a massa atômica relativa de  $X$  .

Do sistema de equações acima, gera-se uma equação quadrática para  $\langle M_{MX} \rangle$ , ou seja:

$$\frac{A_X \langle M_{MX} \rangle^2}{A_M} - \left( X_T + \frac{M_T \cdot A_X}{A_M} \right) \cdot \langle M_{MX} \rangle + (M_T \cdot A_T - k_s) = 0. \quad (3.14)$$

Cuja solução é:

$$\langle M_{MX} \rangle = \frac{A_M}{2A_X} \left[ \left( X_T + \frac{M_T \cdot A_X}{A_M} \right) - \left( \left( X_T + \frac{M_T \cdot A_X}{A_M} \right)^2 - \frac{4A_X (M_T \cdot X_T - k_s)}{A_M} \right)^{1/2} \right] \quad (3.15)$$

De forma análoga, encontra-se abaixo uma equação quadrática para  $[M]$ .

$$[M]^2 + [M] \left( X_T \cdot \frac{A_M}{A_X} - M_T \right) - k_s \cdot \frac{A_M}{A_X} = 0 \quad (3.16)$$

Cuja solução é:

$$[M] = \frac{1}{2} \cdot \left[ \left( X_T \cdot \frac{A_M}{A_X} - M_T \right) + \left( \left( X_T \cdot \frac{A_M}{A_X} - M_T \right)^2 + 4k_s \frac{A_M}{A_X} \right)^{1/2} \right] \quad (3.17)$$

Utilizando o mesmo procedimento acima, encontra-se a equação que fornece a quantidade  $[X]$ , ou seja:

$$[X] = \frac{1}{2} \cdot \left[ - \left( M_T \cdot \frac{A_X}{A_M} - X_T \right) - \left[ \left( M_T \cdot \frac{A_X}{A_M} - X_T \right)^2 + 4k_s \frac{A_X}{A_M} \right]^{1/2} \right]. \quad (3.18)$$

A quantidade  $\langle X_{MX} \rangle$  pode ser obtida da diferença entre  $[X]$  e  $X_T$ .

### 3.7 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DOS PRECIPITADOS

O método de determinação da fração volumétrica de equilíbrio dos precipitados, descrita abaixo, foi desenvolvido por I. Andersen et al. [47]. Eles admitem, em princípio, que a fração volumétrica de equilíbrio dos precipitados é obtida instantaneamente para cada temperatura.

A Equação 3.17 fornece, para o equilíbrio, a concentração do elemento microligante  $M$  em solução sólida, além da descrição matemática limite de solubilidade (linha “solvus”) de um intermetálico binário em um sistema multicomponentes, como esquematizado na Figura 3.7, onde se verifica que a fração volumétrica de equilíbrio,  $f_{eq}$ , para uma determinada temperatura é dada por:

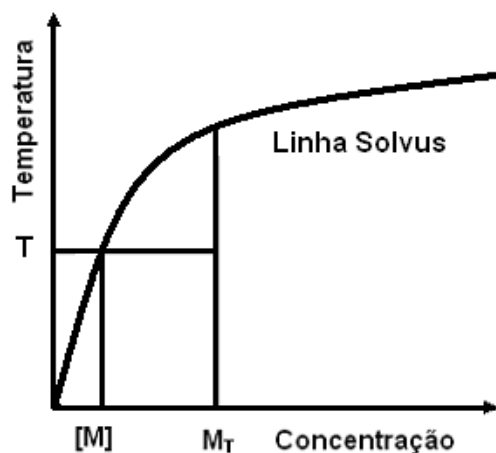
$$f_{eq.} = f_{max.} \left( 1 - \frac{[M]}{M_T} \right). \quad (3.19)$$

O parâmetro  $f_{max.}$  na equação acima representa a fração volumétrica dos precipitados máxima para o zero absoluto, e é definido como [47]:

$$f_{max.} = 10^{-2} \frac{A_{MX}}{A_M} \frac{\rho_{Fe}}{\rho_{MX}} M_T \quad (3.20)$$

onde  $\rho_{Fe}$  e  $\rho_{MX}$  são as densidades da fase austenita e dos precipitados, respectivamente.

As Equações 3.19 e 3.20 só são válidas se  $X_T$  for suficientemente elevado para tornar todo elemento  $M$  na forma de  $MX$ . Analogamente, se  $M_T$  está presente numa quantidade muito acima da estequiométrica com respeito a  $X_T$ , então  $[M]$  é substituído por  $[X]$  nestas equações.



**Figura 3.7** – Representação esquemática do limite de solubilidade (linha “solvus”) de um intermetálico binário em um sistema multicomponentes [47].

## Capítulo 4

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO

No desenvolvimento deste capítulo serão utilizados vários parâmetros, tais como:  $\langle C \rangle$ , a porcentagem de carbono no metal combinado formando carbonetos;  $[C]$ , a porcentagem de carbono no metal dissolvida na matriz, etc. Estas quantidades serão previamente calculadas a seguir, para os aços em estudo, utilizando os respectivos procedimentos especificados no capítulo anterior.

##### 4.1.1 Cálculo da solubilidade dos carbonetos TiC e NbC

De acordo com o procedimento apresentado no item 3.6 do Capítulo 3, os resultados dos cálculos da solubilidade dos carbonetos TiC e NbC na austenita, para os aços em estudo, são apresentados na Tabela 4.1 e representados nas Figuras 4.1 e 4.2.

**Dados para o aço AISI 321:**  $X = C$  (carbono) e  $M = Ti$  (titânio);  $Ti_T = 0,46$ ;  $C_T = 0,078$ ;  $A_{Ti} = 47,86$ ;  $A_C = 12,01$ ;  $k_s = 10^{(A - B/T)}$  onde  $A = 4,46$ ;  $B = 8900$  e  $T$  é a temperatura absoluta.

**Dados para o aço AISI 347:**  $X = C$  (carbono) e  $M = Nb$  (nióbio);  $Nb_T = 0,84$ ;  $C_T = 0,064$ ;  $A_{Nb} = 92,90$ ;  $A_C = 12,01$ ;  $k_s = 10^{(A - B/T)}$  onde  $A = 4,55$ ;  $B = 9350$  e  $T$  é a temperatura absoluta.

Observa-se que a 1200° C no aço AISI 347, estabilizado com nióbio, cerca de 81% do carbono estaria na forma de NbC. Por outro lado, no aço estabilizado com titânio, apenas 23% permanece ainda sobre a forma de TiC. Embora o NbC puro seja menos estável que o TiC puro, em aços inoxidáveis austeníticos as

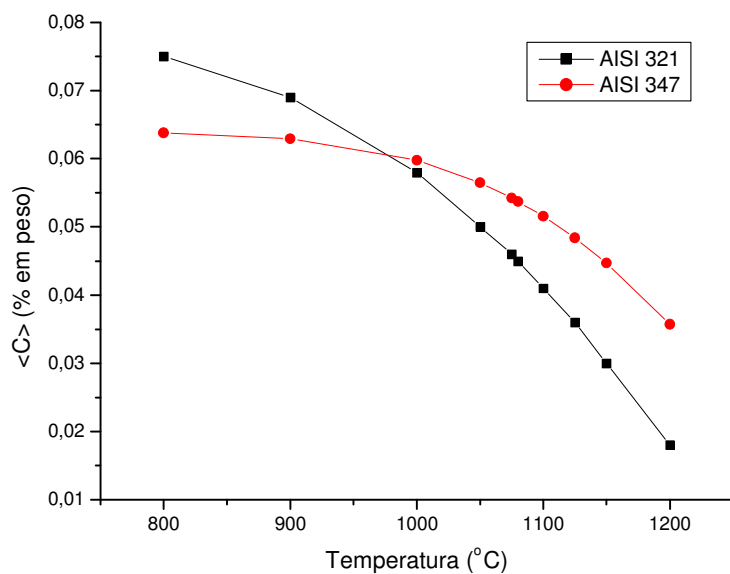


estabilidades relativas se invertem, isto é, o NbC é mais estável que o TiC. Uma possível razão para isso seria uma maior atividade de nióbio do que do titânio nos aços inoxidáveis austeníticos por conta de interações eletrostáticas e covalentes entre íons.

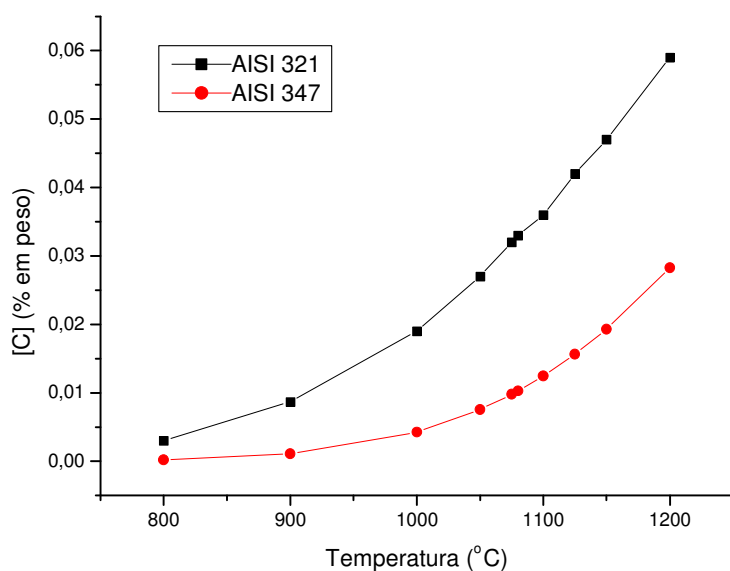
Além disso, estes aços apresentam uma concentração de nitrogênio abaixo de 0,15 % que, ao juntar-se com o carbono e os elementos de liga, formam nitretos e carbonitretos (TiN e TiCN no AISI 321), os quais podem contribuir consideravelmente à cinética de crescimento de grão, devido a sua grande estabilidade termodinâmica, e eventualmente em suas propriedades mecânicas.

**Tabela 4.1** – Solubilidade dos carbonetos TiC e NbC na austenita.

<b>T (°C)</b>	<b>Carbono (% peso)</b>	<b>TiC (AISI 321) [34]</b>	<b>NbC (AISI 347) [34]</b>
800	<C>	0,0750	0,0642
	[C]	0,0030	0,0008
900	<C>	0,0691	0,0631
	[C]	0,0089	0,0001
1000	<C>	0,0579	0,0604
	[C]	0,0201	0,004
1050	<C>	0,0520	0,0568
	[C]	0,0260	0,008
1075	<C>	0,0459	0,0546
	[C]	0,0321	0,0100
1080	<C>	0,0446	0,0543
	[C]	0,0334	0,0100
1100	<C>	0,0408	0,0567
	[C]	0,0372	0,0121
1125	<C>	0,0373	0,0542
	[C]	0,0407	0,0170
1150	<C>	0,0325	0,0543
	[C]	0,0455	0,0190
1200	<C>	0,0178	0,0526
	[C]	0,0602	0,028



**Figura 4.1** – Comportamento da quantidade  $\langle C \rangle$  para os carbonetos TiC e NbC em função da temperatura.



**Figura 4.2** – Comportamento da quantidade de carbono em solução na austenita, para os dois aços em estudo, em função da temperatura.

#### 4.1.2 Cálculo da fração volumétrica dos precipitados

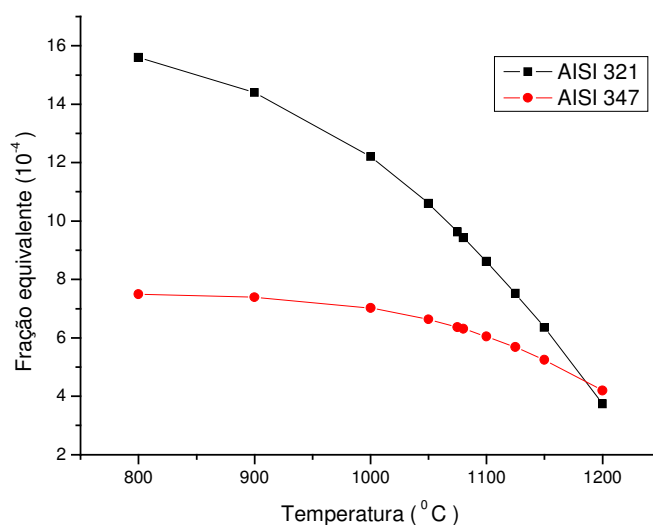
O cálculo da fração volumétrica de equilíbrio dos precipitados ( $f_{eq.}$ ) é realizado de acordo com o procedimento apresentado no item 3.7 do Capítulo 3, mudando as quantidades referentes a  $M$  para as quantidades referentes a  $X$ , visto que nos dois aços em estudo as quantidades dos elementos microligantes são muito superiores às quantidades estequiométricas com relação ao carbono. Os resultados estão presentes na Tabela 4.2 e representados na Figura 4.3.

**Dados para o aço AISI 321:**  $X = C$  (carbono) e  $M = Ti$  (titânio);  $C_T = 0,078$ ;  $A_{TiC} = 59,87$ ;  $A_{Ti} = 47,86$ ;  $\rho_{Fe} = 8,15 \text{ Mg/m}^3$ ,  $\rho_{TiC} = 4,91 \text{ Mg/m}^3$ .

**Dados para o aço AISI 347:**  $X = C$  (carbono) e  $M = Nb$  (nióbio);  $C_T = 0,064$ ;  $A_{NbC} = 104,91$ ;  $A_{Nb} = 92,90$ ;  $\rho_{Fe} = 8,15 \text{ Mg/m}^3$ ,  $\rho_{NbC} = 7,79 \text{ Mg/m}^3$ .

**Tabela 4.2** – Fração volumétrica de equilíbrio dos precipitados TiC e NbC.

<b>T (°C)</b>	<b><math>f_{eq}</math> TiC (AISI 321) <math>\times 10^{-4}</math></b>	<b><math>f_{eq}</math> NbC (AISI 347) <math>\times 10^{-4}</math></b>
800	15,6	7,49
900	14,4	7,39
1000	12,2	7,02
1050	10,6	6,63
1075	9,63	6,36
1080	9,43	6,31
1100	8,62	6,05
1125	7,52	5,68
1150	6,35	5,25
1200	3,74	4,19

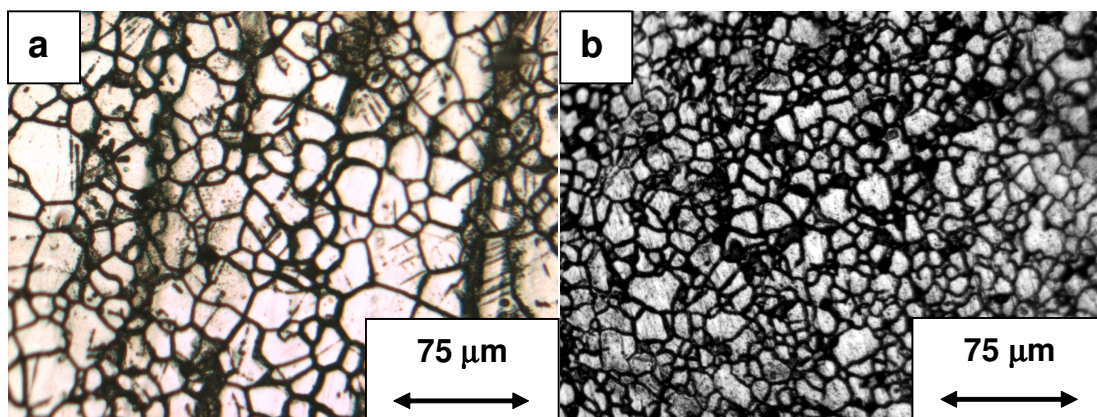


**Figura 4.3** – Comportamento da fração volumétrica de equilíbrio dos precipitados TiC e NbC com a temperatura.

Verifica-se que há uma redução na fração volumétrica com a elevação da temperatura, visto que os precipitados estão coalescendo e/ou dissolvendo.

#### 4.1.3 Crescimento de grão

A distribuição de tamanho de grão das amostras CR apresenta-se relativamente fina e uniforme, como mostra as micrografias na Figura 4.4, com tamanho médio de grão de 18  $\mu\text{m}$  para o aço AISI 321 e de 10  $\mu\text{m}$  para o aço AISI 347.



**Figura 4.4** – Microestruturas de amostras CR de AISI 321 (a) e AISI 347 (b).

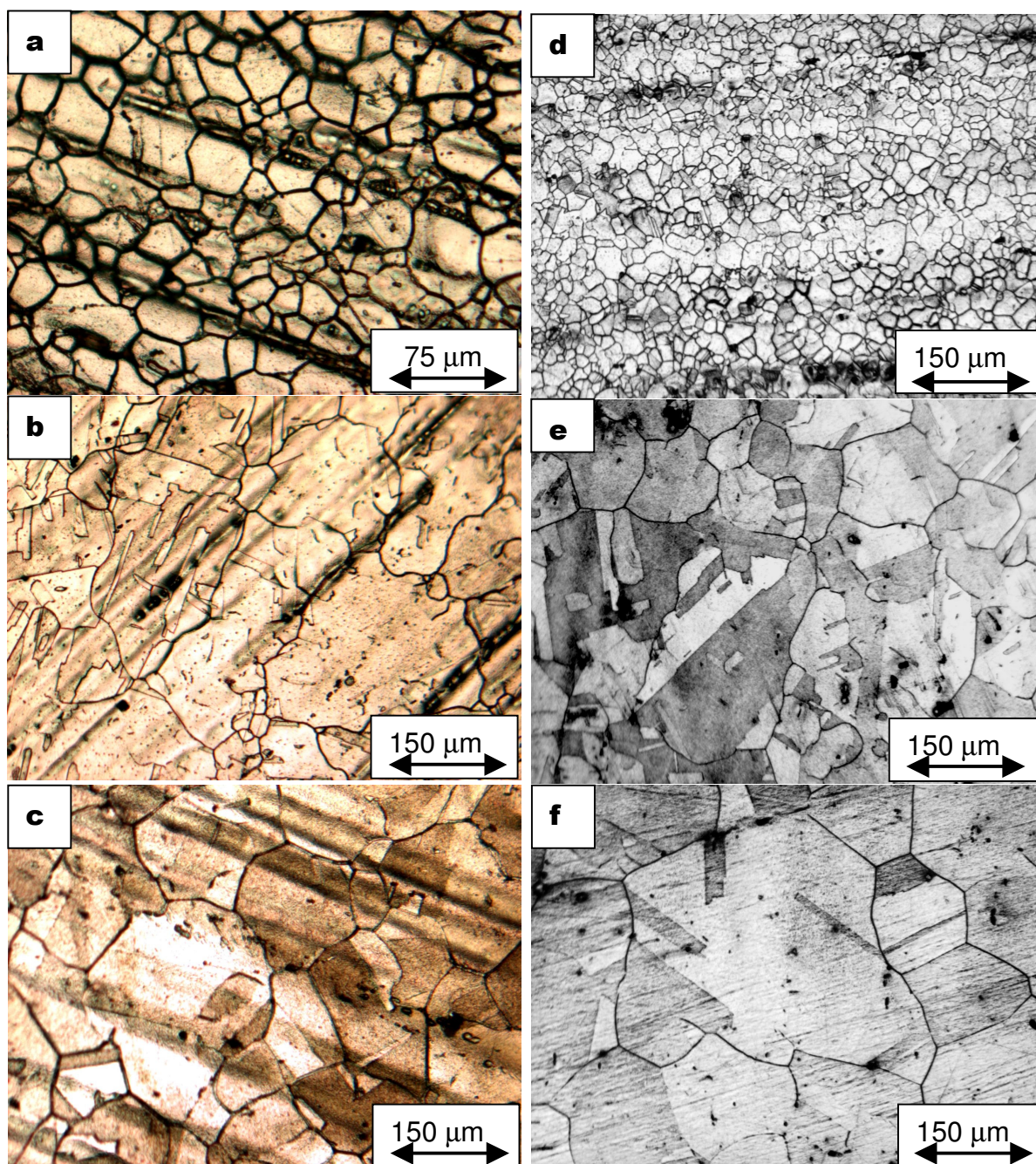
As micrografias das amostras SO para diferentes temperaturas, durante 30 e 80 min, dos aços AISI 321 e AISI 347, revelaram para temperaturas relativamente baixas, aproximadamente menores que 1080 °C, que a distribuição de tamanho de grão permanece relativamente homogênea com o tamanho de grão médio aproximadamente constante, Figuras 4.5a, 4.5d, 4.6a e 4.6d. Isso ocorre porque as partículas de carbonetos de titânio (TiC) para o aço AISI 321 e de carboneto de nióbio (NbC) para o aço AISI 347 ancoram os contornos de grão. Em torno de 1080 °C, devido ao progressivo coalescimento e dissolução dessas partículas, ocorre a liberação de partes dos contornos de grão, promovendo o crescimento anormal de alguns grãos, enquanto a vizinhança permanece ancorada, produzindo uma distribuição de tamanho de grão altamente heterogênea. Tal fenômeno é denominado de recristalização secundária ou crescimento de grão anormal (CGA), Figuras 4.5b, 4.5e, 4.6b e 4.6e. Com o progressivo aumento de temperatura, a distribuição de grão, embora grosseira, torna-se homogênea, com o crescimento de grão parecido com o crescimento de grão normal (CGN), Figuras 4.5c, 4.5f, 4.6c e 4.6f.

#### 4.1.4 Temperatura crítica de crescimento de grão

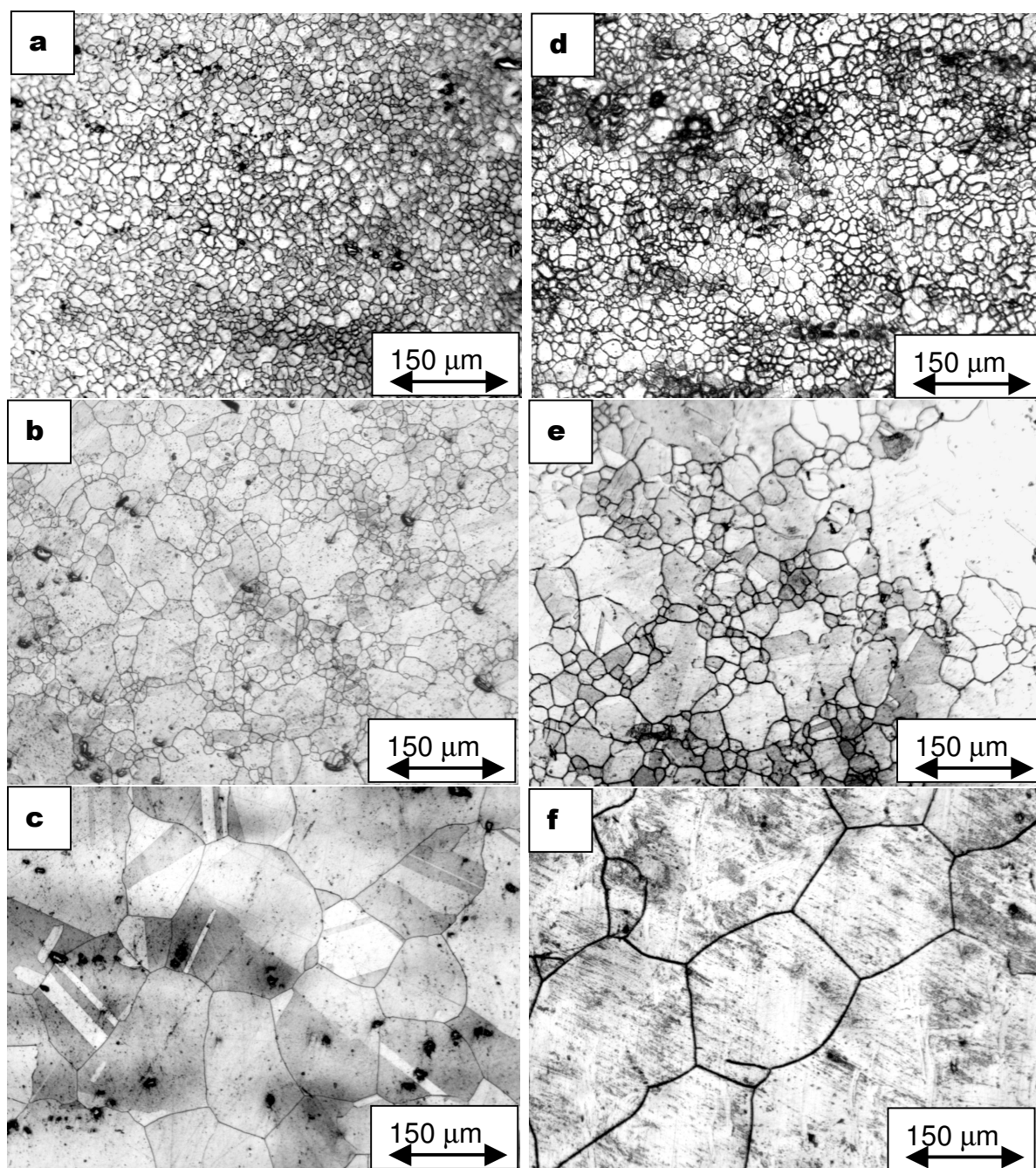
O comportamento do crescimento de grão para os aços em estudo, observado através das micrografias pode ser agora verificado mais claramente através dos gráficos do diâmetro médio de grão versus temperatura de solubilização, ilustrados nas Figuras 4.7 e 4.8 e dos dados apresentados na Tabela 4.3.

De uma maneira geral, observa-se nestes gráficos que as temperaturas críticas de crescimento de grão,  $T_{cg}$ , marcadas pela mudança no comportamento do crescimento de grão, para os aços AISI 321 e AISI 347, se apresentam em um estreito intervalo de temperatura, entre 1055 e 1125 °C. Isto ocorre provavelmente devido ao fato das partículas de TiC e NbC terem solubilidade parecidas na austenita [34].





**Figura 4.5** – Micrografias de amostras do aço AISI 321 solubilizadas para:  
30 min: (a) 1000 °C, (b) 1150 °C, e (c) 1200 °C e,  
80 min: (d) 1000 °C, (e) 1150 °C, e (f) 1200 °C



**Figura 4.6** - Micrografias de amostras do aço AISI 304 solubilizadas para:  
30 min: (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, e (c) 1200 °C e,  
80 min: (d) 1000 °C, (e) 1100 °C, e (f) 1200 °C

**Tabela 4.3** - Diâmetro Médio dos grãos para os materiais em estudo.

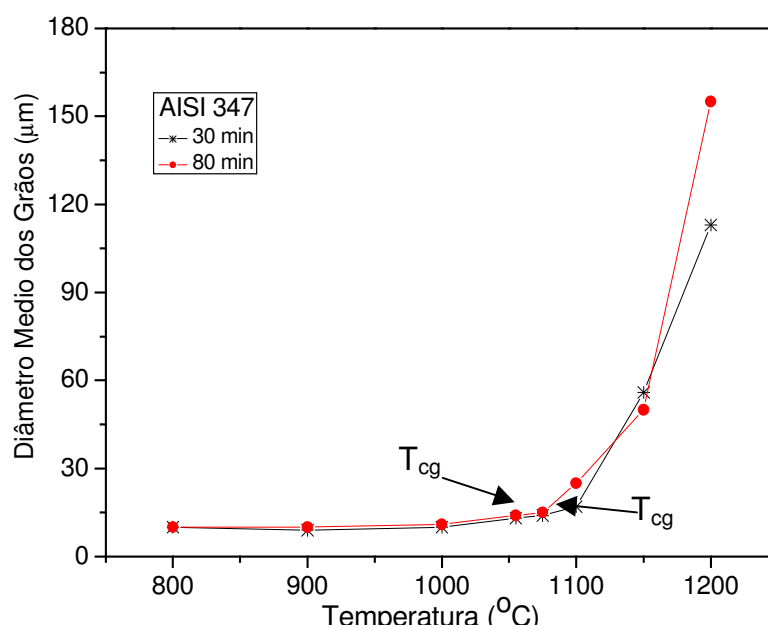
Temperatura (°C)	Tamanho de Grão Médio ( $\mu\text{m}$ )			
	AISI 321		AISI 347	
	30 min	80 min	30 min	80 min
800	18 $\pm$ 2	17 $\pm$ 2	10 $\pm$ 1	10 $\pm$ 1
900	18 $\pm$ 2	18 $\pm$ 2	9 $\pm$ 1	10 $\pm$ 1
1000	19 $\pm$ 2	19 $\pm$ 4	10 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1
1055	-	17 $\pm$ 2	13 $\pm$ 1	14 $\pm$ 3
1075	-	19 $\pm$ 1	14 $\pm$ 2	15 $\pm$ 3
1080	-	21 $\pm$ 2	-	-
1100	19 $\pm$ 2	60 $\pm$ 14	17 $\pm$ 4	25 $\pm$ 5
1125	22 $\pm$ 3	-	-	-
1150	86 $\pm$ 10	92 $\pm$ 14	56 $\pm$ 5	50 $\pm$ 4
1200	129 $\pm$ 9	160 $\pm$ 26	113 $\pm$ 7	155 $\pm$ 19

Os tamanhos de grão médio para o aço AISI 347 apresentam valores menores que os do aço AISI 321.

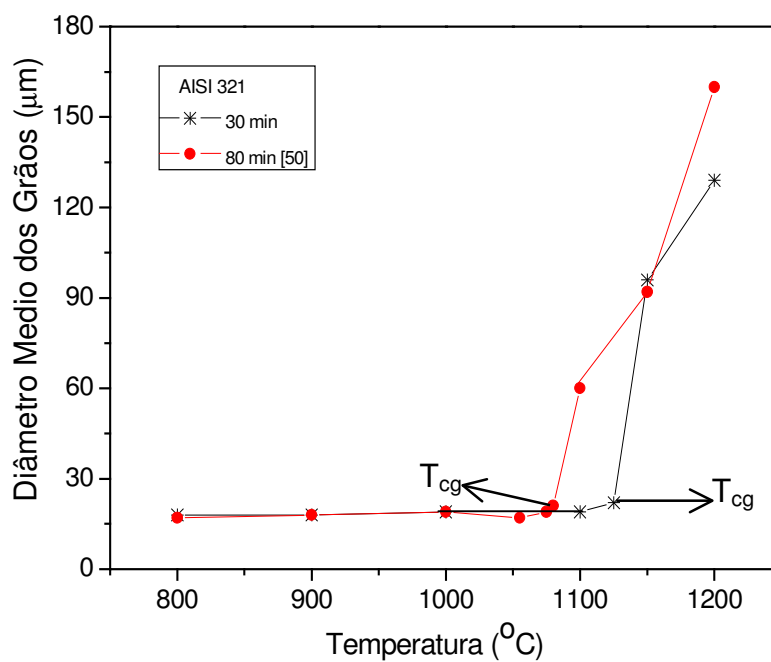
Verifica-se ainda, nas Figuras 4.7 e 4.8, que a  $T_{cg}$  varia com o tempo de solubilização (este efeito é mais explícito para o aço AISI 321), ou seja, aumentando-se o tempo, a  $T_{cg}$  diminuirá, visto que as partículas de precipitados terão mais tempo para coalescer, diminuindo, assim, sua eficiência em ancorar os contornos de grão, de forma que estes escaparão mais facilmente a temperaturas mais baixas.

As  $T_{cg}$  observadas para cada aço em estudo, para as duas diferentes condições de tempo de solubilização, encontram-se na Tabela 4.4. Estas temperaturas são menores que as temperaturas de completa dissolução das partículas de precipitados,  $T_s$ , (veja Tabela 4.4) obtidas das equações de solubilidade descritas a seguir [34], para as partículas de TiC e de NbC, respectivamente.





**Figura 4.7** – Comportamento do crescimento de grão em função da temperatura de solubilização, para o aço AISI 347.



**Figura 4.8** - Comportamento do crescimento de grão em função da temperatura de solubilização, para o aço AISI 321.

**Tabela 4.4** - Temperatura crítica para o crescimento de grão,  $T_{cg}$  e temperatura de dissolução dos precipitados,  $T_s$ .

	AISI 321		AISI 347	
	TiC		NbC	
	30 min	80 min	30 min	80 min
$T_{cg}$ (°C)	1125	1080	1075	1050
$T_s$ (°C)	1234		1334	

De acordo com Cuddy et al. [12], que observou o mesmo resultado para aços microligados com baixo teor de carbono, para iniciar a liberação de contornos de grão é necessário apenas que a força de ancoramento seja reduzida abaixo de um valor crítico, durante o progressivo coalescimento e dissolução dos precipitados.

Após tais observações pode-se sugerir que o crescimento de grão de um aço inoxidável austenítico estabilizado seja constituído de três estágios: (i) Para temperaturas relativamente baixas, os contornos de grão são ancorados pelas partículas de precipitados e o crescimento de grão ocorre muito lentamente (ii) para temperaturas intermediárias, devido ao coalescimento e dissolução das partículas de precipitados, tem-se o crescimento de grão anormal (CGA) e (iii) para temperaturas elevadas, onde todos os grãos são grosseiros, o crescimento de grão assemelha-se ao CGN.

#### 4.1.5 Cálculo do raio crítico das partículas

De acordo com o modelo de Gladman [29,41], o crescimento de grãos anormal na presença de partículas de segunda fase inicia-se quando as partículas coalescem e ultrapassam um certo tamanho crítico, perdendo o efeito de ancorar os contornos de grãos. O raio crítico das partículas de precipitados, dado na Equação 2.34 do Capítulo 2, é:

$$r_c = R_o f_v \left( 1 - \frac{3}{4Z} \right)^{-1}. \quad (4.3)$$

Neste trabalho, embora não tenha sido feito nenhum procedimento experimental para extrair partículas de precipitados dos aços em estudo, é possível estimar o raio crítico médio destas partículas, calculando  $r_c$  na equação acima, para as temperaturas  $T_{cg}$  observadas.

Para resolver a equação acima se utiliza  $Z = 2$  e obtém-se  $f_v$  e  $R_0$  (esta quantidade é tomada como sendo o raio médio de grão obtido experimentalmente para cada  $T_{cg}$ ) das Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente, para  $T = T_{cg}$ . O resultado encontrado é mostrado abaixo na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5** – Raio médio crítico das partículas estimado, para  $T_{cg}$ .

	AISI 321		AISI 347	
	TiC		NbC	
	30 min	80 min	30 min	80 min
$r_c$ (nm)	$13 \pm 4$	$16 \pm 7$	$7 \pm 3$	$7 \pm 4$

De acordo com T. Gladman [52], a partículas de precipitados somente serão efetivas em ancorar os contornos de grão se tiverem diâmetro menor do que  $0,1 \mu\text{m}$  (raio de 50 nm). Burke [53] estudando aços microligados ao Ti, encontrou que o aprisionamento do grão era causado por partículas de TiN com tamanho médio de  $100 \text{ \AA}$  (raio de 5nm). Cabrera et al. [14], observaram que partículas arredondadas de diâmetro em torno de  $330 \text{ \AA}$  (raio de 16,5 nm), faziam parte do conjunto de partículas que ancoravam os contornos de grão dos aços estudados por eles.

De acordo com os relatos da literatura descritos acima, os resultados mostrados na Tabela 4.5 para  $r_c$  estão em excelente acordo, visto que o raio crítico das partículas é da ordem 10 nm.

## 4.2 TRATAMENTO DE SENSITIZAÇÃO

O tratamento térmico de sensitização foi realizado para a temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  para os aços em estudo. As Figuras 4.9 e 4.10 mostram as micrografias das amostras CR e SE, para os aços AISI 321 e AISI 347, respectivamente.

Observa-se na Figura 4.9, que de acordo com a norma ASTM A262, prática A, a microestrutura se apresenta na forma “*step*” para amostras CR e SE por 1 h, passando a “*dual*” para amostras SE por 10 e 50 h, e posteriormente para a forma “*ditch*” para amostras SE por 100 h. Já a Figura 4.10, revela que as condições de tratamento térmico utilizado não foram suficientes para que o aço AISI 347 fosse severamente sensitizado, visto que todas as microestruturas apresentam-se como “*step*”. Este resultado sugere que o nióbio é mais eficiente do que o titânio em evitar a sensitização. Esta observação também foi feita por A. S. Lima et al. [49].

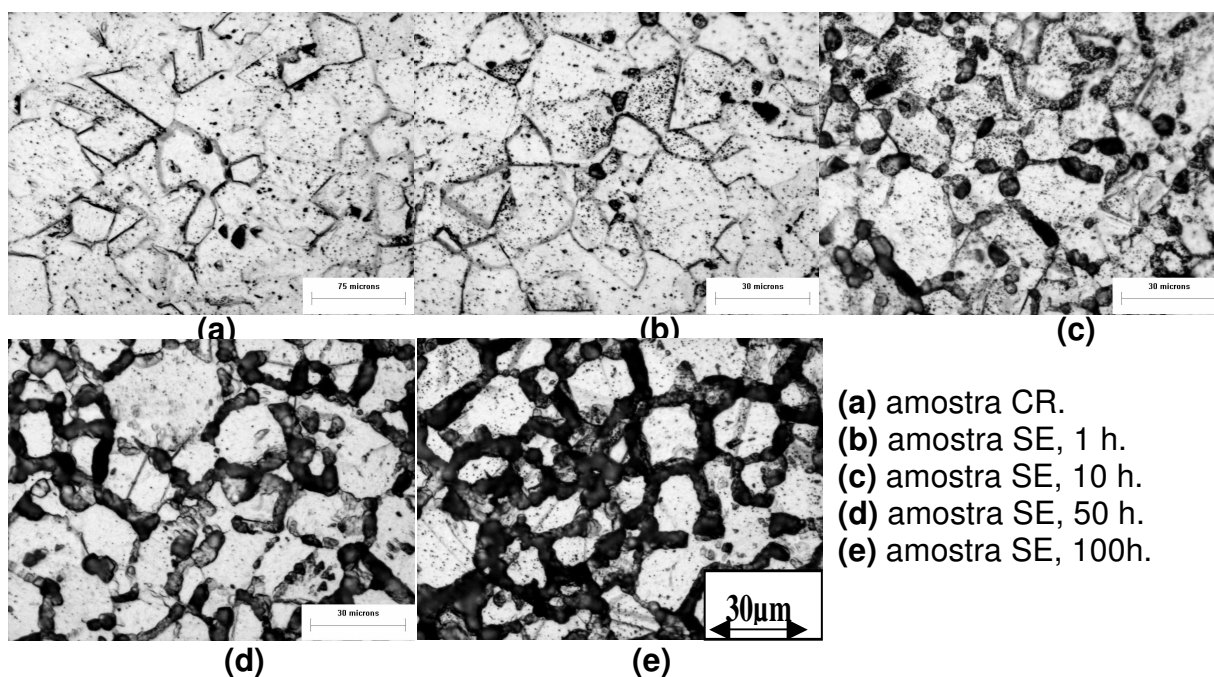
Observa-se ainda na Figura 4.9, que neste intervalo de tempo de sensitização, o aumento do mesmo leva ao aumento do processo de sensitização.

### 4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO E SENSITIZAÇÃO

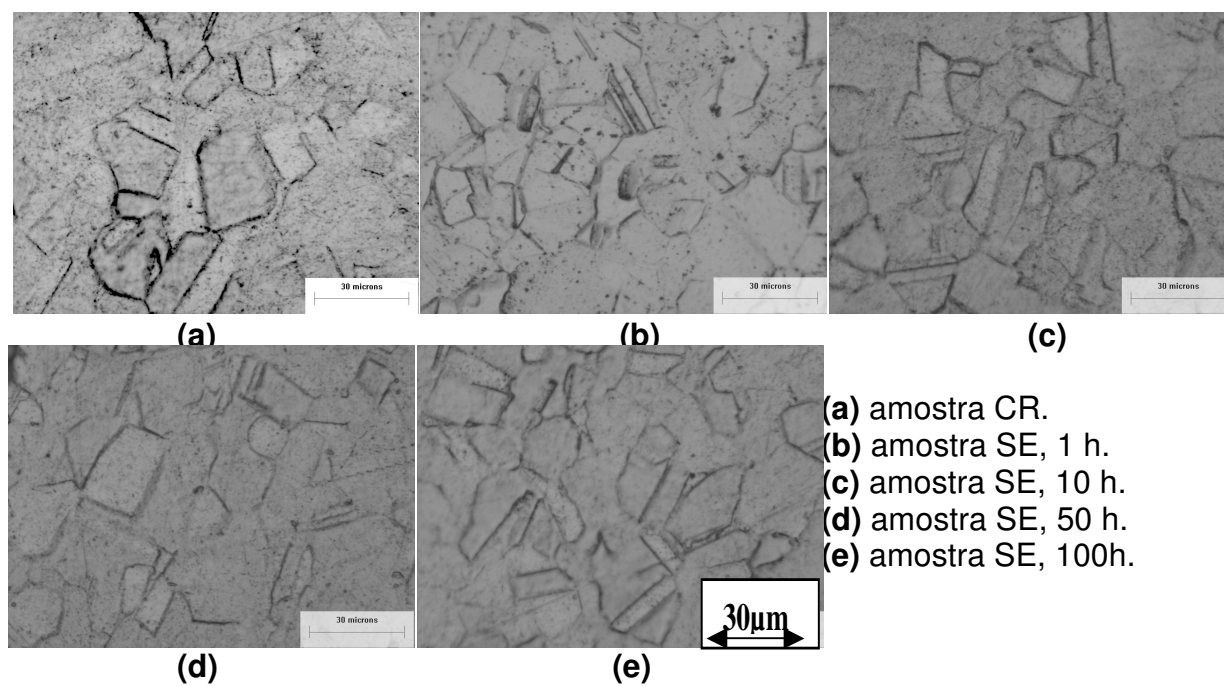
Com o objetivo de encontrar uma forma de reduzir a sensitização do AISI 321 quando submetido a tratamento térmico de sensitização, amostras CR deste material foram tratadas termicamente por diferentes temperaturas no intervalo de 900 a 1200 °C e posteriormente sensitizadas a 600 °C por 100h.

A Figura 4.11 mostra as microestruturas para as amostras do aço AISI 321, que foram solubilizadas para 800, 900 e 1000 °C, por 80 min, e posteriormente sensitizadas a 600 °C por 100 horas. Vê-se que as amostras solubilizadas a 800 e 900 °C e posteriormente sensitizadas apresentam uma estrutura “*step*”, enquanto a amostra que foi solubilizada a 1000 °C e depois sensitizada apresenta a estrutura “*dual*”, ou seja, nessa situação o material apresenta um grau de sensitização ascendente. Os resultados dos ensaios DLEPR confirmam as observações comentadas acima, como pode ser verificado na Tabela 4.6.

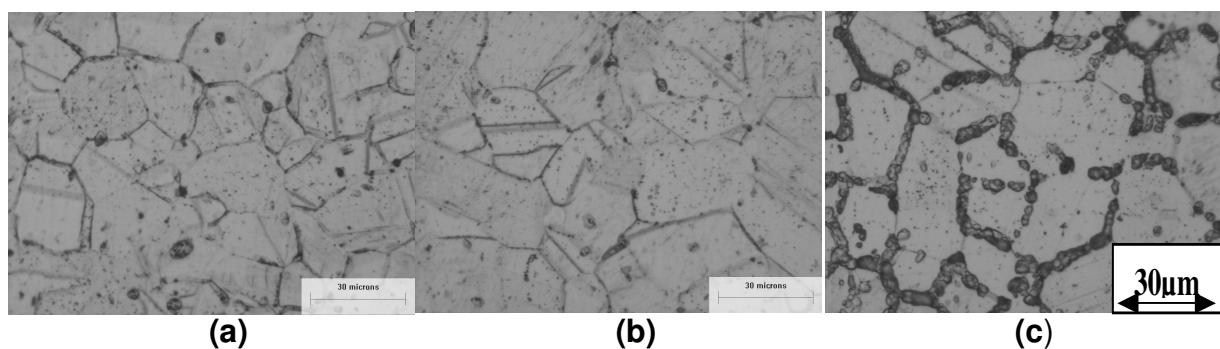
Isto ocorre porque diferente do carboneto de cromo que tem sua cinética de formação favorecida para temperaturas em torno de 600 °C, a formação do carboneto de titânio é favorecida para temperatura em torno de 800 °C [54]. Desta forma, o aço AISI 321, quando colocado na temperatura de 800-900 °C, além de dissolver os carbonetos de cromo que existem, promove a formação de carbonetos de titânio, eliminando todo o carbono em solução. Na seqüência, quando este é submetido ao tratamento de sensitização não existe carbono em solução na matriz para a formação de carbonetos de cromo.



**Figura 4.9** – Micrografias de amostras CR e SE do aço AISI 321.



**Figura 4.10** – Micrografias de amostras CR e SE do aço AISI 347.



**Figura 4.11** - Micrografias para amostras do aço AISI 321 solubilizadas e sensibilizadas. a) solubilizada a 800°C; b) solubilizada a 900°C e c) solubilizada a 1000°C.

**Tabela 4.6** - Intensidade da sensibilização para o aço AISI 321.

Amostras	Temp. do trat. térmico (°C)	$i_r/i_a$
CR	-	0,014
SE (100h)	600	0,628
SO/SE	800/600	0,019
SO/SE	900/600	0,017
SO/SE	1000/600	0,160

Agora, quando o aço é solubilizado a temperaturas acima de 900 °C, além de dissolver os carbonetos de cromo remanescente, dissolvem também os carbonetos de titânio, aumentando significativamente o número de carbono em solução na matriz. Na seqüência, ao ser submetido ao tratamento de sensibilização, ocorre no material a formação de carbonetos de cromo, cuja quantidade deve aumentar com o aumento da temperatura de solubilização, até alcançar a  $T_{cg}$  [11].

## Capítulo 5

### 5. CONCLUSÕES

#### 5.1 QUANTO AO TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO

- i) Verificou-se através do comportamento do crescimento de grão em função da temperatura de solubilização que para temperaturas inferiores a  $T_{cg}$ , devido ao ancoramento dos grãos por partículas de precipitados, o crescimento de grão normal é completamente anulado. Para temperaturas acima da  $T_{cg}$ , devido à dissolução e ao coalescimento das partículas, ocorre o crescimento anormal dos grãos. Em temperaturas ainda maiores, os grãos tornam-se grosseiros e o crescimento de grão assemelha-se ao crescimento de grão normal.
- ii) A  $T_{cg}$  varia com o tempo de austenitização, em face ao aumento do coalescimento das partículas de precipitados, com o aumento do tempo.
- iii) Os valores estimados para o raio crítico das partículas de  $TiC$  e  $NbC$ , da ordem de 10 nm, encontra-se em excelente acordo com os dados da literatura.

#### 5.2 QUANTO AO TRATAMENTO DE SENSITIZAÇÃO

- i) O tratamento térmico de sensitização revelou que o aço AISI 347 apresenta-se mais eficiente para ser utilizado em temperaturas altas do que o AISI 321.

#### 5.3 QUANTO AO TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO/SENSITIZAÇÃO

- i) Os tratamentos térmicos de solução, realizados para prevenir a sensitização do aço AISI 321, feitos para temperaturas de 800 e 900 °C, foram os mais eficientes.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$D$	tamanho médio de grão
$t$	tempo
$k$ e $n$	constantes que dependem do material
$\Delta P$	diferença de pressão
$R_1$ e $R_2$	raios de curvatura
$\gamma$	tensão de superficial (ou energia de contorno de grão por unidade de área)
$R_c$	raio crítico de curvatura do grão
$A$	área de contorno de grão
$A_v$ (ou $E_v$ )	densidade de área (ou energia) de contorno de grão, em uma matriz de grãos tetracaidecaedro
$V$	volume de grão.
$k_1$ e $k_2$	são constantes que dependem da forma dos grãos
$\theta$	ângulo entre a posição de equilíbrio do contorno e a tensão superficial
$f_v$	fração volumétrica das partículas
$f_{anc}$	força de aprisionamento do contorno de grão
$Z$	fator de heterogeneidade dos grãos da matriz
$r$	raio médio final da partícula para um tempo de coalescimento
$r_c$	raio crítico do precipitado
$n_v$	número de partícula por unidade de volume
$n_a$	número de partícula por unidade área
$V_m$	volume molar do tipo de partícula
$D_m$	difusividade do soluto na matriz
$[M]$	concentração do soluto em solução (% de metal $M$ dissolvido na matriz)
$R$	constante universal dos gases
$T$	temperatura absoluta
$E_{oc}$	potencial de corte na direção anódica
$i_a$ e $i_r$	corrente de pico anódica e reversa
$k_s$	constante de equilíbrio da reação
$a_{[M]}$	atividade do elemento microligante dissolvido



$a_{[X]}$	atividade do elemento intersticial dissolvido
$a_{[MX]}$	atividade da fase constituída (composto)
$Q$	calor de dissolução (energia de ativação)
$M_T$	% total de metal $M$ na liga
$\langle M_{MX} \rangle$	% de metal $M$ presente no $MX$ (precipitado)
$X_T$	% total do elemento intersticial $X$ na liga
$[X]$	% do elemento intersticial $MX$ dissolvido na matriz
$\langle X_{MX} \rangle$	% do elemento intersticial $X$ presente no $MX$
$A_M$	massa atômica relativa de $M$ ( Titânio e Nióbio )

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. E. Reed-Hill. Princípios de metalurgia física. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Dois, (1992).
- [2] J. G. Byrne. Recovery, recrystallization and grain growth. New York, NY: The Macmillan Company, (1965), p. 93-106.
- [3] P. Cottrell, P. R. Mould. Recrystallization and grain growth in metals. London, Surrey University Press, (1976), p. 266.
- [4] A. F. Padilha, F. Jr. Siliciano. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. 2. ed. São Paulo, SP: ABM, (1996).
- [5] J. D. Verhoeven. Fundamentals of physical metallurgy. New York, NY: John Wiley & Sons, (1975).
- [6] C.J. Simpson; K. T. Aust, W. C. Winegard. Metall. Trans., v. 2, p. 987, (1971).
- [7] G. Riontino; C. Antonione; L. Battezzati.; F. Marino; M. C. Tabasso,. J. Mater. Sci., v. 14, p. 86, (1979).
- [8] S. B. Lee; N. M. Hwang.; D. Y. Yoon.; M. F. HENRY. Metall. Mater. Trans., v. 31A, p. 985, (2000).
- [9] S. B. Lee.; D. Y. Yoon; M. F. Henry. Acta Mater., v. 48, p. 3071, (2000).
- [10] J. S. Choi. and D. Y. Yoon. The Temperature Dependence of Abnormal Grain Growth and Grain Boundary Faceting in 316L Stainless Steel. ISIJ Int., v. 41, p. 478, (2001).
- [11] R. C. Sousa; J. C. Cardoso Filho.; A. A. Tanaka.; A. C. S Oliveira.; W. E. I FERREIRA. J. Mater. Sci., v. 41, p. 2381, (2006).
- [12] L. J. Cuddy; C. Raley. Metall. Trans. v.14A, p. 1989, (1983).
- [13] P. R. Rios; G. S. Fonseca. Scripta Materialia, v. 50, p. 71, (2004).
- [14] J. M. Cabrera; A. AL Omar; J. M. Prado. J. Mater. Sci. v. 31, p. 1303, (1996).
- [15] P. A Manohar, D. P. Dunne; T. Chandra; C. R. Killmore. ISIJ Int. v. 36, n. 2, p. 194, (1996).
- [16] P. R. Rios; G. S. Fonseca, Scripta Materialia, v. 50, p. 1373, (2004).
- [17] J. B. Koo; D. Y. Yoon, D. Y. Metall. Mater. Trans. A, v. 32, p. 469, (2001).

- [18] T. Gladman. The physical metallurgy of microalloyed steels. Cambridge, The Institute of Materials, (1997), p. 166.
- [19] M. Hillert, Acta. Met., v.13, p. 227, (1965).
- [20] T. Gladman. Proc. Royal Soc. v. 294A, p. 298, (1966).
- [21] J. B. Rutherford; R. H. Aborn; E. C. Bain. Metals and Alloys, v. 8, p. 345, (1937).
- [22] C. Zener. Trans. AIME, v. 175, p. 15, (1949).
- [23] P. R. Mei. Efeitos da adição de nióbio na estrutura e propriedades dos aços com médio e alto teor de carbono. Vol. I, 1983. 446 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, (1983).
- [24] P. Hellman.; M. Hillert. Scand. J. of Met., v. 4, p. 211, (1975).
- [25] P. R. Rios,. Acta. Metall. v. 35, p. 2805, (1987).
- [26]. W. M. Williams, C. S. Smith. Trans. A.S.M., v. 45, p. 533, (1953).
- [27] J. M. Lifshitz, V. V. Slyozov. J. Phys. Chem. Solids, v. 19, p. 35, (1961)
- [28] C. Z. Wagner,. Elektrochem, v. 65, p. 581, (1961).
- [29] T. Gladman. Grain refinement in multiple microalloyed steels, Warrendale, PA: Proc. HSLA Steels (Beijing) TMS-AIME, (1992), p. 3.
- [30] F. B. Pickering. Titanium nitride technology, Krakow, Proc. Microalloyed vanadium steels, Asso. Polish Met. Eng., (1990), p. 79.
- [31] A. L. Silva. P. R. MEI. Aços e ligas especiais, 2. ed. Sumaré, SP: Eletrometal S.A., (1988).
- [32] C. T. P. Tebecherani. Aços inoxidáveis, p. 27, [ciropiza@osite.com.br](mailto:ciropiza@osite.com.br).
- [33] R. W. K. Honeycombe. Aços: microestrutura e propriedade. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenvian, (1982).
- [34] A. F. Padilha, L. C. Guedes. AÇOS INOXIDAVÉIS AUSTENITICOS - Microestrutura e Propriedades, 1. ed. Paraná, PR: Hermus, (2004).
- [35] P. Marshall. Austenitic stainless steels - Microstructure and Mechanical Properties. New York, USA: Elsevier applied Science Publishers LTD, (1984).
- [36] American Society for Metals – metals handbook metallography and microstructures. EUA, 9. ed., ASM, v. 9, p. 6, (1985).

- [37] J. Emlen, L. M. Matthews. The precipitation kinetics of intermetallic phases in duplex stainless steel and their influence on mechanical properties. China, Proc. Of International Conference on Stainless Steels, ISIJ, (1991), p. 730-737.
- [38] T. Ogawa, T. Koseki. Welding of duplex stainless steels for oil and gas industry application, Welding International, v. 3, n. 5, p. 405-411, (1989).
- [39] P. F. Silva,. Introdução a corrosão e proteção das superfícies metálicas. Belo Horizonte, MG: Imprensa Universitária, (1981).
- [40] E. C. Bain, H. W. Paxton. Alloying elements in steels, ASM, p.119, (1947).
- [41] T. Gladman; F. B. Pickering. J.I.S.I., Jun, p.653, (1967).
- [42] J. Mizera et al. Description of the kinetics of normal and abnormal grain growth in austenitic stainless steel. Materials Science and Engineering, v. A104, p. 157-162, (1988).
- [43] J. S. Choi. D.Y. yoon,. The Temperature dependence of abnormal grain growth and grain boundary faceting in 316L stainless steel. ISIJ International, Japan, v. 41 n. 5, p. 478-483, (2001).
- [44] S. H. Lee, et al. The dependence of abnormal grain growth on initial grain size in 316L stainless steel. Z. Metallkd., v. 92,n. 7 p. 655-662, (2001).
- [45] J. C. Dutra, A. F. Padilha. Interaction between second-phase particle dissolution and abnormal grain growth in na austenitic stainless steel. Materials Research, Brasil, v. 5. n. 3, p. 379-384, (2002).
- [46] I. Andersen; O. Grong. Analitical modelling of grain growth in metals and alloys in the presence of growing and dissolving precipitates - I normal grain growth. Acta Metall. Mater. v. 43. n. 7, p. 2673-2688, (1995).
- [47] I. Andersen, O. Grong, N. RYUM. Analytical modelling of grain growth in metals and alloys in the presence of growing and dissolving precipitates – II Abnormal Grain Growth, Acta Metall. Mater. v. 43. n. 7, p. 2689-2700, (1995).
- [48] J. G. Marcelo. et al. Microstructral and electrochiminal characterization of the low temperature sensization of AISI 321 stainless steel tube used in pretroleum refining plants. Journal of Materials Science, v. 38, p. 1007-1011, (2003).
- [49] S. Adriano. et al. Sensitization evaluation of the austenitic stainless steel AISI 304L, 316L, 321 and 347. Journal of Materials Science, v. 38, p. 1007-1011, (2003).
- [50] Annual Book of ASTM Standarts, Designation A-262-93-practice A, 1994 p. 44.
- [51] M. Akashi, T. Kawarnoto, F. Umemura And B. Gijutsu, Corros. Engr., **29** (1980) 163.

- [52] T. Gladman, Inclusions, Institute of Metallurgists Monografia 3, F. B. Pickering, Londres, p. 172, (1979).
- [53] M. G. Burke, U. S. Steel Research Lab., Monroeville, PA, dados não publicados, 1982.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)