



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA SOLUBILIZAÇÃO NA RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO DE TUBOS COM COSTURA DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304

Autor: Rodolfo Rossini Peticarrari

Orientador: Profa. Dra. Luralice de Campos F. Canale

SÃO CARLOS - SP  
2018



Rodolfo Rossini Peticarrari

Estudo da influência da solubilização na resistência à corrosão de tubos de aço  
inoxidável AISI 304

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Profa. Dra. Luralice de Campos  
F. Canale

São Carlos – SP

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da  
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).




R695e      Rossini Perticarrari, Rodolfo  
              Estudo da influência da solubilização na  
resistência à corrosão de tubos de aço inoxidável AISI  
304 / Rodolfo Rossini Perticarrari; orientadora  
Lauralice de Campos Franceschini Canale. São Carlos,  
2018.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e  
Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo, 2018.

1. Tubos costurados. 2. Aço inoxidável austenítico.  
3. Solubilização. I. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

<b>Candidato:</b> Rodolfo Rossini Perticarrari
<b>Título do TCC:</b> Estudo da influência da solubilização na resistência à corrosão de tubos com costura de aço inoxidável AISI 304
<b>Data de defesa:</b> 14/06/2018

Comissão Julgadora	Resultado
Professora Titular Luralice de Campos Franceschini Canale (orientador) 	APROVADO
Instituição: EESC - SMM	
Professor Doutor Haroldo Cavalcanti Pinto 	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	
Pesquisador Luigi Leonardo Mazzucco Albano 	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	

Presidente da Banca: **Profa. Titular Luralice de Campos Franceschini Canale**



(assinatura)



## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais e irmãos que, com muito carinho e humor, me guiaram e  
acompanharam até esta etapa de minha vida.*





## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Márcio e Simone, e meus irmãos Karina e Leonardo, pelo imenso suporte e incentivo ao longo de toda jornada como estudante.

À minha orientadora Profa. Dra. Lauralice de Campos F. Canale, pela paciência, confiança e críticas construtivas pertinentes ao longo do trabalho. Meu sincero obrigado.

À Universidade de São Paulo, minha eterna gratidão pelo aprendizado proporcionado.

À empresa Welding Ltda., pelo apoio e disponibilização de tempo e equipamento para o estudo, e para os técnicos e engenheiros os quais colaboraram com conhecimento e experiências.

À minha república, pelas incontáveis experiências sociais proporcionadas as quais compõem o que hoje sou.



## **RESUMO**

**PERTICARRARI, R.R. Estudo da influência da solubilização na resistência à corrosão de tubos com costura de aço inoxidável AISI 304.** 2018. Monografia – Escola de Engenharia de São Carlos -Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Este trabalho consistiu na identificação de falhas associadas à costura realizada em tubos de evaporadores de aços inoxidáveis austeníticos por solda autógena e a proposição de uma solução associada a este problema. Na análise das falhas foi empregada a técnica convencional por meio de análises visuais e metalúrgicas, demonstrando claramente que o ataque corrosivo localizado na costura se dava em função da presença excessiva de ferrita delta. A solução proposta foi a recomendação de um processo de solubilização mais cuidadoso após a soldagem. Realizados os experimentos concluiu-se que, apesar da norma ASTM A 249/ A 249M, que regulamenta a aprovação desses tubos, não requerer a obrigatoriedade de ensaios de corrosão, eles são fundamentais e deveriam passar a serem exigidos. Esses ensaios acusam possíveis deficiências do tratamento térmico após a solda autógena e os consequentes efeitos deletérios na resistência à corrosão.

**Palavras-chave:** Tubos costurados, aço inoxidável austenítico, solubilização, resistência à corrosão.



## ABSTRACT

**PERTICARRARI, R.R. Estudo da influência da solubilização na resistência à corrosão de tubos com costura de aço inoxidável AISI 304.** 2018. Monography – School of Engineering of São Carlos – University of São Paulo, São Carlos, 2018.

This work consisted in the identification of failures associated with the seam made in austenitic stainless-steel condenser tubes by autogenous welding and the proposition of a solution associated to this problem. In the failure analysis, the conventional technique was used by means of visual and metallurgical analysis, demonstrating clearly that the corrosive attack located in the seam occurred due to the excessive presence of delta ferrite. The proposed solution was the recommendation of a more thorough solubilization process after welding. The experiments concluded that despite the fact that the ASTM A 249 / A 249M, which regulates the approval of these pipes, does not require the obligatory corrosion tests, they are fundamental and should be required. These tests accuse potential deficiencies of heat treatment after autogenous welding and the consequent deleterious effects on corrosion resistance.

**Keywords:** Seamed tubes, austenitic stainless-steel, solubilization, corrosion resistance.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem representativa da microestrutura de aços inoxidáveis austeníticos com a presença de maclas de recozimento. <b>Ataque:</b> Água régia. ....	4
Figura 2 – Imagem representativa da microestrutura de aços inoxidáveis ferríticos. O marcador preto de escala possui 100 µm em comprimento. <b>Ataque:</b> Solução aquosa com 60% HNO <sub>3</sub> , voltagem de 1,5 V, 2 minutos. ....	5
Figura 3 – Imagem representativa mostrando contornos de grãos austeníticos pré-existente e a matriz martensítica com aumento de 1000X. <b>Ataque:</b> Vilella.....	6
Figura 4– Diagrama de Schaeffler. O retângulo vermelho representa as fases e suas proporções que podem ser formadas nos aços AISI 304. ....	7
Figura 5– Esquematização do pite de corrosão. ....	13
Figura 6 – Tubos tais como recebidos para análise laboratorial. ....	15
Figura 7 – Tubos selecionados para os ensaios e análises. O tubo acima foi denominado como amostra A e o inferior como amostra B. ....	15
Figura 8 – Imagem representativa mostrando como foram efetivados os cortes. ....	17
Figura 9 – Forno utilizado para o tratamento térmico de solubilização. ....	18
Figura 10 – a) Equipamento utilizado na realização do <i>weld decay test</i> e b) imagem representativa dos corpos de prova antes do ensaio. ....	20
Figura 11 – Segmento mais afetados da amostra A. ....	21
Figura 12 – Segmento mais afetados da amostra B.....	22
Figura 13 – Tubos inteiros após primeiro ensaio. As elipses indicam as perfurações. ....	23

Figura 14– Superfície interna das amostras A e B após ensaio por líquidos penetrantes. ....	23
Figura 15 – Amostras A e B após ensaio por líquidos penetrantes. As elipses vermelhas destacam os pites que perfuraram a solda revelados no ensaio. ....	23
Figura 16 a) e b) – Imagem dos pites vistos pela superfície externa anteriormente à limpeza. ....	25
Figura 17 a) e b) – Imagem dos pites vista pela superfície interna posterior à limpeza e corte do a) tubo A e b) tubo B. ....	25
Figura 18 a) e b) – a) Imagem da solda da amostra A e b) imagem da solda da amostra B. Ataque: água régia. ....	26
Figura 19 – Imagem representativa da microestrutura encontrada no material-base das amostras A e B. <b>Ataque:</b> água régia. ....	26
Figura 20 – Imagem demonstrando o ataque corrosivo preferencial nas adjacências da ferritas- delta. A seta representa o avanço da corrosão. <b>Ataque:</b> água régia. ....	27
Figura 21 – Imagem representativa da deterioração encontrada na região da costura. <b>Ataque:</b> água régia. ....	27
Figura 22 - Micrografias da costura do tubo: <b>a)</b> Região de costura do tubo com aumento de 50x; <b>b)</b> Região de transição solda/material-base mostrando a presença de microestrutura da região da costura, típica de material sem tratamento térmico adequado de solubilização. <b>Ataque:</b> Água régia. ....	29
Figura 23 - Micrografias da costura do tubo: <b>a)</b> Região de costura do tubo com aumento de 50x; <b>b)</b> Região de transição solda/material-base, mostrando a presença de microestrutura da região da costura típica de material com tratamento térmico de solubilização insuficiente. <b>Ataque:</b> Água régia. ....	30
Figura 24 - Micrografias da costura do tubo: <b>a)</b> Região de costura do tubo com aumento de 50x; <b>b)</b> Região de transição solda/material-base, mostrando a presença de microestrutura da região da costura típica de material com tratamento térmico de solubilização satisfatória. <b>Ataque:</b> Água régia. ....	31
Figura 25 - Micrografias da costura do tubo: <b>(a)</b> Região de costura do tubo com aumento de 50x; <b>(b)</b> Região de transição solda/material-base, mostrando a presença de microestrutura da região da costura típica de material com tratamento térmico de solubilização satisfatória. <b>Ataque:</b> Água régia. ....	32



Figura 26 - Micrografias da costura do tubo: **(a)** Região de costura do tubo com aumento de 50x; **(b)** Região de transição solda/material base, mostrando a presença de microestrutura da região da costura típica de material com tratamento térmico de solubilização satisfatória. **Ataque:** Água régia..... 33

Figura 27 - Micrografias da costura do tubo: **a)** Região de costura do tubo com aumento de 50x; **b)** Região de transição solda/material-base, mostrando a presença de microestrutura da região da costura típica de material com tratamento térmico de solubilização satisfatória. **Ataque:** Água régia..... 34

Figura 28 – Corpos de prova após *weld decay test*. Sendo a) 0 minutos; b) 2 minutos; c) 5 minutos; d) 10 minutos; e) 15 minutos e c) 20 minutos de solubilização. .... 35

Figura 29 – Gráfico da relação entre a razão R e o tempo de solubilização. .... 36



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química especificada para o aço inoxidável AISI 304.....	8
Tabela 2 – Resultado das análises químicas.....	24
Tabela 3 – Resultado das medições de espessura e razão. ....	29
Tabela 4 – Resultado das medições de espessura e razão. ....	30
Tabela 5 – Resultado das medições de espessura e razão. ....	31
Tabela 6 – Resultado das medições de espessura e razão. ....	32
Tabela 7 – Resultado das medições de espessura e razão. ....	33
Tabela 8 – Resultado das medições de espessura e razão. ....	34
Tabela 9 – Resultado das medições de dureza para os diferentes tempos de solubilização.....	36



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AISI	–	American Iron and Steel Institute
ASTM	–	American Society for Testing and Materials
ASM	–	American Society for Materials
MGB	–	Migrated Grain boundary
AF	–	Solidificação começando por austenita e surgimento posterior da ferrita
FA	–	Solidificação começando por ferrita e surgimento posterior da austenita
F	–	Solidificação como o aparecimento de ferrita apenas
CP	–	Corpo de prova



## SUMÁRIO

1.	Introdução .....	1
1.1	Contextualização .....	1
2.	Objetivos .....	3
3.	Revisão Bibliográfica .....	3
3.1	Aços inoxidáveis .....	3
3.2	Elementos de liga .....	7
3.3	Soldagem autógena.....	9
3.4	Solidificação.....	10
3.5	Solubilização.....	11
3.6	Corrosão .....	11
4.	Materiais e Métodos .....	15
4.1	Materiais .....	15
4.2	Métodos .....	16
4.2.1	Análise visual .....	16
4.2.1.1	Ensaio por líquidos penetrantes.....	16
4.2.2	Análise metalúrgica .....	17
4.2.2.1	Análise química .....	17
4.2.2.2	Análise macrográfica .....	17
4.2.2.3	Análise metalográfica .....	17
4.2.2.4	Ensaio de dureza .....	18
4.2.2.5	Tratamento térmico para solubilização .....	18
4.2.2.6	<i>Weld Decay Test</i> .....	19
5.	Resultados e Discussões.....	21
5.1	Análise Visual.....	21
5.1.1	Ensaio por líquidos penetrantes.....	22
5.2	Análise Metalúrgica.....	24
5.2.1	Análise química .....	24
5.2.2	Análise macrográfica .....	24
5.2.3	Análise metalográfica .....	26
5.2.4	Estudo de solubilização .....	28
6.	Conclusões.....	39
7.	Referências Bibliográficas .....	41





## 1. Introdução

### 1.1 Contextualização

Em seu estágio no laboratório de ensaios e análises de materiais da empresa Welding Ltda., o autor percebeu a grande frequência na qual tubos de evaporadores de aço inoxidável AISI 304, costurados por solda autógena, chegavam para análises de falhas. Notava-se que quase todos os tubos possuíam em comum perfurações e frestas de corrosão alinhadas no cordão de solda após curto período de operação, mesmo tendo estes tubos previamente atendido os requisitos de sua norma de fabricação ASTM A 249/ A 249M [1]. Como tal norma apenas prevê o teste de corrosão *Weld Decay Test* (teste de decaimento da solda, tradução livre) como um requisito suplementar, ou seja, quando solicitado pelo comprador, esse ensaio normalmente não é realizado. Sendo assim, tubos com resistência à corrosão possivelmente comprometida, porém com propriedades mecânicas aceitáveis, são aprovados e utilizados vastamente em trocadores de calor na indústria sucroalcooleira.

Os tubos aqui avaliados foram empregados em evaporadores, que são trocadores de calor com a função principal de evaporar o solvente a fim de obter um concentrado do produto desejado, o soluto, ou seja, concentrar o caldo de cana tratado. É sabido que componentes da cana-de-açúcar, como folhas e ponteira, quando secas possuem uma quantidade reduzida de voláteis, como o cloro [2]. Porém, com a proibição de queimadas antes da colheita, as indústrias, obrigadas a processar a cana-de-açúcar em um estado mais verde, passaram a ter problemas com corrosão localizada até então não tão expressivos, mas que se tornaram mais expressivos devido à presença de cloretos provenientes dos componentes verdes da cana-de-açúcar que agora chega ao processo de moagem.

O problema aqui tratado também é recorrentemente observado em trocadores de calor com a função de condensar o vapor utilizado em turbinas de geração de energia. Com a grande demanda de água no processo, é natural que seja um sistema fechado para evitar desperdícios, mas, mesmo existindo sistemas eficientes de tratamento de água, é normal se deparar com problemas de corrosão devido a falhas no tratamento que permitem resíduos, que por sua vez provocam incrustações com consequente corrosão. Quando se tem ambientes agressivos quanto à corrosão, normalmente busca-se utilizar o aço AISI 316 nestes trocadores de calor pela sua maior resistência a corrosão localizada, conferida pela presença do molibdênio, mas, mesmo assim, os aços da família AISI 304 também são amplamente utilizados pelo custo/benefício que proporcionam.

Este estudo avaliou a importância do tratamento térmico a ser feito durante a fabricação destes tubos, o qual deve ser realizado de forma adequada durante o processo de soldagem (costura) do mesmo, a fim de solubilizar o excedente de fases indesejáveis geradas a partir do calor imposto pelo procedimento de soldagem, além de argumentar os motivos pelos quais o excesso destas fases possa estar afetando a resistência à corrosão da costura dos tubos.

## **2. Objetivos**

O estudo teve como objetivo, em um primeiro momento, investigar as causas para a falha dos tubos costurados e, em seguida, propor um estudo de solubilização para demonstrar seu efeito sobre a resistência à corrosão.

## **3. Revisão Bibliográfica**

### **3.1 Aços inoxidáveis**

Durante o século 19, diversos cientistas descobriram a excelente resistência à corrosão de aços inoxidáveis, mas não foi até o início do século 20 que os primeiros aços inoxidáveis foram patenteados e produzidos em maior escala. Após a constatação de que aços com teor de cromo acima de 12% em peso não sofriam corrosão por oxigênio em condições normais, empresas, centros de pesquisas e universidades dispararam em estudar e desenvolver essa nova classe de ligas desde então [3].

Atualmente está disponível um conhecimento abrangente sobre os aços inoxidáveis. Desta classe de aços se subdividem 3 categorias principais: Aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e martensítico, sendo que os nomes indicam a(s) fase(s) encontrada(s) na matriz em temperatura ambiente. Os aços inoxidáveis que possuem mais de uma fase em proporções parecidas, são chamados de duplex [3].

Os austeníticos representam 65 a 70% de toda produção mundial de aços inoxidáveis [4], são compostos pela fase austenita (gama), com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), podendo estar na forma estável ou metaestável dependendo da composição, a qual, devido aos efeitos de elementos de liga gamagênicos (principalmente o níquel), é capaz de permanecer estável mesmo em temperaturas abaixo das quais se esperaria encontrá-la. Estruturas cristalinas CFC (Figura 1) tendem a formar maclas de recozimento provenientes do tratamento térmico, após sua produção, e são facilmente observadas em metalografias de metais com essa estrutura cristalina, devido às diferentes orientações cristalográficas das maclas. As maclas de recozimento possuem ainda contornos de baixa energia comparada com maclas de deformação encontradas em estruturas cristalinas CCC e HC e com contornos de grão [5]. Uma consequência direta da estrutura CFC é a perda da propriedade ferromagnética da liga, ausência de uma transição dútil-frágil devido a uma densidade de empacotamento atômico mais eficiente [6], além do aumento expressivo do preço devido ao níquel, elemento de liga presente em grande quantidade. Existem, também, algumas variações dessas ligas

representadas pelo sufixo L (*low carbon*) e H (*high carbon*), no primeiro é reduzida a quantidade de carbono para evitar a precipitação de carbonetos e reduzir problemas com sensitização. Já o segundo representa a situação inversa, serviços onde corrosão não é um grande problema, aumenta-se a quantidade de carbono visando elevar propriedades mecânicas do aço [7].

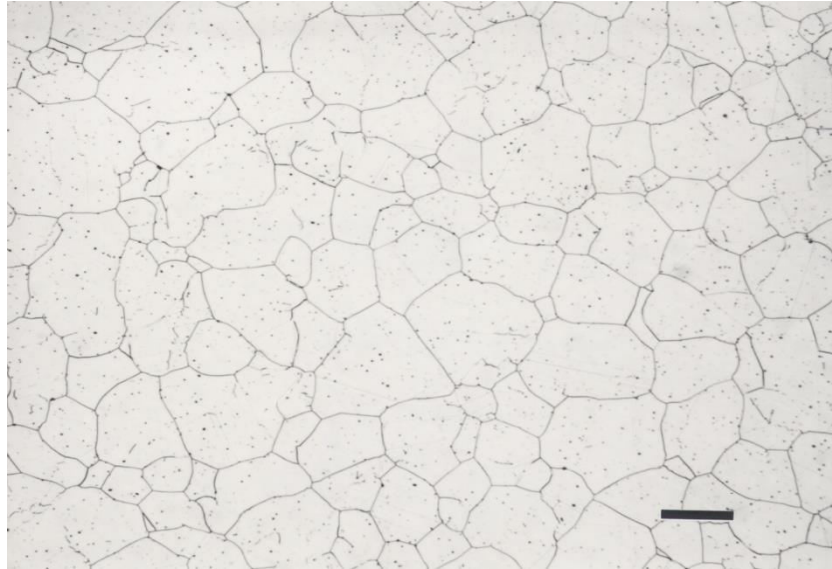
Figura 1 - Imagem representativa da microestrutura de aços inoxidáveis austeníticos com a presença de maclas de recozimento. **Ataque:** Água régia.



Fonte: Cortesia de Welding Ltda.

Os aços inoxidáveis ferríticos, como a própria denominação sugere, possui matriz composta de fase ferrítica alfa com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) (Figura 2). Esta é passível de maior encruamento devido aos diversos sistemas de escorregamento com menor empacotamento atômico de baixa energia [5], apresenta propriedade ferromagnética e com transição dúctil-frágil.

Figura 2 – Imagem representativa da microestrutura de aços inoxidáveis ferríticos. O marcador preto de escala possui 100  $\mu\text{m}$  em comprimento. **Ataque:** Solução aquosa com 60%  $\text{HNO}_3$ , voltagem de 1,5 V, 2 minutos.



Fonte: Cortesia de George F. Vander Voort.

Já o aço inoxidável martensítico é composto por uma microestrutura martensítica após tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. A estrutura cristalina da martensita, apresentada na Figura 3, é tetragonal de corpo centrada (TCC), porém, ao ser submetida ao revenimento, o carbono presente na matriz precipita na forma de partículas de cementita extremamente pequenas, diminuindo a tetragonalidade da martensita, ou seja, a martensita revenida é composta de uma matriz de ferrita alfa com partículas de cementita uniformemente dispersas [8]. São normalmente utilizadas em serviços os quais requerem maior resistência ao desgaste e propriedades mecânicas mais expressivas. Há, ainda, os aços inoxidáveis duplex que possuem uma microestrutura mista de austenita e ferrita, em torno de 50% de cada.

Figura 3 – Imagem representativa mostrando contornos de grãos austeníticos pré-existente e a matriz martensítica com aumento de 1000X. **Ataque:** Vilella.



Fonte: Cortesia de George F. Vander Voort.

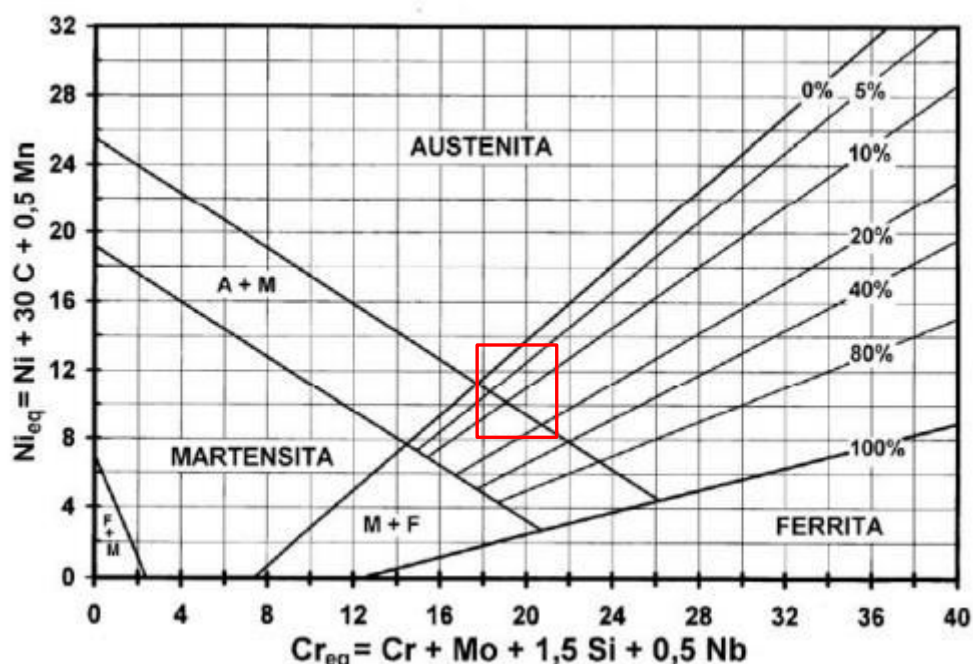
A formação de microestrutura em um aço inoxidável depende de sua composição química. Como citado acima, a austenita é obtida através da adição de elementos de liga gamagênicos, quantitativamente representados pela taxa de níquel equivalente ( $Ni_{eq}$ ), ao passo que a estabilização da ferrita se dá por elementos alfa gênicos, quantitativamente representados pela taxa de cromo equivalente ( $Cr_{eq}$ ). A determinação da microestrutura final dependerá da relação entre esses dois índices ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ) [9].

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1,5 Si + 0,5 Nb + 2 Ti \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = Ni + 30 C + 0,5 Mn \quad (2)$$

A partir dos teores de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  é possível localizar no diagrama de Schaeffler (Figura 4) o intervalo no qual os aços inoxidáveis solidificarão e assim prever as microestruturas presentes.

Figura 4– Diagrama de Schaeffler. O retângulo vermelho representa as fases e suas proporções que podem ser formadas nos aços AISI 304.



Fonte: <http://www.denversa.com.br/site/files/produtos/d3ec3cbf85012c94563ab9ae87bacbe2.pdf>, acessado em junho de 2018.

### 3.2 Elementos de liga

Como visto anteriormente a composição química do material irá refletir em suas propriedades e microestruturas. Sendo assim, é de suma importância o esclarecimento da finalidade de cada elemento de liga presente nos aços inoxidáveis austeníticos. Embora haja vários tipos de aço inoxidável austeníticos, um dos mais comercialmente utilizados é o AISI 304, também conhecido como 18/8 (18% cromo e 8% níquel), como mostra a Tabela 1.

A este aço será dada ênfase em função de ser a liga utilizada na confecção dos tubos estudados neste trabalho [10].

Tabela 1 – Composição química especificada para o aço inoxidável AISI 304.

Componentes	% em peso
C	Max 0,08
Cr	18 - 20
Fe	66,35 - 74
Mn	Max 2
Ni	8 - 10,5
P	Max 0,045
S	Max 0,03
Si	Max 1

Fonte: <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=mq304a>, acessado em março de 2018.

**Carbono:** É o principal elemento de liga por aumentar resistência, dureza, temperatura de transição dúctil-frágil, mas, por outro lado, reduz ductilidade e tenacidade. Encontrado em todos os aços inoxidáveis em teores variados, normalmente mais presente nos martensíticos a fim de conferir melhores propriedades mecânicas. O carbono possui forte tendência em se ligar ao cromo formando carbonetos de cromo, estes carbonetos estão intrinsicamente ligados com a sensitização, já que a precipitação dos mesmos influi no empobrecimento de cromo da matriz.

**Manganês:** Nos aços inoxidáveis é adicionado para auxiliar a desoxidação durante a fundição. É um estabilizador da austenita, podendo substituir parte do níquel quando em maiores quantidades, além de ter mais afinidade com o enxofre do que o ferro, evitando a formação do sulfeto de ferro (FeS) e consequentes trincas à quente.

**Silício:** O silício traz diversos benefícios como elemento de liga, suscintamente são eles o efeito desoxidante, aumento da resistência à corrosão e endurecibilidade. Quando em pequenas quantidades em aços inoxidáveis com molibdênio, melhora a resistência à corrosão por ácido sulfídrico.

**Fósforo e enxofre:** O fósforo e o enxofre embora apresentem vantagens em alguns aspectos, como aumento de usinabilidade, são considerados como impureza e são extremamente indesejáveis (teor normalmente entre 0,005 e 0,01%) por ocasionar fragilização a frio, resultando na diminuição da tenacidade e resistência ao impacto, e formar inclusões.

**Molibdênio:** O molibdênio é normalmente adicionado, em aços inoxidáveis, para melhorar a resistência à corrosão localizada (frestas e pites) provocada por cloretos. Quanto maior o teor de molibdênio, melhor será a resistência diante altos níveis deste haleto.

**Cromo:** O cromo é um dos principais responsáveis por restringir a formação da austenita, sendo considerado um forte estabilizador da ferrita. Em relação às propriedades, é responsável



por aumentar a resistência à corrosão e à oxidação, já que promove a formação do filme de óxido passivador na superfície de aços inoxidáveis, além de melhorar sua resistência em altas temperaturas e ao desgaste (com alto C).

Níquel: O níquel é o principal responsável pela estabilização da austenita em aços inoxidáveis, pois diminui a temperatura de transformação gama/alfa e aumenta a temperatura de transformação gama/delta. A estrutura austenítica obtida, por sua vez, confere à liga sua resistência, ductilidade e tenacidade [11].

### **3.3 Soldagem autógena**

Devido à maior facilidade e viabilidade econômica da produção de tubos de aço inoxidável com costura, diversos consumidores optam por utilizá-los em determinadas funções que envolvem necessidade de resistência à corrosão, como por exemplo, em evaporadores e trocadores de calor de maneira geral. Estes tubos são fabricados a partir de chapas laminadas e solubilizadas, as quais são submetidas à conformação e devem ser soldadas por processos automáticos, sem material de adição, normalmente para tubos de baixa espessura [12], como o especificado pela norma ASTM A 249/ A 249M [1].

O processo de soldagem em questão é conhecido amplamente como soldagem autógena, no qual não há material de adição, sendo que para componentes de pequena espessura, o próprio material-base é fundido realizando a união entre as partes e fechando o tubo. Além disso, a zona fundida é geralmente protegida com gases inertes e utilizam-se eletrodos de metais com alta temperatura de fusão, como o tungstênio, para evitar a contaminação do produto [12]. Os processos de soldagem autógena incluem:

- Soldagem a laser;
- Soldagem por arco elétrico;
- Soldagem TIG;
- Soldagem por resistência;
- Soldagem por fricção.

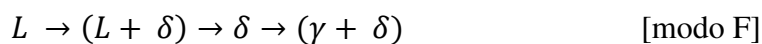
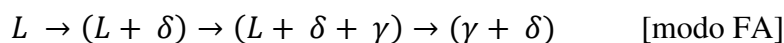
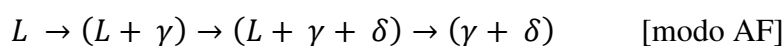
Quando tratados termicamente de forma correta esses tubos apresentam boa resistência à corrosão em temperaturas elevadas, sendo normalmente empregados em ambientes agressivos. Os tubos que chegavam falhados ao laboratório de análise de materiais eram soldados por meio de arco elétrico, sem a utilização de gases inertes e utilizando eletrodos de tungstênio.

### 3.4 Solidificação

Para o que é relevante ao estudo, vale comentar o processo de solidificação da região fundida, que depende da composição química do material. Para isso, faz-se necessária a determinação dos valores de cromo e níquel equivalentes ( $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$ , respectivamente), a fim de se encontrar a taxa  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  já citada anteriormente [9].

No diagrama de Schaeffler apresentado (Figura 4), o intervalo no qual o aço inoxidável AISI 304 ocupa, devido às suas variações de composição, pode ser observado sendo representado pelo retângulo vermelho. O intervalo representa as diferentes maneiras pelas quais o aço pode solidificar, sendo isto de crucial importância, já que, como será tratado a seguir, busca-se sempre evitar o modo de solidificação do tipo AF.

De acordo com essa relação entre cromo e níquel equivalente, o aço inoxidável AISI 304 pode solidificar-se de quatro modos diferentes. Pode começar pela formação da austenita com posterior surgimento da ferrita-delta devido à microsegregação, conhecido por modo AF. Neste modo, ferrita eutética é formada ao fim da solidificação da austenita primária, mas, em contraste, na solidificação modo FA e modo F, para  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  igual à 1,6-1,8 [13], há a formação primeiramente de ferrita seguida de uma transformação de austenita no estado sólido. O modo de solidificação tipo A, no qual não há formação de ferrita delta, não será tratado, pois geralmente não é observado em soldas devido ao curto tempo de resfriamento após o processo. As sequências de solidificação para cada modo estão indicadas abaixo:



O modo de solidificação possui grande importância, já que para o modo AF de solidificação o aço apresentará quantidade de ferrita-delta inferior à 3% em peso, o que reflete em maior susceptibilidade às trincas a quente. A ferrita-delta apresenta contornos de grão altamente tortuosos, e em certas quantidades evitam a propagação de trincas causadas pela queda de ductilidade observada em certa faixa de temperatura durante o resfriamento (*hot cracking*) e que está relacionada com o alto nível de impurezas e desorientação nos contornos de grão, os quais geram instabilidade [9].

### 3.5 Solubilização

A solidificação das soldas no aço AISI 304 normalmente gera uma microestrutura de matriz austenítica, porém com quantidade excessiva de ferrita-delta interdendrítica, fase que, quando presente em excesso, prejudica a resistência à corrosão em aços inoxidáveis austeníticos (ver item 3.6). Sendo assim, é requisitada a realização de um tratamento térmico de solubilização após a soldagem que, muitas vezes, é realizado de forma ineficiente ou até mesmo ignorado. O tratamento térmico de solubilização, para aços inoxidáveis austeníticos, se dá pela elevação da temperatura até cerca de 1050°C, temperatura esta que está acima da precipitação de carbonetos, por um determinado período que varia em função da espessura (que será avaliado neste estudo), a fim de transformar o excesso de ferrita-delta interdendrítica em austenita novamente. Evita-se, normalmente, prolongar a permanência da peça nessa temperatura para que não haja desvios de forma e crescimento excessivo de grãos, já que isto prejudicaria o produto e as propriedades mecânicas do material. Sendo assim é necessário um resfriamento rápido após a solubilização, que é realizado em água ou ar, dependendo normalmente da geometria da peça [14].

### 3.6 Corrosão

Metais normalmente são encontrados na natureza na forma de óxidos, o que faz necessário o emprego de grande quantidade de energia para sua redução e consequente extração. Sendo assim, os metais encontram-se num estado instável e, de acordo com a primeira lei da termodinâmica, tendem a reagir espontaneamente com a atmosfera a fim de retornar a seu estado de equilíbrio (menor energia). Este processo é conhecido como corrosão e pode ser considerado o inverso do processo através do qual se extrai metais dos seus minérios. Existem diversas maneiras pelas quais os metais podem sofrer corrosão, sendo algumas delas [15]:

- Corrosão Galvânica;
- Corrosão por gases secos e por substâncias fundidas;
- Corrosão por soluções eletrolíticas;
- Corrosão intergranular;
- Corrosão em frestas e por pites;
- Corrosão sob tensão;
- Corrosão atmosférica.

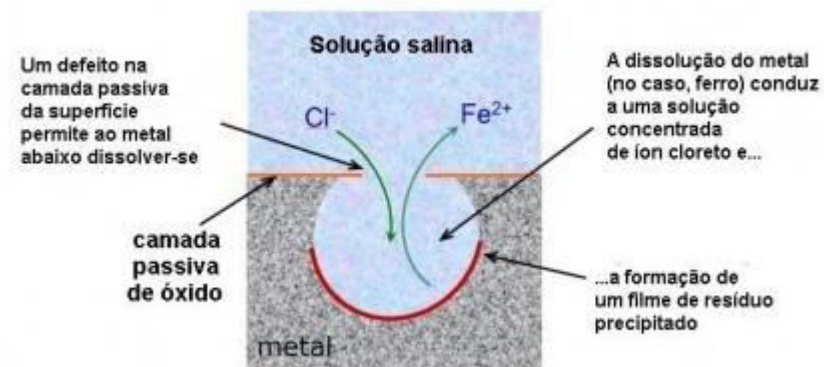
É sabido que a susceptibilidade à corrosão por pites é dependente da homogeneidade do filme de óxido em sua superfície [16]. Segundo o estudo de Tomoshav, Chernova e Markova [17], pites formam primeiramente em contornos de grão, já que nesses pontos se acumulam, devido à microsegregação, fases, inclusões e carbonetos ricos em elementos de ligas, e as regiões adjacentes, portanto, são empobrecidas desses elementos, levando a uma instabilidade no filme de óxido passivador, o que leva a uma corrosão preferencial.

Dois problemas preocupantes e válidos de serem citados é a sensitização e a precipitação da fase intermetálica sigma. No primeiro, devido ao tempo de permanência em temperaturas entre 425 e 900°C, temperatura de precipitação de carbonetos, há a precipitação de carbonetos secundários de cromo nas zonas termicamente afetadas, adjacentes ao cordão de solda, acarretando o empobrecimento deste elemento nas regiões circunvizinhas levando a um ataque corrosivo preferencial nessas regiões [18]. A fase intermetálica sigma é danosa à resistência à corrosão pelo mesmo princípio, além de promover aumento da dureza e diminuição da tenacidade. Essa fase é mais comumente encontrada em metais com teor de cromo elevado (25 – 30% em peso) mas pode também ser observada em outros aços inoxidáveis, especialmente aqueles que possuem molibdênio em sua composição, como no caso do AISI 316 [19]. Para a aparição da fase sigma é também necessário certo tempo para que ocorra a difusão responsável por sua formação. Sendo assim, dificilmente a fase sigma é encontrada em tubos de aço inoxidável AISI 304 com pequenas espessuras, já que o tempo de permanência em temperaturas, nas quais ocorre essa precipitação, é muito curto.

No estudo de Pujar, Dayal e Gill [20], é criado um vínculo entre a quantidade de ferrita-delta com o tempo de indução (tempo necessário, em ambiente controlado, para a quebra do filme passivador dando origem aos pites de corrosão). Neste estudo é verificado que a estabilidade da camada passivadora está diretamente vinculada à coexistência de duas fases, em que, devido à heterogeneidade da composição, resulta em certa instabilidade na camada e consequente corrosão seletiva.

No trabalho de Robertson e Forrest [21] é verificado que a presença de íons de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), ao adsorver na interface magnetita/eletrólito, pode induzir a porosidade intergranular e esses poros dão acesso para que água e mais íons adentrem no filme de óxido. Na presença de cloretos a hidrólise de  $\text{Fe}^{2+}$  é acelerada, alterando o equilíbrio da reação e resultando na dissolução do aço. Ademais, a hidrólise do  $\text{Fe}^{2+}$  diminui o pH local, o que também contribui para a dissolução do aço. A Figura 5 demonstra, esquematicamente, o processo de deterioração por pites.

Figura 5– Esquematização do pite de corrosão.



Fonte: <https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/corrosao/corrosao-por-pites>, acessado em maio de 2018.



## 4. Materiais e Métodos

### 4.1 Materiais

Os materiais, objetos de estudo deste trabalho, são tubos de evaporadores utilizados na indústria sucroalcooleira, que falharam após curto período em serviço, com perfurações alinhadas ao longo da sua costura. Como observado na Figura 6, seis tubos foram cedidos para o estudo. Desses, dois em pior estado foram selecionados para realização das análises e testes (Figura 7). Tais tubos foram recebidos como sendo ASTM A 249 Grau TP304 (AISI 304) [1] e essa informação será confrontada no tópico 5.2.1. Os tubos possuíam 38,1 milímetros de diâmetro externo, 1,5 milímetro de espessura e 1 metro, aproximadamente, de comprimento.

Figura 6 – Tubos tais como recebidos para análise laboratorial.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 7 – Tubos selecionados para os ensaios e análises. O tubo acima foi denominado como amostra A e o inferior como amostra B.



Fonte: Autor, 2018.

## 4.2 Métodos

O procedimento empregado na análise de falhas (análise visual e metalúrgica) foi seguido conforme sugestão da literatura [22].

### 4.2.1 Análise visual

A análise visual consiste na avaliação minuciosa da integridade dos tubos objetos de estudo, utilizando-se de cortes (Figura 8) e limpezas tanto mecânica, como uma bucha convencional, quanto química, com detergente comum, para uma melhor constatação do estado dos mesmos, interna e externamente. Os tubos foram fotografados nas condições tais como recebidos, ainda sem limpeza. Após a realização de cortes, tanto transversais retirando o segmento mais afetado quanto longitudinais para observação do interior, foi feita a limpeza mecânica e química, descrita acima, para retirada de produtos sedimentados e encrustados para facilitar futuras análises. A análise visual buscou encontrar sinais de deterioração e desconformidades.

#### 4.2.1.1 Ensaio por líquidos penetrantes

O ensaio não destrutivo por líquidos penetrantes consiste na aplicação de um líquido de cor vermelha, com baixa tensão superficial para proporcionar uma boa penetração, por um tempo determinado (neste caso 15 minutos). Dado o tempo, o excesso do líquido é retirado brandamente com água ou pano umedecido e a peça é secada com cautela para aplicação do revelador. Este, composto por um pó branco que absorve o remanescente do líquido que penetrou em frestas na peça, é aplicado via *spray* com o objetivo de revelar os locais afetados. O ensaio utilizado é regido pela norma ASTM E165 / E165M [23].

Como parte da análise visual, o ensaio por líquidos penetrantes foi realizado em três etapas. A primeira foi efetuada após limpeza da superfície externa com o tubo em seu comprimento inicial total. Posteriormente, os segmentos mais afetados foram retirados por meio de cortes transversais e seccionados longitudinalmente em duas meias-canais (Figura 8), onde as superfícies internas dos tubos, contendo a costura, foram então limpas e submetidas ao ensaio. Por fim, o ensaio foi repetido com a aplicação do penetrante na superfície interna novamente, mas neste caso o revelador foi aplicado na superfície externa com o intuito de localizar apenas os pites que já haviam perfurado a parede dos tubos.



Figura 8 – Imagem representativa mostrando como foram efetivados os cortes.



Fonte: Autor, 2018.

#### **4.2.2 Análise metalúrgica**

##### **4.2.2.1 Análise química**

A análise química foi realizada visando o enquadramento do material conforme especificado pela norma ASTM A 249 Grau TP304 [1], onde utilizou-se para tal um espectrômetro de emissão óptica da marca Analytical GmbH – modelo SpectroMAXx.

##### **4.2.2.2 Análise macrográfica**

A análise macrográfica visou buscar particularidades na superfície dos tubos, como, por exemplo, a evolução da perda de espessura devido à corrosão, e foi realizada durante todos os estágios do estudo, ou seja, na condição como recebido, após limpeza, embutido em corte transversal e após ataque químico. Para tal utilizou-se um estereoscópio marca Olympus – modelo SZ61, com ampliações que variam de 10x a 60x.

##### **4.2.2.3 Análise metalográfica**

A análise metalográfica busca comparar as condições microestruturais dos metais, as quais são avaliadas tendo como referência as informações encontradas na literatura para um tubo de aço inoxidável austenítico solubilizado. O procedimento, que antecede a análise propriamente dita, consiste no corte do material, selecionando as melhores regiões para análise e embutimento em baquelite, lixamento (com lixas d'água 80, 120, 200, 400, 600, 800, 1200), polimento (solução de pasta de diamante) e ataque químico. Fez-se uso de água

régia como reagente, no intuito de se destacar com maior ênfase os grãos austeníticos. A análise foi efetuada por meio de microscópio óptico da marca Wild Leitz – modelo MM6, com capacidade de aumento de até 400x.

#### 4.2.2.4 Ensaio de dureza

O ensaio de dureza foi realizado para detectar eventuais perdas de propriedades mecânicas ocasionadas pelo tratamento térmico de solubilização, realizado no estudo. Utilizou-se do procedimento especificado na norma ASTM E18 [24] e do durômetro de bancada marca FIXO-TEST, modelo 737, para obter as medidas de dureza em Rockwell B.

#### 4.2.2.5 Tratamento térmico para solubilização

Para efeito comparativo, um estudo de solubilização foi realizado para se obter, após o ensaio de corrosão (*weld decay test*) e análise metalográfica, uma constatação quantitativa e qualitativa da melhoria progressiva da resistência à corrosão para diferentes tempos de solubilização. O procedimento consistiu em solubilizar segmentos representativos do tubo em um forno à temperatura de 1040°C (Figura 9) em períodos de 2, 5, 10, 15 e 20 minutos. Para cada período duas amostras foram utilizadas, sendo uma para o ensaio de corrosão (*Weld Decay Test*) e outra para a análise metalográfica.

Figura 9 – Forno utilizado para o tratamento térmico de solubilização.



Fonte: Autor, 2018.

O resfriamento, seguindo à solubilização, foi feito em água à temperatura ambiente.

#### 4.2.2.6 Weld Decay Test

Conforme descrito no requerimento suplementar nº 7 da norma ASTM A 249/ A 249M [1], o *weld decay test* pode ser solicitado para se avaliar as condições de resistência à corrosão de tubos soldados de superaquecedores, trocadores de calor, caldeiras e evaporadores. Os resultados são demonstrados na forma de uma relação entre a redução de espessura do material-base com a da solda, seguindo a seguinte relação:

$$R = \frac{W_o + W}{B_o + B} \quad (3)$$

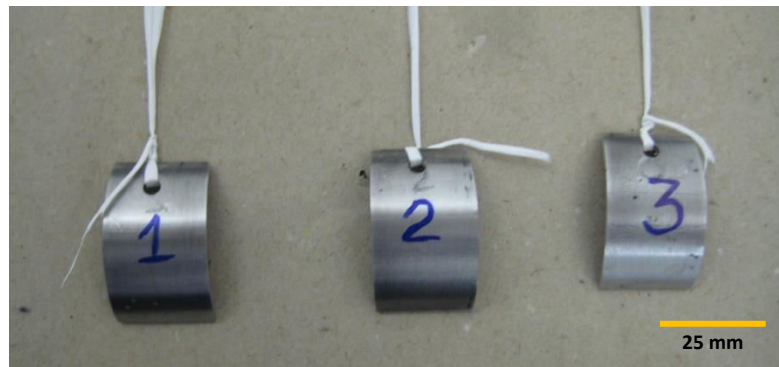
Sendo,  $W_o$  e  $B_o$  respectivamente as médias das espessuras na região da costura e do material-base antes do ensaio, e  $W$  e  $B$  as médias das espessuras da costura e do material-base após o ensaio. Para o tubo ser considerado em boas condições de solubilização, na região da costura, o valor encontrado para  $R$  deve ficar abaixo 1,25, valor que representa uma perda de espessura de 25% a mais da solda em relação ao material-base. Valores maiores podem reprovar o produto para uso em ambientes sujeitos à corrosão severa.

Inicialmente medem-se as espessuras de cada amostra, com um micrômetro de ponta, em 5 regiões do material-base ( $B_o$ ) e em 5 regiões da costura para se obter valores médios ( $W_o$ ). Em seguida é preparada a vidraria para realização do ensaio, onde utiliza-se um balão volumétrico de 1 litro com fundo chato, equipado com um condensador (coluna de destilação) e um termômetro. As suas extremidades são vedadas com tampões de vidro (Figura 10a). Como eletrólito, é utilizada uma solução de uma parte de ácido hidrocloreídrico (concentração de 37%, aproximadamente) e uma parte de água destilada. O aparato deve ser disposto sobre um aquecedor e mantido em temperatura de cerca de 100°C, que permita ebulição da solução durante o teste. O teste, segundo norma [1], é válido quando o material-base tiver perdido entre 40 e 60% de sua espessura inicial, ou seja, se a espessura final estiver fora do intervalo entre 40 e 60% da espessura inicial ao se retirar os corpos de prova, o teste não é válido. As amostras são então lavadas, secadas e medidas novamente em 5 pontos distintos para o material-base ( $B$ ) e solda ( $W$ ). EPIs são essenciais no manuseio do ácido e a realização do ensaio deve ser feita obrigatoriamente em uma estufa com exaustão satisfatória. A Figura 10b demonstra a aparência dos corpos de prova antes do ensaio.

Figura 10 – a) Equipamento utilizado na realização do *weld decay test* e b) imagem representativa dos corpos de prova antes do ensaio.



(a)



(b)

Fonte: Autor, 2018.

Vale ressaltar que, dentre os tubos recebidos existiam alguns ainda em estado quase intacto, devido ao menor tempo de serviço, os quais foram, também, substituídos já que pertenciam ao mesmo lote e poderiam estar comprometidos. Os corpos de prova para o *weld decay test*, retirados desses tubos, possuíam 2,5 centímetros de largura e 5 centímetros de comprimento, naturalmente contendo a costura, segundo exigido pela norma [1].

## 5. Resultados e Discussões

### 5.1 Análise Visual

À primeira vista, os tubos selecionados apresentam múltiplos pontos com indícios de corrosão ao longo do cordão de solda. Na Figura 11 e Figura 12 foram registrados os segmentos de cada amostra com nível de degradação considerado mais acentuado. Conforme foi descrito, esses segmentos foram então retirados e posteriormente seccionados no sentido longitudinal do tubo, a fim de se observar o nível de degradação no interior dos mesmos. Vale ressaltar que esses tubos trabalhavam com produto corrosivo em seu interior.

Após o corte e limpeza, foi notória a presença de pites de corrosão em diversos estágios de desenvolvimento ao longo de todo o segmento, tanto sobre o cordão de solda quanto no substrato. Porém, também foi possível inferir que a quantidade de pites ao longo do cordão de solda foi muito superior ao observado no substrato, como visto na Figura 11. Entretanto, não foram observados sinais de perfurações na superfície externa do substrato ao longo do segmento selecionado. No tópico seguinte, que trata do ensaio por líquidos penetrantes, será discutido se de fato não há perfurações completas localizadas no substrato.

Figura 11 – Segmento mais afetados da amostra A.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 12 – Segmento mais afetados da amostra B.



Fonte: Autor, 2018.

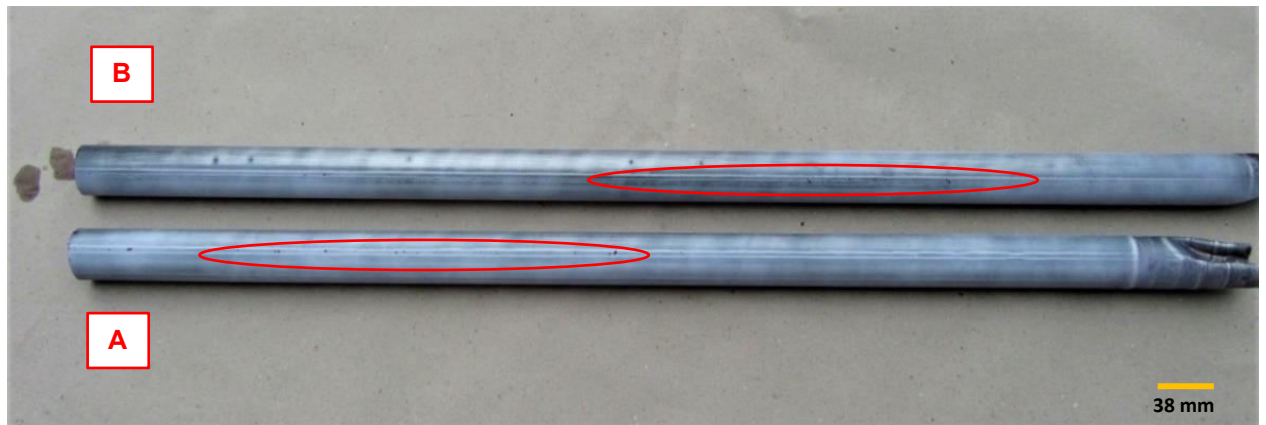
#### 5.1.1 Ensaio por líquidos penetrantes

Neste ensaio, externamente pode-se perceber que as únicas indicações de irregularidades se encontram ao longo da costura (cordão de solda), indicando a ausência de perfurações completas dos pites encontrados no substrato e de outras irregularidades (Figura 13). Dito isso, levantou-se a hipótese de que os aspectos metalúrgicos na região da solda estariam comprometidos, já que a mesma foi corroída de maneira mais agravada que o substrato.

Em seguida, após cortes, praticou-se novamente o ensaio nas superfícies internas e, como observado na Figura 14, observou-se uma intensa condição de corrosão localizada, principalmente na solda, embora apenas alguns pites perfuraram os tubos na totalidade de sua espessura (Figura 15). No último ensaio (Figura 15), em que o penetrante foi aplicado na superfície interna, mas o revelador aplicado na região externa, foram revelados alguns pites posicionados apenas na costura, provando que, de fato, alguns dos pites internos atravessaram a espessura do tubo.



Figura 13 – Tubos inteiros após primeiro ensaio. As elipses indicam as perfurações.



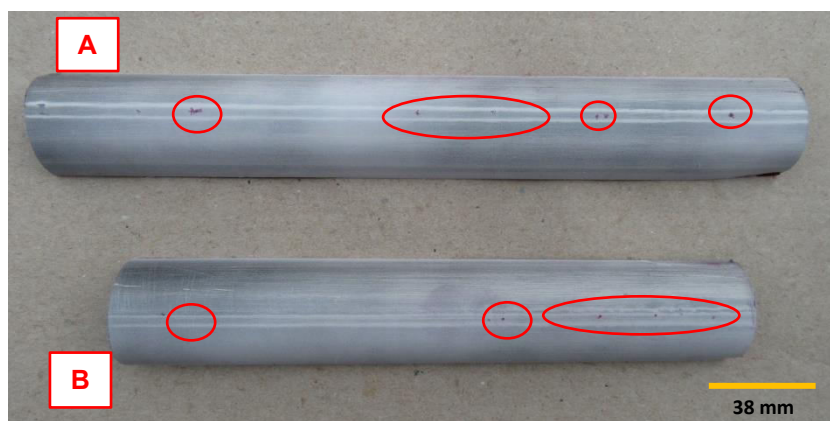
Fonte: Autor, 2018.

Figura 14– Superfície interna das amostras A e B após ensaio por líquidos penetrantes.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 15 – Amostras A e B após ensaio por líquidos penetrantes. As elipses vermelhas destacam os pites que perfuraram a solda revelados no ensaio.



Fonte: Autor, 2018.

Assim de fato ficou comprovado a presença de forte degradação corrosiva na região da costura com a presença de inúmeros pites perfurantes, perdendo o componente, a sua utilidade.

## 5.2 Análise Metalúrgica

### 5.2.1 Análise química

Os resultados obtidos na análise química para as amostras A e B são mostrados na Tabela 2 e permitem enquadrar ambas as amostras selecionadas como aço inoxidável ASTM A 249 [1] (Grau TP 304) ou AISI 304.

Tabela 2 – Resultado das análises químicas.

		C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	Fe %
AISI 304	Min.	-	-	-	-	-	18	8	-	66,35
	Max.	0,08	1	2	0,045	0,03	20	10,5	-	74
Amostra A		0,0414	0,365	1,38	0,0191	<0,0005	18,49	8,1	0,0533	71,2
Amostra B		0,0454	0,377	1,33	0,0272	0,00078	19,26	8,1	0,0494	70,5

Fonte: Autor, 2018.

### 5.2.2 Análise macrográfica

As imagens capturadas por meio do estereoscópio demonstraram, por uma visão mais aproximada, diversas características do estado de deterioração encontrado, tanto inicialmente como recebido (Figura 16), quanto de seu interior (Figura 17) e perfil (Figura 18).

Notou-se, em um primeiro momento com os tubos antes da limpeza que, ao redor dos pites, pode-se encontrar produto de corrosão de coloração alaranjada. Após os procedimentos de corte e limpeza, que permitiram observar com mais clareza a superfície interna, pôde-se registrar o aspecto interno do tubo, tornando clara a diferença de degradação do substrato comparado com a costura (solda autógena). Esta situação foi posteriormente reafirmada por meio das imagens do perfil embutido em baquelite e atacado.

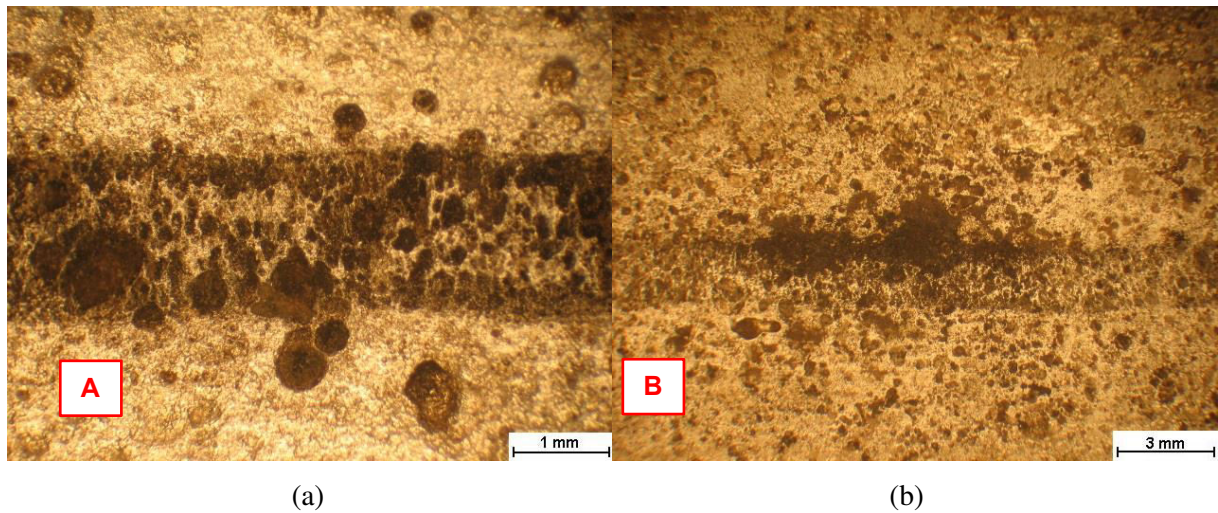


Figura 16 a) e b) – Imagem dos pites vistos pela superfície externa anteriormente à limpeza.



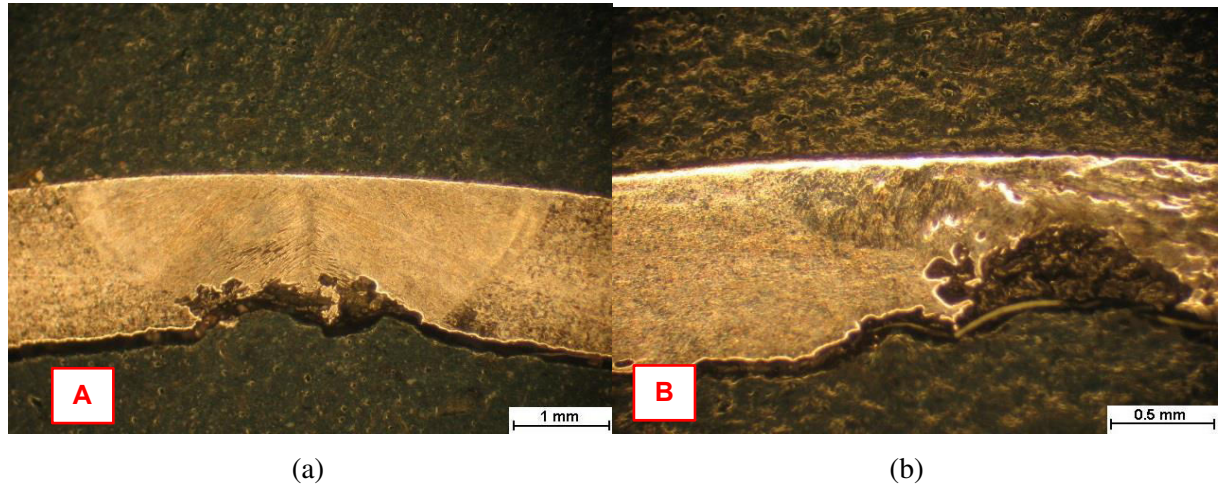
Fonte: Autor, 2018.

Figura 17 a) e b) – Imagem dos pites vista pela superfície interna posterior à limpeza e corte do a) tubo A e b) tubo B.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 18 a) e b) – a) Imagem da solda da amostra A e b) imagem da solda da amostra B. Ataque: água régia.



Fonte: Autor, 2018.

### 5.2.3 Análise metalográfica

Por meio da análise metalográfica foi possível verificar que o material-base apresenta matriz austenítica com grãos equiaxiais e maclados, típica de chapas laminadas e solubilizadas (Figura 19), coerente com aquela esperada para aços inoxidáveis da série 300 (inoxidáveis austeníticos).

No cordão de solda foi observado a presença de ferrita-delta em rede contínua na matriz austenítica (Figura 20), e se confirmou que o ataque corrosivo ocorreu na solda autógena e se propagou preferencialmente ao longo dos contornos dos grãos dendríticos, provocando corrosão intergranular.

Figura 19 – Imagem representativa da microestrutura encontrada no material-base das amostras A e B. Ataque: água régia.

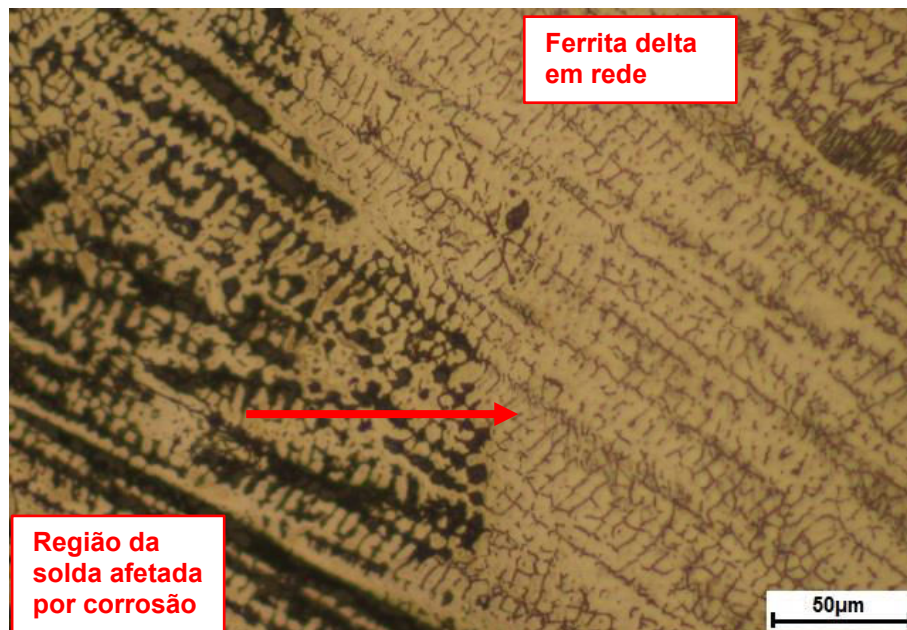




Fonte: Autor, 2018.

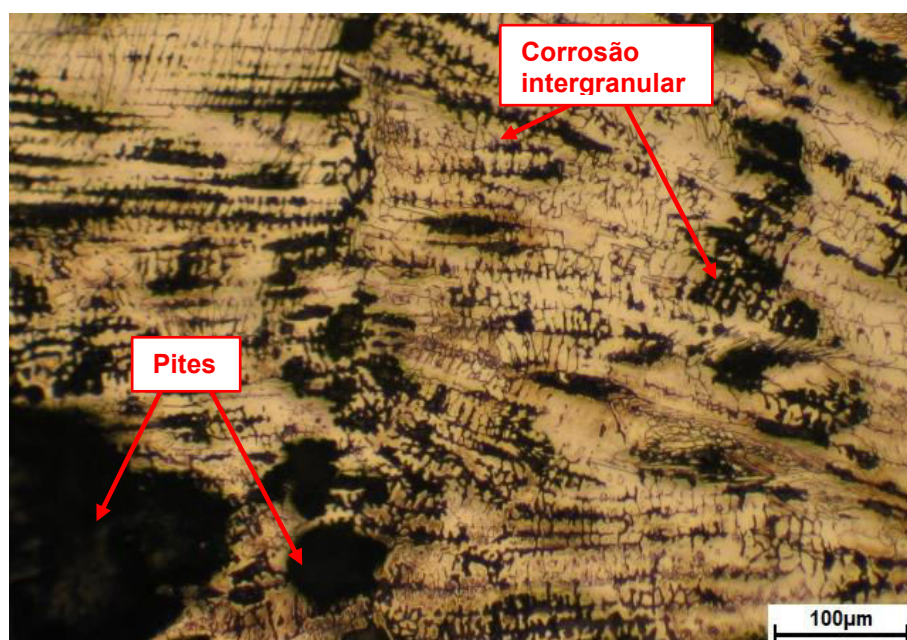
Em ambas as amostras foi verificada uma “frente de corrosão” avançando na região da solda. A Figura 20 ilustra esse fenômeno enquanto a Figura 21 mostra, com maior aumento, a presença dos pites de corrosão e da corrosão intergranular.

Figura 20 – Imagem demonstrando o ataque corrosivo preferencial nas adjacências da ferrita- delta. A seta representa o avanço da corrosão. **Ataque:** água régia.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 21 – Imagem representativa da deterioração encontrada na região da costura. **Ataque:** água régia.



Fonte: Autor, 2018.

É natural que, com a fina espessura das chapas aptas a serem soldadas pelo método autógeno, sem material de adição, a temperatura caia rapidamente após a soldagem, não permanecendo tempo suficiente na zona de precipitação de carbonetos, qual seja, entre 425 e 900°C [15] o que inibiria a formação dos carbonetos de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ). Na análise metalográfica das amostras, de fato não se observam carbonetos de cromo na zona termicamente afetada. Sendo assim, o problema encontrado nos tubos não se deu devido à sensitização do material, mas sim ao excesso de ferrita-delta no cordão de solda.

É comprovado que aços inoxidáveis austeníticos, com valores elevados de ferrita-delta, sofrem perda na resistência à corrosão em ambiente com presença de ácido clorídrico. Isso se dá por *coring* ou *alloy depletion*, que consiste no empobrecimento de cromo da austenita devido à microsegregação para ferrita interdendrítica, dando abertura para corrosão seletiva nessas áreas, como já explicado no item 3.6. Entretanto, vale ressaltar que a ferrita em si não exerce forte influência na perda de resistência a corrosão [25].

#### 5.2.4 Estudo de solubilização

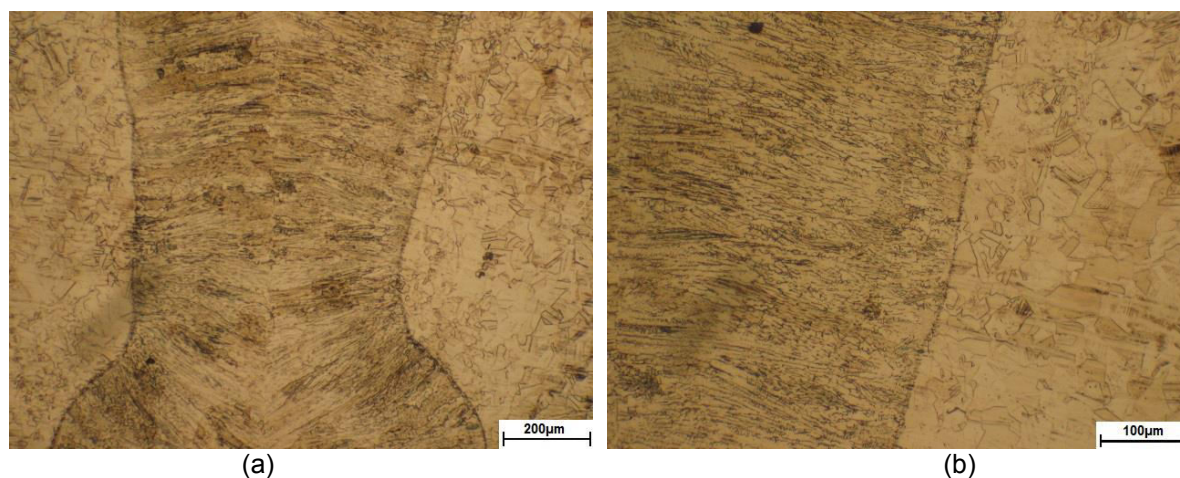
Aqui são expostos os resultados do *weld decay test* e da avaliação metalográfica para os diferentes tempos de solubilização realizados em temperatura de 1040°C. É notória a influência de poucos minutos em exposição à temperatura de solubilização na melhoria da resistência à corrosão na costura (solda autógena).

Mostram-se abaixo os resultados encontrados para os diferentes tempos de teste:

##### a) Tubo sem tratamento térmico

Nesta situação, o corpo de prova utilizado no *Weld Decay Test* não sofreu tratamento térmico de solubilização no laboratório, sendo analisado tal como recebido. A metalografia apresentada na Figura 22 revela uma diferença microestrutural considerável entre material-base e cordão de solda, que pode ser identificada facilmente. Isso demonstra claramente a ausência de solubilização após o processo de soldagem.

Figura 22 - Micrografias da costura do tubo: **a)** Região de costura do tubo com aumento de 50x; **b)** Região de transição solda/material-base mostrando a presença de microestrutura da região da costura, típica de material sem tratamento térmico adequado de solubilização. **Ataque:** Água régia.



Fonte: Autor, 2018.

A Tabela 3 mostra os valores medidos das espessuras antes e após o ensaio, o que permitiu o cálculo de R, segunda a equação (3).

Tabela 3 – Resultado das medições de espessura e razão.

CP 00 (Utilizado tal como recebido)				
	MB Inicial	Solda Inicial	MB Final	Solda Final
Medição 1	1,44	1,52	0,87	0,48
Medição 2	1,45	1,52	0,87	0,53
Medição 3	1,44	1,51	0,89	0,54
Medição 4	1,44	1,52	0,87	0,5
Medição 5	1,44	1,52	0,88	0,51
Média	1,442	1,518	0,876	0,512
Desvio Padrão	0,0037	0,0037	0,0073	0,0195
Razão			1,78	

Fonte: Autor, 2018.

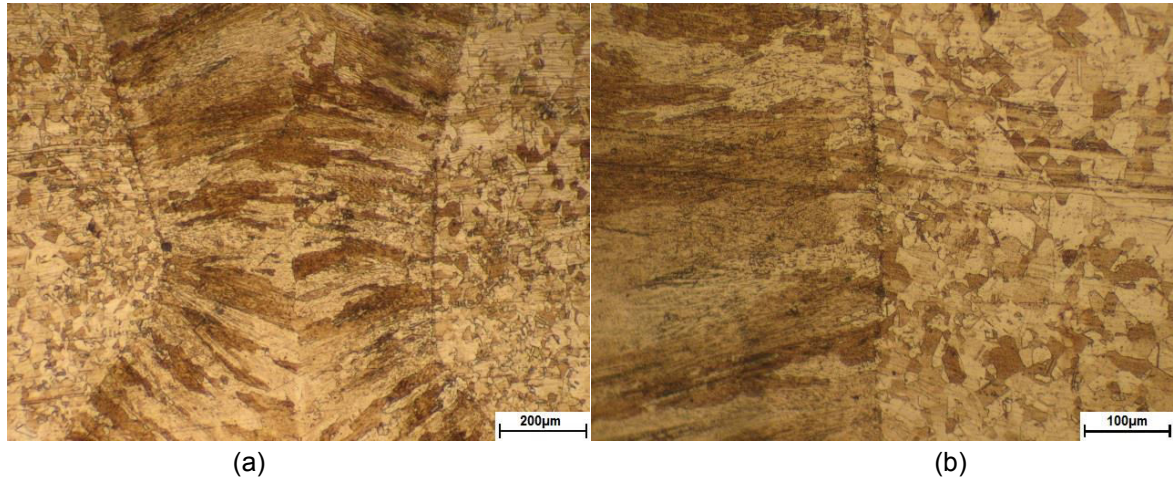
Como o valor obtido é maior de que 1,25, valor máximo recomendado pela norma [1], o tubo não estaria apto a operar em tais ambientes corrosivos.

#### **b) Tubo com tratamento térmico de solubilização por 2 minutos**

Este corpo de prova sofreu tratamento térmico de solubilização a uma temperatura de 1040°C por 2 minutos. Pode-se observa na Figura 23 uma divisão bem definida entre a microestrutura da solda e do material-base.



Figura 23 - Micrografias da costura do tubo: **a)** Região de costura do tubo com aumento de 50x; **b)** Região de transição solda/material-base, mostrando a presença de microestrutura da região da costura típica de material com tratamento térmico de solubilização insuficiente. **Ataque:** Água régia.



Fonte: Autor, 2018.

A Tabela 4 mostra os valores de espessura obtidos assim como a razão R que, embora esteja melhor do que o CP 00, ainda representa uma condição insatisfatória segundo a norma [1].

Tabela 4 – Resultado das medições de espessura e razão.

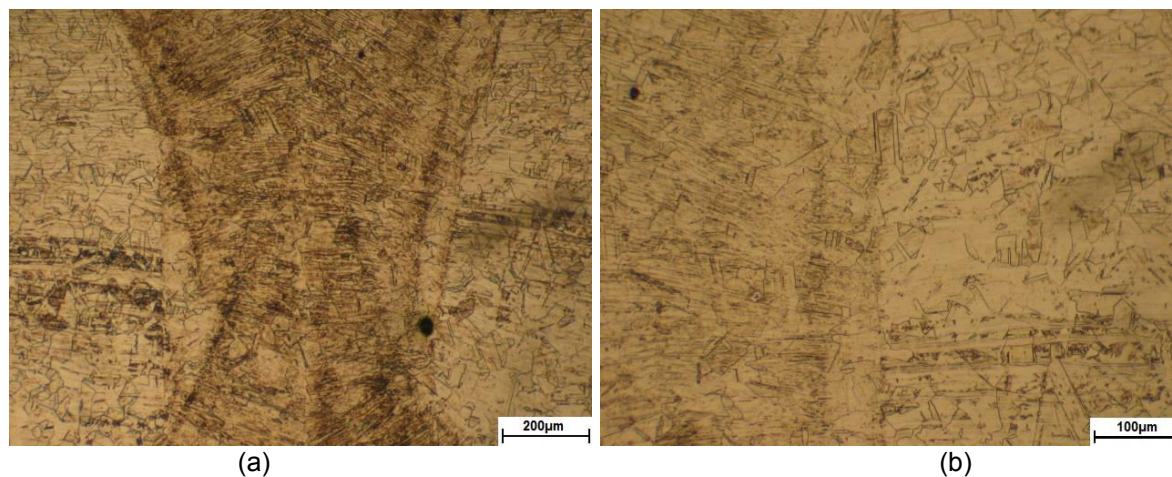
CP 01 (2 minutos)				
	MB Inicial	MB Final	Solda Inicial	Solda Final
Medição 1	1,47	0,65	1,52	0,38
Medição 2	1,46	0,64	1,55	0,4
Medição 3	1,46	0,64	1,54	0,37
Medição 4	1,48	0,65	1,53	0,36
Medição 5	1,47	0,65	1,53	0,41
Média	1,468	0,646	1,534	0,384
Desvio Padrão	0,0068	0,0045	0,0093	0,0169
Razão			1,4	

Fonte: Autor, 2018.

### c) Tubo com tratamento térmico de solubilização por 5 minutos

O corpo de prova sofreu tratamento térmico de solubilização a uma temperatura de 1040°C por 5 minutos. Para este tempo, já não foi mais possível observar, com tanta clareza, a interface entre solda e material-base (Figura 24).

Figura 24 - Micrografias da costura do tubo: **a)** Região de costura do tubo com aumento de 50x; **b)** Região de transição solda/material-base, mostrando a presença de microestrutura da região da costura típica de material com tratamento térmico de solubilização satisfatória. **Ataque:** Água régia.



Fonte: Autor, 2018.

Com 5 minutos de solubilização, atingiu-se o valor 1,16 para R (Tabela 5), estando, assim, em condições satisfatórias segundo o requisito suplementar nº7 da norma ASTM A 249/A 249M [1].

Tabela 5 – Resultado das medições de espessura e razão.

CP 02 (5 minutos)				
	MB Inicial	MB Final	Solda Inicial	Solda Final
Medição 1	1,47	0,64	1,54	0,56
Medição 2	1,46	0,64	1,52	0,54
Medição 3	1,47	0,65	1,51	0,57
Medição 4	1,46	0,63	1,53	0,58
Medição 5	1,46	0,63	1,52	0,57
Média	1,464	0,638	1,524	0,564
Desvio Padrão	0,0045	0,0068	0,0093	0,0124
Razão			1,16	

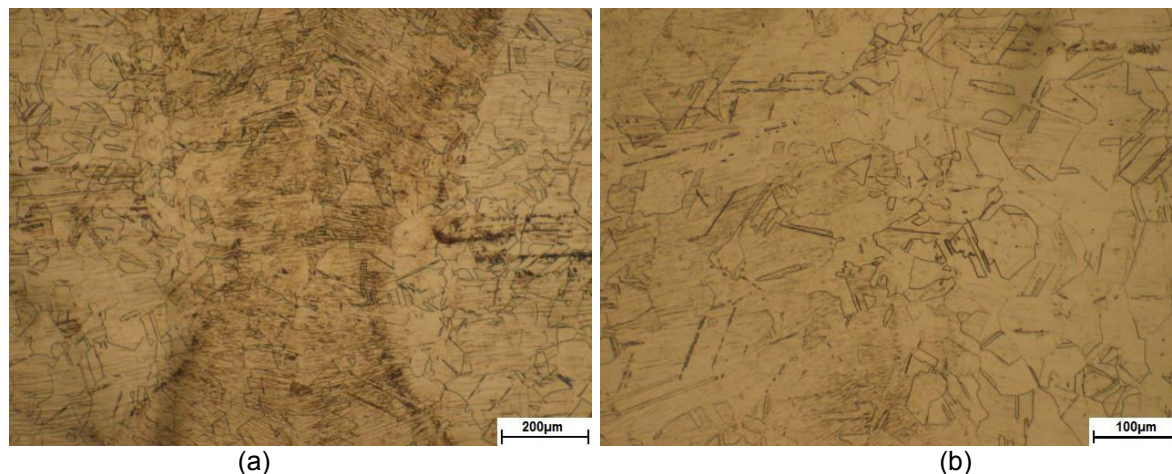
Fonte: Autor, 2018.

#### **d) Tubo com tratamento térmico de solubilização por 10 minutos**

O corpo de prova sofreu tratamento térmico de solubilização a uma temperatura de 1040°C por 10 minutos. Com este tempo, a microestrutura da solda se assemelha muito com a

da matriz, já que grande parte da ferrita delta foi dissolvida na mesma (Figura 25), indicando uma solubilização completa.

Figura 25 - Micrografias da costura do tubo: **(a)** Região de costura do tubo com aumento de 50x; **(b)** Região de transição solda/material-base, mostrando a presença de microestrutura da região da costura típica de material com tratamento térmico de solubilização satisfatória. **Ataque:** Água régia.



Fonte: Autor, 2018.

Comprovando a influência da microestrutura na propriedade de resistência à corrosão, tem-se a Tabela 6, que apresenta valores de espessura da solda muito próximos ao do material-base, com valor de R igual a 1,07.

Tabela 6 – Resultado das medições de espessura e razão.

CP 03 (10 minutos)				
	MB Inicial	MB Final	Solda Inicial	Solda Final
Medição 1	1,47	0,66	1,53	0,64
Medição 2	1,47	0,63	1,55	0,67
Medição 3	1,47	0,64	1,53	0,65
Medição 4	1,48	0,65	1,54	0,64
Medição 5	1,47	0,64	1,54	0,65
Média	1,472	0,644	1,538	0,65
Desvio Padrão	0,0037	0,0093	0,0068	0,0100
Razão			1,07	

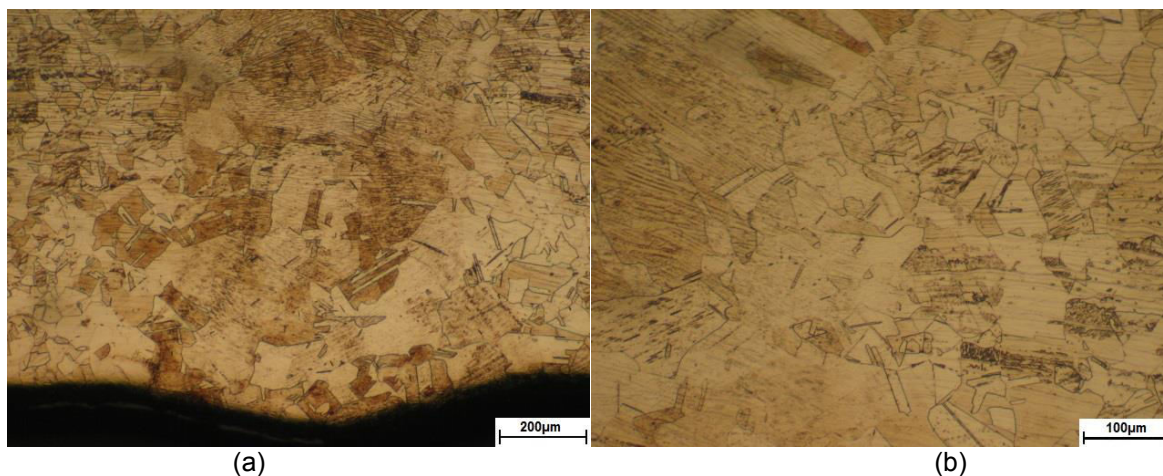
Fonte: Autor, 2018.

#### e) Tubo com tratamento térmico de solubilização por 15 minutos

O corpo de prova sofreu tratamento térmico de solubilização a uma temperatura de 1040°C por 15 minutos. Na metalografia deste corpo de prova (Figura 26) não foi possível diferenciar a microestrutura da solda e da matriz, estando ele homogeneizado.



Figura 26 - Micrografias da costura do tubo: **(a)** Região de costura do tubo com aumento de 50x; **(b)** Região de transição solda/material base, mostrando a presença de microestrutura da região da costura típica de material com tratamento térmico de solubilização satisfatória. **Ataque:** Água régia.



Fonte: Autor, 2018.

Conforme executado nos CPs anteriores, as medições das espessuras podem ser vistas na Tabela 7. O valor de R obtido indica que o material estaria aprovado segundo a norma [1].

Tabela 7 – Resultado das medições de espessura e razão.

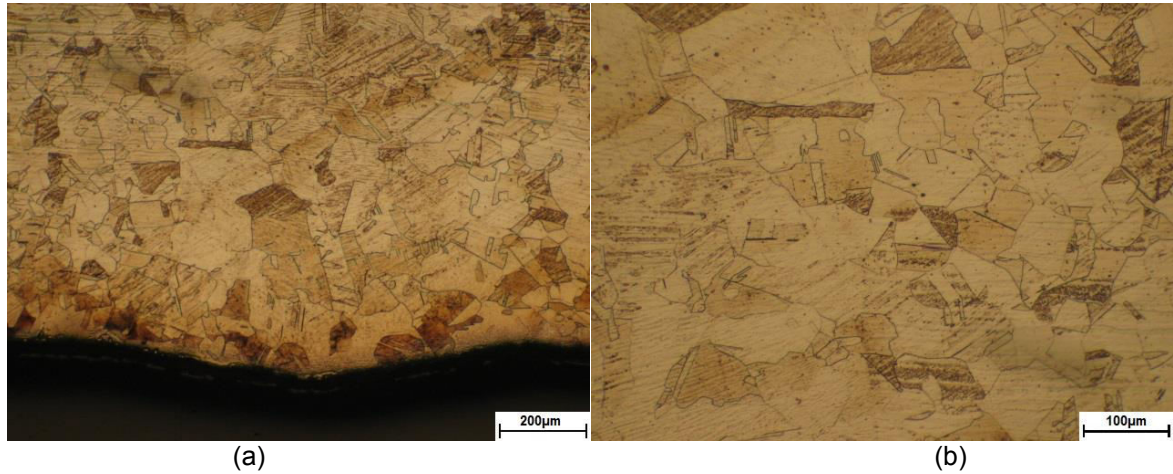
CP 04 (15 minutos)				
	MB Inicial	MB Final	Solda Inicial	Solda Final
Medição 1	1,46	0,73	1,53	0,78
Medição 2	1,46	0,74	1,51	0,78
Medição 3	1,45	0,73	1,53	0,78
Medição 4	1,46	0,75	1,52	0,77
Medição 5	1,45	0,73	1,51	0,79
Média	1,456	0,736	1,52	0,78
Desvio Padrão	0,0045	0,0073	0,0082	0,0058
Razão			1,03	

Fonte: Autor, 2018.

#### f) Tubo com tratamento térmico de solubilização por 20 minutos

O corpo de prova sofreu tratamento térmico de solubilização a uma temperatura de 1040°C por 20 minutos. As metalografias apresentadas na Figura 27 mostram um aspecto similar ao encontrado no CP 04, indicando uma solubilização também completa.

Figura 27 - Micrografias da costura do tubo: **a)** Região de costura do tubo com aumento de 50x; **b)** Região de transição solda/material-base, mostrando a presença de microestrutura da região da costura típica de material com tratamento térmico de solubilização satisfatória. **Ataque:** Água régia.



Fonte: Autor, 2018.

A

Tabela 8 mostra os valores das espessuras medidas antes e após o ensaio de *weld decay test*. O cálculo de R indica o valor de 1,02, praticamente mantendo o valor encontrado no CP 04, que foi de 1,03. Portanto, concluiu-se que pouco se ganha, em resistência à corrosão, após certo tempo de solubilização.

Tabela 8 – Resultado das medições de espessura e razão.

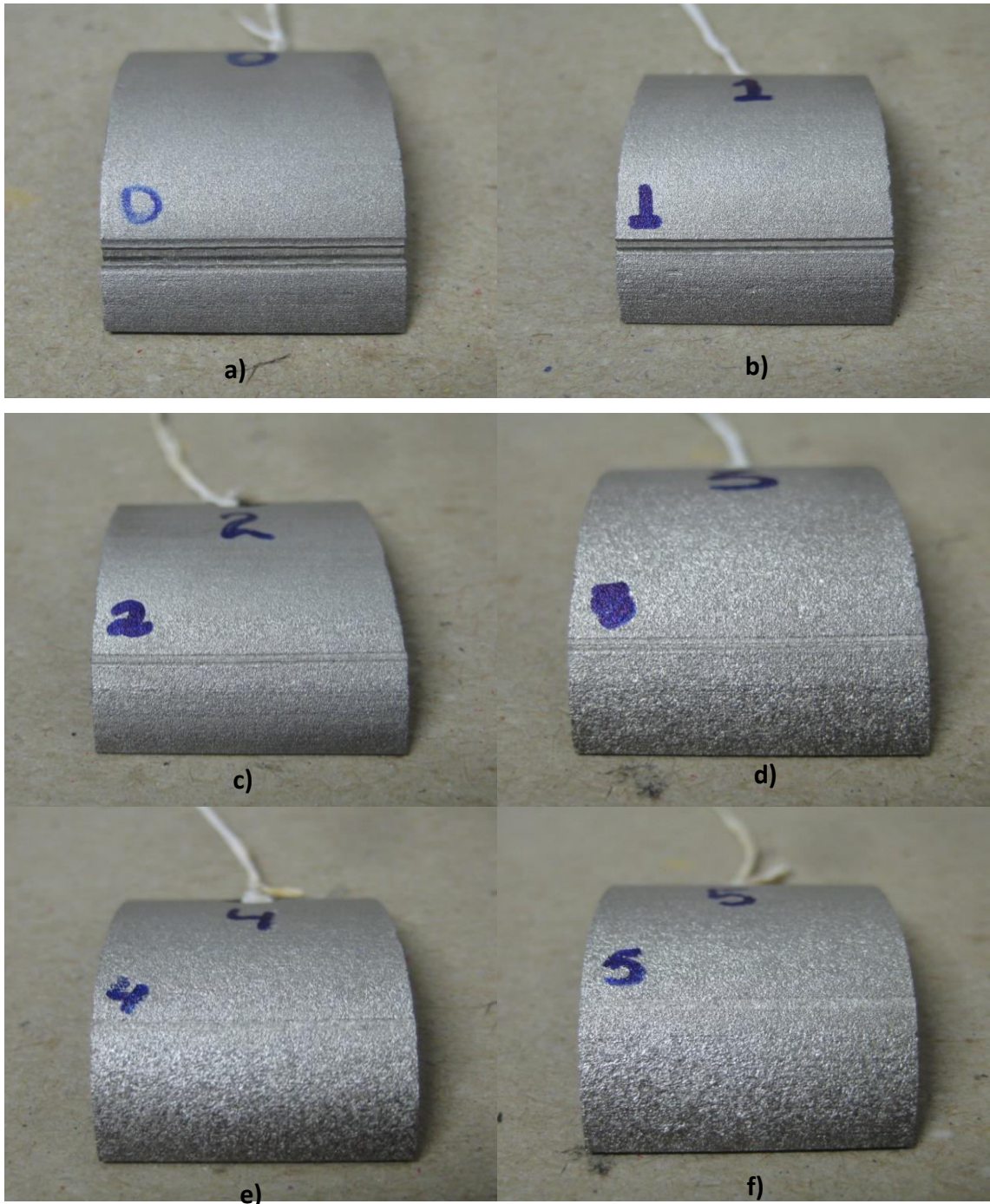
CP 05 (20 minutos)				
	MB Inicial	MB Final	Solda Inicial	Solda Final
Medição 1	1,45	0,69	1,49	0,74
Medição 2	1,46	0,71	1,51	0,76
Medição 3	1,45	0,72	1,51	0,74
Medição 4	1,46	0,68	1,5	0,72
Medição 5	1,45	0,72	1,51	0,74
Média	1,454	0,704	1,504	0,74
Desvio Padrão	0,0045	0,0148	0,0073	0,0115
Razão			1,02	

Fonte: Autor, 2018.

Na Figura 28 é notório o ganho de resistência à corrosão na região da solda para os corpos de prova submetidos a diferentes tempos de solubilização. Nos CPs 00, 01 e 02 foi

possível discriminar, com certa facilidade, a região da solda. Já para os tempos superiores a 5 minutos (CP 03, 04 e 05) essa região é praticamente imperceptível.

Figura 28 – Corpos de prova após *weld decay test*. Sendo **a)** 0 minutos; **b)** 2 minutos; **c)** 5 minutos; **d)** 10 minutos; **e)** 15 minutos e **f)** 20 minutos de solubilização.

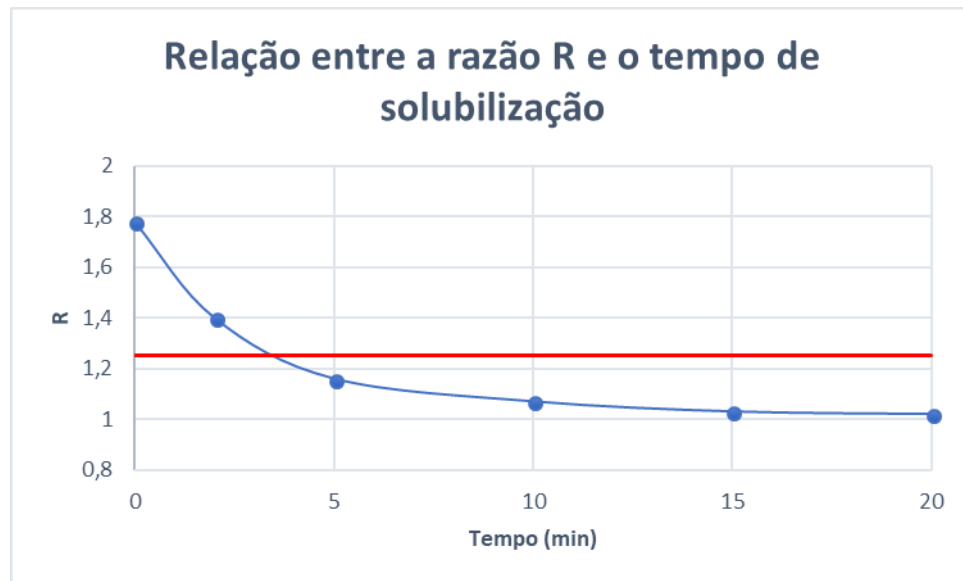


Fonte: Autor, 2018.

Após efetivado o tratamento térmico de solubilização, realizou-se ensaios de dureza (Rockwell B) a fim de se verificar a ocorrência de perdas nas propriedades mecânicas dos

corpos de prova. Como apresentado na tabela a seguir, não houve perdas significativas de dureza e, portanto, propriedades mecânicas para os corpos de prova solubilizados foram asseguradas.

Figura 29 – Gráfico da relação entre a razão R e o tempo de solubilização.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 9 – Resultado das medições de dureza para os diferentes tempos de solubilização.

	Material-base
ASTM A 269	90HRB (máx.)
Tipo 304	
Amostra 0	88 / 88 HRB
Amostra 1	89 / 88 HRB
Amostra 2	87 / 87 HRB
Amostra 3	88 / 86 HRB
Amostra 4	87 / 88 HRB
Amostra 5	86 / 88 HRB

Fonte: Autor, 2018.

Um olhar mais crítico dos valores de R para os diversos tempos de solubilização mostra que após 10 minutos sendo solubilizado, pouco se ganha em resistência à corrosão em tubos

com essa espessura, o que demonstra a importância deste estudo específico, já que com um tempo adequado evitou-se problemas de corrosão, mantendo-se a economia de energia pela adequação do tempo, evitando, também, residência excessiva nos fornos, o que levaria a problemas como o crescimento indesejável de grãos que comprometeria as propriedades mecânicas do material.



## 6. Conclusões

Como parte do estudo para determinar as consequências de uma solubilização deficiente ou ausente, a análise de falhas realizada nos tubos revelou as consequências diretas deste problema. Em um segundo momento, no estudo de solubilização, provou-se de fato a importância de tal procedimento para assegurar a resistência à corrosão desejada. Recomenda-se, portanto, a integração de ensaios de corrosão na norma ASTM A 249/ A 249M como requisito necessário para aprovação. No caso das espessuras estudadas, o tempo de solubilização de 10 minutos mostrou-se eficiente, trazendo o valor de R abaixo de 1,25 como preconizado pela norma ASTM A 249/ A 249M. A microestrutura mostra que com este tempo já se consegue uma boa solubilização, garantindo praticamente a dissolução da ferrita delta.





## 7. Referências Bibliográficas

- [1] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A 249/ A 249M**: Standard Specification for Welded Austenitic Steel Boiler, Superheater, Heat- Exchanger, and Condenser Tubes. 2008.
  
- [2] JACOME, D.L.F. **Caracterização Físico-química das Cinzas de Palha de Cana-de-Açúcar Através de Análises Térmicas Simultâneas (STA)**. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2014.
  
- [3] [http://www.worldstainless.org/what\\_is\\_stainless\\_steel/history](http://www.worldstainless.org/what_is_stainless_steel/history), 2018.
  
- [4] [http://www.metalica.com.br/pg\\_dinamica/bin/pg\\_dinamica.php](http://www.metalica.com.br/pg_dinamica/bin/pg_dinamica.php), 2018.
  
- [5] DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**. 3. Ed. New York: [s.n.], 1986. p. 751.
  
- [6] SOUZA, S.A., **Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos**: Fundamentos Teóricos e Práticos. ed.5. 1969.
  
- [7] DAVIS, J.D. **ASM Specialty Handbook: Stainless Steels**. 1994. p. 576.
  
- [8] CALLISTER, W.D., RETHWISCH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais**: Uma Introdução. ed.8. p.817. 2010.
  
- [9] KIM, Y.H. et al. The effect of sigma phases formation depending on Cr/Ni equivalent ratio in AISI 316L weldments. **Materials and Design**, v.32, p 330-336, 2011.
  
- [10] [http://www.ssina.com/overview/alloyelements\\_intro.html](http://www.ssina.com/overview/alloyelements_intro.html).
  
- [11] SILVA, A.L.C., MEI, P.R. **Aços e Ligas Especiais**. Ed.2, p. 528. 1988.

[12][https://www.asminternational.org/documents/10192/3473242/74575G\\_CH.pdf/89fb8e86-a382-4f29-b082-c84e83ee64d7](https://www.asminternational.org/documents/10192/3473242/74575G_CH.pdf/89fb8e86-a382-4f29-b082-c84e83ee64d7).

[13] PADILHA, A.F., GUEDES, L.C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades**. P.160.1994.

[14] AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS. **ASM Handbook: Heat treating**, v.4, 1991.

[15] RIBBE, A.P. et al. **Corrosão e Tratamentos Superficiais dos Metais**. P.508. 1971.

[16] JA. M. KOLOTYRKIN, **Pitting Corrosion of Metals**, CORROSION. 1963;19(8):261t-268t.

[17] N.D. Tomoshav, G.P. Chernova and O.N. Markova, **Corrosion**, 20 (1964),p. 166t.

[18] DU TOIT, M., VAN ROOYEN, G.T., SMITH, D. **An Overview of the Heat-Affected Zone Sensitization and Stress Corrosion Cracking Behaviour of 12% Chromium Type 1.4003 Ferritic Stainless Steel**. v.51, p. 41–50, 2007.

[19] HSIEH, C.C. WU, W. **Overview of Intermetallic Sigma ( $\sigma$ ) Phase Precipitation in Stainless Steels**. p.16, Jan. 2012.

[20] PUJAR, M.G., et al. Role of Delta-Ferrite in the Dissolution of Passive Films on the Austenitic Stainless-Steel Weld Metals. **Journal of Material Science Letters**. v.18, p 823-826, May 1999.

[21] ROBERTSON, J., FORREST, J.E. **Corrosion of Carbon Steels in High Temperature Acid Chloride Solutions**. v.32. p 521-540. 1991.

[22] BOSE, W.W., TARPANI, J.R., MILAN, M.T. General Aspects of Failure Analysis. In: AMERICAN SOCIETY FOR MATERIALS. **Failure Analysis of Heat Treated Steel Components**. 2008. p. 111-133.

[23] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E165 / E165M**: Standard Practice for Liquid Penetrant Examination for General Industry. 2012.

[24] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E18**: Standard Test Methods for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials. 2017.

[25] GARNER, A. **The Effect of Autogenous Welding on Chloride Pitting Corrosion in Austenitic Stainless Steel**. CORROSION. 1979.v.35. p.108-114.