

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

“AVALIAÇÃO DA ZONA TERMICAMENTE AFETADA DE UM AÇO  
INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO”

Autor: Ricardo Rodrigues Silva

Orientador: Prof. Paulo José Modenesi

Abril/2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Ricardo Rodrigues Silva

“AVALIAÇÃO DA ZONA TERMICAMENTE AFETADA DE UM AÇO  
INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO”

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

Área de concentração: Metalurgia da Transformação  
Orientador: Prof. Paulo José Modenesi

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2010

*À minhã Mãe, meu Pai, Lu e Gabi*

## **AGRADECIMENTOS**

A V&M do Brasil pela oportunidade, apoio e confiança depositada, fundamentais para que os objetivos desse projeto fossem alcançados.

Ao meu orientador, professor Dr. Paulo José Modenesi por acreditar em minha capacidade, pela paciência, pelas explicações e pela grande orientação dada na elaboração deste trabalho. É fascinante a motivação e conhecimento que tem pela metalurgia.

Aos engenheiros Ricardo Nolasco e Agnaldo Vasconcelos, pelas explicações e pela grande ajuda no decorrer do presente trabalho.

Ao Sr. Marcelo A. C. Ferreira, Superintendente de Pesquisa e Desenvolvimento da V&M do Brasil, pelo exemplo de dedicação profissional, amizade, apoio e incentivo.

Aos colegas da Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento, em especial aos colegas Flávio Guerra, Marília Lima, Camila Farias, Carla Bontempo, Luana Miriam, Kenia Maia Moraes, Antonio Esteves, Lauro Braga, Marcelo dos Santos, Reinaldo José de Almeida e Luciano dos Santos, pelo suporte na execução deste trabalho.

A toda equipe da Superintendência de Laminação Contínua, especialmente aos Srs. Ricardo Batista dos Santos, Luiz Alexandre Costa e Marcos Alexandre Rodrigues, pelo apoio nos desenvolvimentos industriais relativos ao projeto.

Aos colegas Bernardo Oliveira, Rafael Braga e Filipe Pontes da UFMG, pela dedicação na execução dos ensaios laboratoriais e grande ajuda na elaboração do trabalho.

Ao professor André Luiz Costa e Silva da EEIMVR-UFF, pelas explicações e ajuda no entendimento do software Thermo-Calc.

A minha família e amigos, especialmente aos meus pais, Antônio e Vera e minha irmã Luciana pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida e por me

enriquecerem com seus exemplos pessoais de luta, dedicação e me ensinarem o verdadeiro conceito de família.

À Gabi, pela realização de um grande sonho durante esses dois anos de trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	xii
RESUMO .....	xiii
ABSTRACT .....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVO .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Aços inoxidáveis Supermartensíticos .....	4
3.1.1 Efeitos dos elementos de liga .....	7
3.1.2 Ferrita Delta.....	13
3.1.3 Austenita Retida .....	17
3.1.4 Fases Secundárias .....	18
3.2 Soldagem.....	18
3.2.1 Processos de soldagem.....	19
3.2.2 Processo de soldagem GTAW .....	21
3.2.3 Processo de soldagem FCAW .....	23
3.2.3 Ciclo Térmico de Soldagem.....	25
3.3 Soldagem dos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos .....	28
3.3.1 Metal de adição .....	29
3.3.2 Dureza .....	29
3.3 Aspectos Gerais de Corrosão .....	31
3.3.1 Corrosão Sob Tensão (CST) .....	32
3.3.2 Corrosão Generalizada.....	34
3.3.3 Corrosão por pite .....	34
3.3.4 Corrosão Intergranular .....	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
4.1 Material Estudado .....	38
4.2 Metodologia .....	38
4.2.1 Simulações no Thermo-calc.....	39
4.2.2 Testes de Soldagem .....	40
4.2.3 Simulação do ciclo térmico de soldagem .....	41

4.2.4 Caracterização do MB e ZTA.....	42
4.2.5 Soldagem circunferencial (girth welds) .....	43
4.3 Caracterização da Junta Soldada .....	46
4.3.1 Caracterização Microestrutural .....	46
4.3.2 Microdureza.....	46
4.3.3 Tenacidade.....	46
4.3.4 Tração .....	47
4.3.5 Ensaio de corrosão sob tensão - Four Point. ....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
5.1 Simulação pelo Thermo-Calc .....	52
5.2 Simulação dos Ciclos térmicos de Soldagem.....	62
5.3 Avaliação microestrutural.....	64
5.3.1 Metal base .....	64
5.3.2 ZTA.....	65
5.3 Soldagem circunferencial.....	88
5.5 Tenacidade .....	90
5.6 Microdureza .....	92
5.7 Tração.....	93
5.8 Corrosão Sob Tensão (CST).....	94
6. CONCLUSÃO .....	98
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	100
8. BIBLIOGRAFIA .....	101

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Efeito da temperatura na taxa de corrosão, corrosão localizada e CST do supermartensítico em comparação com o convencional inoxidável martensítico. Condições experimentais – 0,01 bar (1 kPa) de H <sub>2</sub> S, 30 bar (3 MPa) de CO <sub>2</sub> , 5% NaCl, 100% Limite de escoamento, imerso por 336 h. <sup>[2]</sup> .....	5
Figura 3.2: Distribuição de fases na liga supermartensítica (baixo C-Fe-Cr-Ni-Mo). <sup>[3]</sup> .....	6
Figura 3.3: Diagrama de equilíbrio para o Fe-C-Cr, de um aço baixo teor de carbono. <sup>[2]</sup> .....	8
Figura 3.4: Influência do Ni sobre a faixa de estabilidade da austenita no sistema Fe-Cr. <sup>[2]</sup> .....	9
Figura 3.5: Influência do Mo sobre a faixa de estabilidade da austenita no sistema Fe-Cr <sup>[2]</sup> .....	10
Figura 3.6: Efeito do teor de Mo na taxa de corrosão e susceptibilidade a SSC. <sup>[3]</sup> .....	10
Figura 3.7: (a) Martensita revenida após tempera e revenimento. (b) precipitados de carbonitreto de Ti (C,N). <sup>[1]</sup> .....	11
Figura 3.8: Diagrama de equilíbrio para o sistema ternário Fe-Cr-C com 13%Cr em peso. L, c1 e c2, referem-se à fase líquida, M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> e M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , respectivamente. <sup>[2]</sup> .....	12
Figura 3.9: a) Ferrita delta poligonal em uma matriz martensítica revenida. b) Ferrita delta em uma matriz martensítica revenida. c) Ferrita globular em uma matriz martensítica revenida. <sup>[7]</sup> .....	14
Figura 3.10: Comparação das curvas de transição <sup>[8]</sup> .....	14
Figura 3.11: Diagrama de Schaeffler. F, M e A representam a ferrita, austenita e martensita, respectivamente. <sup>[2]</sup> .....	15
Figura 3.12: Diagrama Ferrita-Martensita com linhas de ferrita em fração volumétrica. <sup>[2]</sup> .....	16
Figura 3.13: (a) Região clara ilustrando o campo martensítico e região escura referente a austenita retida. (b) difração de elétrons da área selecionada correspondente ao campo escuro da austenita retida <sup>[8]</sup> .....	17
Figura 3.14: Soldagem por pressão (esquemática) <sup>[13]</sup> .....	20
Figura 3.15: Soldagem por fusão (esquemático) <sup>[13]</sup> .....	20
Figura 3.16: Soldagem GTAW [12] .....	22
Figura 3.17: Soldagem FCAW <sup>[14]</sup> .....	24
Figura 3.18: Utilização de termopares para o estudo da variação de temperaturas em soldagem. <sup>[15]</sup> .....	27

Figura 3.19: Diagrama esquemático de um simulador de ciclos térmicos. <sup>[12]</sup> .....	28
Figura 3.20: Perfil de dureza para o processo GTAW <sup>[16]</sup> .....	30
Figura 3.21: Perfil de dureza para o processo GMAW [16].....	301
Figura 3.22: Esquema de combinação de eventos necessários para que ocorra CST <sup>[6]</sup> .....	33
Figura 3.23: morfologia do pite – (a) metal base, b) zona termicamente afetada, c) zona fundida <sup>[28]</sup> .....	36
Figura 4.1: a) Representação esquemática da soldagem bead-on-plate <sup>[2]</sup> . b) Solda real bead-on-plate do inoxidável supermartensítico. ....	40
Figura 4.2: Detalhe da preparação dos chanfros. a) Chanfro em meio V, $\Phi 10,54\text{mm}$ , $\alpha 30^\circ$ , $r = 1$ a $2\text{mm}$ e a $5\text{mm}$ ; b) Chanfro em V, $\Phi 10,54\text{mm}$ , $\alpha 30^\circ$ , $r 1$ a $2\text{mm}$ e a $5\text{mm}$ . ....	43
Figura 4.3: Montagem utilizada para mecanização da soldagem. ....	44
Figura 4.4: Esquema para medição de microdureza .....	46
Figura 4.5: Desenho esquemático da junta de topo com chanfro “meio V” .....	47
Figura 4.6: Esquema de dimensões do corpo de prova para ensaio de tração. ....	47
Figura 4.7: Esquema de retirada dos corpos de prova de tração. ....	48
Figura 4.8: Desenho esquemático do teste. ....	49
Figura 4.9 : Desenho esquemático do corpo de prova e da região da junta soldada de onde o corpo de prova foi retirado. ....	49
Figura 4.10: Planejamento dos testes de corrosão Four "Point" . Os resultados aprovado e reprovado são ilustrações para identificar o próximo passo a ser seguido na sequência de teste.....	51
Figura 5.1: Fração de fases em função da temperatura para o aço Super 13Cr. Legenda: (1) Ferrita – BCC_A2, (2) Fase Chi – CHI_A2, (3) Austenita – FCC_A1#1, (4) Carbonitreto de titânio – FCC_A1#3 e (5) Líquido.....	52
Figura 5.2: Fração molar do carbonitreto de titânio em função da temperatura.....	53
Figura 5.3: Fração molar do composto intermetálico (fase CHI) em função da temperatura.....	53
Figura 5.4: Campos de estabilidades das fases $\alpha$ , $\delta$ e $\gamma$ , em função do teor de carbono. ....	55

Figura 5.5 : Campos de estabilidades das fases $\alpha$ , $\delta$ e $\gamma$ , em função do teor de cromo. ....	56
Figura 5.6: Desenho esquemático da formação da ZTA do aço supermartensítico. ....	57
Figura 5.7: Desenho esquemático mostrando a evolução microestrutural na região A <sup>[2]</sup> . ....	59
Figura 5.8: Desenho esquemático mostrando a evolução microestrutural na região B <sup>[2]</sup> . ....	60
Figura 5.9: Gráfico com os ciclos térmicos modelados para as três condições de energia. ....	62
Figura 5.10: macrografia das seções transversais dos cordões obtidos nos testes de números: a) teste 1 – 0,5kJ/mm, b) teste 2 – 1,5kJ/mm, c) teste 3 – 2,8kJ/mm. ....	66
Figura 5.11: Microestrutura da solda do aço supermartensítico em diferentes aportes térmico. a) HI = 0,5kJ/mm b) HI = 1,5kJ/mm c) HI = 2,8kJ/mm ....	67
Figura 5.12: Microestrutura da região A da ZTA do aço supermartensítico com HI = 0,5kJ/mm. (a) morfologia da austenita (b) presença de ferrita $\delta$ . ....	69
Figura 5.13: Microestrutura da região A da ZTA do aço supermartensítico com HI = 1,5kJ/mm. (a) morfologia da austenita (b) presença de ferrita $\delta$ . ....	70
Figura 5.14: Microestrutura da região A da ZTA do aço supermartensítico com HI = 2,8kJ/mm. (a) morfologia da austenita (b) presença de ferrita $\delta$ . ....	71
Figura 5.15: Micrografia óptica da região B para HI = 0,5 kJ/mm. (a) 200 x (b) 500 x. ....	73
Figura 5.16: Micrografia óptica da região B para HI = 1,5 kJ/mm. (a) 200 x (b) 500 x. ....	74
Figura 5.17: Micrografia óptica da região B para HI = 2,8 kJ/mm. (a) 200 x (b) 500 x. ....	75
Figura 5.18: Microscopia eletrônica de varredura da região B para HI = 1,5kJ/mm. ....	76
Figura 5.19: Microscopia eletrônica de varredura da região Região B para HI = 2,8kJ/mm. ....	77
Figura 5.20: Quantificação da ferrita delta em função do heat input aplicado. ....	78
Figura 5.21: Comparação estatística do percentual de ferrita delta em função do heat input ....	80
Figura 5.22: Microestrutura da região C, aporte térmico de 0,5kJ/mm (a)100x (b)200x. ....	81
Figura 5.23: Microestrutura da região C, aporte térmico de 1,5kJ/mm (a)100x (b)200x. ....	81
Figura 5.24: Microestrutura da região C, aporte térmico de 2,8kJ/mm (a)100x (b)200x. ....	82

Figura 5.25: Microestrutura da região D, 200x. (a) HI = 0,5kJ/mm (b) HI = 1,5kJ/mm (c) Hi = 2,8kJ/mm.....	83
Figura 5.26: Resultado de microdureza (HV) do cordão de solda para HI = 0,5kJ/mm .....	84
Figura 5.27: Resultado de microdureza (HV) do cordão de solda para HI = 1,5kJ/mm .....	85
Figura 5.28: Resultado de microdureza (HV) do cordão de solda para HI = 2,8kJ/mm .....	85
Figura 5.29: Comparação estatística do percentual de ferrita delta em função do heat input. ....	87
Figura 5.30: Microestrutura do metal base. (a) 200x (b) 500x .....	65
Figura 5.31: (a) Precipitado carbonitreto de titânio presente na matriz 3000x (b) composição química do precipitado (microscopia eletrônica de varredura e EDS).....	65
Figura 5.32: (a) Macrografia da região soldada. (b) Microestrutura da Zona fundida (último passe – FCAW – 200x).....	88
Figura 5.33: (a) interface entre 2° (GTAW) e 3° passe (FCAW) (b) interface entre 5° e 6° passe (FCAW).....	89
Figura 5.34: Microestrutura da ZTA (a) 100x (b) 200x. ....	90
Figura 5.35: Resultado dos ensaios charpy para as diversas regiões da junta.....	91
Figura 5.36 : Superfície de fratura do corpo de prova de impacto ensaiado a – 40°C. (a) representa a ZF (b) representa a ZTA.....	92
Figura 5.37 : Perfil de dureza no lado interno e externo do cordão de solda. ....	93
Figura 5.38 : Superfície de fratura do corpo de prova de tração.....	94
Figura 5.39: Resultado dos testes de corrosão sob tensão .....	95
Figura 5.40: Micografia óptica da trinca iniciada na ZTA – 50 x.....	95
Figura 5.41: Micografia óptica da trinca iniciada na ZTA – 200x. ....	96
Figura 5.42: Micografia óptica da trinca iniciada na ZTA – 1000x. ....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Evolução das fórmulas de cromo e níquel equivalente <sup>[2]</sup> .....	16
Tabela 3.2: Processos de soldagem por fusão <sup>[12]</sup> .....	21
Tabela 3.3: Vantagens, limitações e aplicações da soldagem GTAW <sup>[12]</sup> .....	23
Tabela 3.4: Vantagens, limitações e aplicações da soldagem FCAW <sup>[12]</sup> .....	24
Tabela 3.5: Resultado do teste de corrosão Four Point de juntas soldadas de Super 13Cr usando dois tipos diferentes de consumíveis.....	29
Tabela 3.6: Condições de soldagem <sup>[16]</sup> .....	30
Tabela 4.1: Composição química especificada do material estudado.....	38
Tabela 4.2: Parâmetros de soldagem usados.....	41
Tabela 4.3: Propriedades físicas do aço inoxidável martensítico usado no modelamento.....	42
Tabela 4.4: Condições de soldagem usadas na simulação.....	42
Tabela 4.5: Composição do ataque Villela e LB.....	43
Tabela 4.6: Composição química típica dos consumíveis utilizados. Valores de catálogo.....	45
Tabela 4.7: Parâmetros de soldagem.....	45
Tabela 5.1: Resultado da simulação do ciclo térmico.....	62
Tabela 5.2: Largura estimada através da simulação para as regiões A, B e C da ZTA.....	63
Tabela 5.3: Comparação da largura da ZTA entre o simulado e real.....	86
Tabela 5.4: Propriedades mecânicas da junta soldada.....	93

**LISTA DE ABREVIATURAS**

AWS = American Welding Society

CC = Corrente Contínua

CCC = Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado

CST = Corrosão Sob Tensão

FCAW = Flux Cored Arc welding

LF = Linha de fusão

FH = Fragilização pelo Hidrogênio

GMAW = Gas Metal Arc Welding

LE = Limite de Escoamento

MB = Metal de Base

M<sub>f</sub> = Temperatura Final da Transformação Martensítica

M<sub>i</sub> = Temperatura Inicial da Transformação Martensítica

NACE = National Association of Corrosion Engineers

PREN = Pitting Resistance Equivalent Number

SMSS = Super Martensitic Stainless Steel

SSC = Sulfide Stress-Cracking

ZF = Zona Fundida

ZTA = Zona Termicamente Afetada

$\gamma$  = Austenita

$\alpha$  = Ferrita

$\delta$  = Ferrita Delta

## RESUMO

Atualmente existe uma forte tendência para a exploração de reservas de petróleo em locais que tornam a operação com alto nível de complexidade. Dentre essas dificuldades, encontram-se, como exemplo, contaminantes como o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), altas temperatura e pressões, grande profundidade dos poços incluindo camadas de sal e a distância elevada que se encontram da costa. Todas estas dificuldades forçam as companhias de exploração a buscarem novas tecnologias. Os aços inoxidáveis supermartensíticos já são usados há bastante tempo em colunas de produção e começam a aparecer como uma alternativa para linhas de condução (“Line Pipe”), por apresentarem boa resistência à corrosão e boa soldabilidade comparada aos demais aços martensíticos já utilizados na indústria petrolífera. Além disto, quando comparados aos aços do tipo Super Duplex para uma mesma aplicação, são economicamente mais viáveis em função de seu menor custo. Assim, este trabalho foi proposto com o objetivo de contribuir para um melhor entendimento da soldabilidade do aço supermartensítico produzido na V&M do Brasil, com ênfase para a microestrutura da ZTA, zona mais crítica da junta soldada. Foi utilizado o software Thermo-Calc para uma previsão da constituição da ZTA. Os dados obtidos pela simulação foram correlacionados de forma qualitativa com a microestrutura de amostras do material submetidas a três diferentes aportes térmicos de soldagem. Foi feita também uma soldagem circunferencial com chanfro para avaliação do comportamento mecânico e principalmente a resistência a corrosão da junta. Os resultados da simulação permitiram identificar três regiões com diferentes características na ZTA. Estas incluem uma região, onde ocorre a completa transformação do material em ferrita a altas temperaturas com um forte crescimento de grão. Em outra região, a alta temperatura, uma transformação parcial da austenita em ferrita, formando, assim, uma região bifásica ( $\gamma + \delta$ ). Na terceira região, ocorre a austenitização completa no aquecimento. No resfriamento, a austenita se transforma novamente em martensita (não revenida). O perfil de dureza da ZTA, para os três níveis de energia, foi similar. Valores de dureza mais altos foram atribuídos à formação de martensita não revenida (“martensita fresh”). Os testes mecânicos apresentaram resultados satisfatórios e os resultados de corrosão mostraram, para a junta soldada, um comportamento similar ao do metal (base sendo aprovado no teste “four point” com um pH 4,5 e pressão de 1 psi de  $\text{H}_2\text{S}$ ). O teste foi realizado com uma tensão igual a 90% do limite de escoamento mínimo (655 MPa), solução 20,91 g/L de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  à

temperatura ambiente. Os resultados do trabalho confirmam uma real possibilidade de uso do aço inoxidável supermartensítico em aplicações line pipe.

## ABSTRACT

Nowadays, there is a strong trend for exploiting oil and gas in places that demand a high level of operation complexity. There are, for example, the presence of high levels of contaminants (mainly carbon dioxide, CO<sub>2</sub>, and sulphide, H<sub>2</sub>S), high temperature and pressures, high depth including salt layers and high distance from the shore. All these difficulties have forced companies to search for new exploration technologies. Supermartensitic stainless steels are already used as casing in production wells. Now, they appear as an alternative material for pipe line, due to their good corrosion resistance and weldability. Moreover, when compared to Super Duplex steels for this application, they are more economically due to their lower production cost. This study aimed to contribute for a better understanding of the weldability of a supermartensitic stainless steel that is being produced by V & M do Brazil. This study emphasizes the microstructure of HAZ, the most critical zone of the weld. The Thermo-Calc software was used as a tool to analyze the formation of the HAZ of this steel. The obtained data were qualitatively correlated to the microstructure of the material submitted to three different heat inputs. The three regions with different characteristics were identified in the HAZ. At the highest temperatures, Region A is characterized by the complete transformation of the material to ferrite with a strong grain growth. In Region B, a partial transformation of austenite into ferrite occurs forming a two-phase region ( $\gamma + \delta$ ). In the region C, complete austenitizing occurs close to the peak temperature. On cooling, this austenite transforms to martensite (not tempered). The hardness profile of HAZ for the three energy levels was similar. Higher hardness in this zone was attributed to the formation of non-tempered martensite. A circumferential joint was welded and its mechanical properties and corrosion resistance was investigated. The mechanical tests showed satisfactory results and the corrosion behavior of weld metal was similar to the base metal. Both passed in the "four point" test with a pH of 4.5 and 1 psi of H<sub>2</sub>S. The test was conducted with a stress equal to 90% of the minimum specified yield strength (655 MPa) and a 20.91 g/L solution of CH<sub>3</sub>COONa at room temperature. The results of the study showed a real possibility of using supermartensitic stainless steel in line pipe applications.

## 1. INTRODUÇÃO

Dentro do cenário mundial do mercado de óleo e gás existe hoje uma tendência de exploração de reservas que no passado não ofereciam retorno, devido às condições adversas de exploração. O aumento do preço do petróleo e seus derivados e a atual necessidade destes produtos funcionam como uma alavanca destas atividades até então inviáveis.

Dentre as principais dificuldades encontradas hoje, uma é a presença nas reservas de contaminantes como o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Além desta, destacam-se também altas temperatura e pressões, profundidade dos poços incluindo camadas de sal e a distância que se encontram da costa. Estas dificuldades forçam as companhias de exploração a buscarem novas tecnologias e materiais.

Os aços inoxidáveis martensíticos, comumente chamados 13Cr, já são usados há algum tempo como tubos de produção (tubing), por apresentar uma boa resistência mecânica e uma moderada resistência a corrosão por  $\text{CO}_2$ . Entretanto, estes aços martensíticos convencionais são susceptíveis a corrosão por  $\text{H}_2\text{S}$  e não apresentam uma boa soldabilidade, sendo portanto, limitados para aplicações onde a soldagem e resistência a  $\text{H}_2\text{S}$  são necessárias.

Para garantir um melhor desempenho, novas gerações de aços martensíticos foram desenvolvidas, dentre estas se encontra o aço inoxidável supermartensítico (SuperMartensitic Stainless Steel - SMSS). Este novo modelo de liga garante uma melhoria nas propriedades mecânicas combinado à resistência à corrosão quando comparado aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais, além de apresentar também melhor soldabilidade. Outro fator de suma importância é o custo destes aços, sendo economicamente mais viável do ponto de vista de menor valor quando comparados aos aços do tipo Super Duplex para uma mesma aplicação. Como uma consequência de suas características interessantes, estes têm sido, recentemente, muito procurados pelas indústrias petrolíferas no mercado nacional (Petrobras) e internacional (mercado americano e europeu).

O aço inoxidável supermartensítico, por apresentar uma melhor soldabilidade, começa a aparecer como uma alternativa para aplicação em linhas de condução, onde a

soldagem é importante. Assim é fundamental um aumento na curva de aprendizagem das características deste material e, em particular, de sua soldabilidade.

O presente trabalho irá apresentar, para um aço desse tipo, um estudo sobre as alterações microestruturais que ocorrem durante o ciclo térmico de soldagem na tentativa de um melhor entendimento da formação da ZTA, bem como uma avaliação de suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão sob tensão.

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho se propõe a realizar um estudo da soldabilidade no aço inoxidável supermartensítico e terá como principais objetivos:

- Avaliar o comportamento da ZTA durante a soldagem, comparando o resultado de análises metalográficas com diagramas de fase previstos por um programa de modelagem termodinâmica (Thermo-calc);
- Avaliar o desempenho de juntas em relação ao metal de base, levando em conta propriedades mecânicas e resistência à corrosão, procurando, desta forma, definir uma melhor condição de soldagem.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aços inoxidáveis Supermartensíticos

Nas últimas décadas foram desenvolvidas novas classes de aços inoxidáveis martensíticos, com composição química variando entre 0,01 a 0,1% C, 11 a 13% Cr e 2 a 6% Ni. Estes aços atendem às necessidades de diferentes áreas da indústria, particularmente a petrolífera, apresentando boa resistência à corrosão em ambientes de alta agressividade, figura 3.1, associada à boa resistência mecânica. São os aços inoxidáveis supermartensíticos caracterizados com base no sistema Fe-Cr-Ni-Mo, possuindo baixos teores de C, N, P e S. Classifica-se em três classes: baixo teor de Cr, Ni e Mo (11%Cr, 2,5%Ni, 0,1%Mo); médio teor de Ni e Mo (12%Cr, 4,5%Ni e 1,5%Mo) e alto teor de Ni e Mo (12%Cr, 6,5%Ni e 2,5%Mo).<sup>[1]</sup> Contudo, o uso dessas ligas tem sido restrito, principalmente em aplicações onde a soldagem é necessária. É um desenvolvimento recente e muitas de suas propriedades ainda são motivos de investigações.

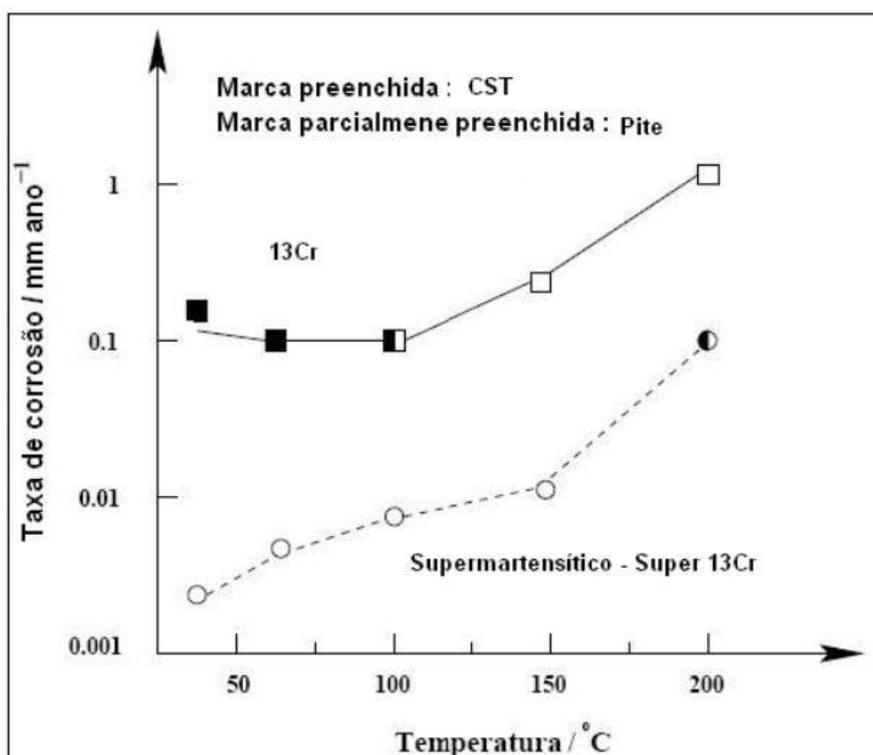


Figura 3.1: Efeito da temperatura na taxa de corrosão, corrosão localizada e CST do aço supermartensítico em comparação com o convencional inoxidável martensítico. Condições experimentais – 0,01 bar (1 kPa) de H<sub>2</sub>S, 30 bar (3 MPa) de CO<sub>2</sub>, 5% NaCl, 100% Limite de escoamento, imerso por 360 h. [2]

Baseado em observações microestruturais, verifica-se pelo diagrama mostrado na figura 3.2, as regiões de diferentes tipos de microestrutura obtidas à temperatura ambiente para uma liga 0,01%C-Fe-Cr-Ni-Mo<sup>[3]</sup>.

O conceito básico para melhorar a resistência à corrosão generalizada e localizada é aumentar o teor de cromo efetivo na matriz, reduzindo o teor de carbono. A adição de cromo pode favorecer a formação de ferrita delta restringindo a faixa de composição em que a martensita é formada como mostrado na figura 3.2. A adição de níquel estabiliza a austenita e restringe a presença de ferrita delta, embora em excesso leve à presença de austenita à temperatura ambiente, porque a temperatura final de transformação (M<sub>f</sub>) passa a ser abaixo da temperatura ambiente. Apesar de o molibdênio ser um elemento estabilizador da ferrita e abaixar a temperatura M<sub>i</sub>, sua adição é importante para aumentar a resistência à corrosão generalizada e CST. Com essa diminuição do teor de carbono, a possibilidade de uma melhora na soldabilidade do aço é esperada. Além disso, uma melhor resistência à corrosão pode ser

conseguida na junta soldada com essas alterações do aço convencional 13Cr para o aço supermartensítico, porque o aumento da dureza na ZTA é restringido.<sup>[3]</sup>

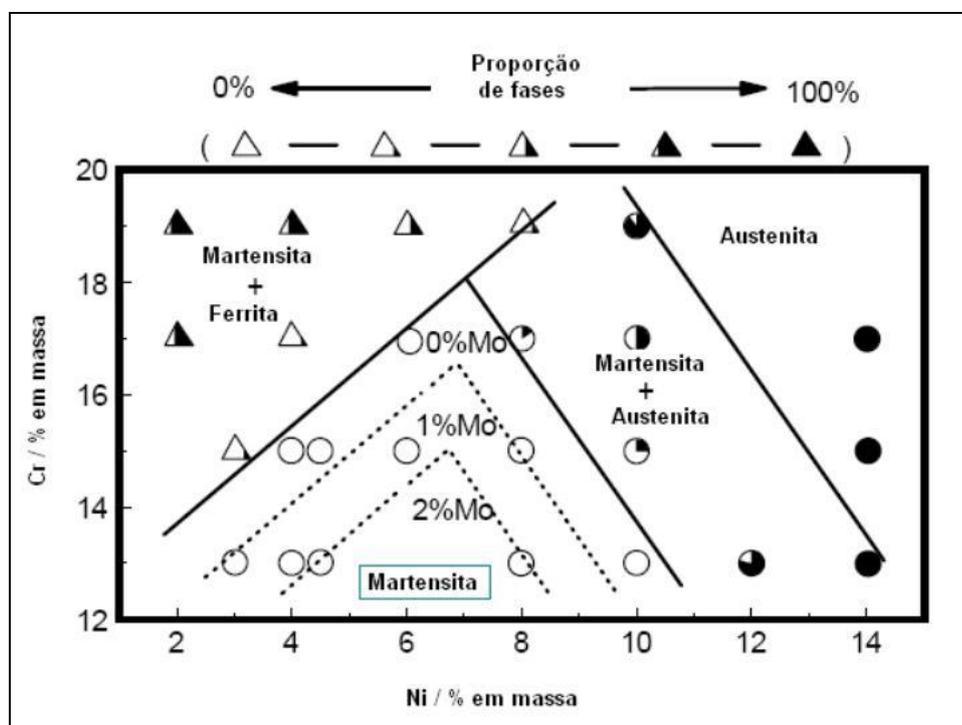


Figura 3.2: Distribuição de fases na liga supermartensítica (baixo C-Fe-Cr-Ni-Mo).<sup>[3]</sup>

Como resultado de todo esse balanço entre os elementos químicos e distribuição de fases, para adquirir resistência à corrosão e propriedades mecânicas adequadas, os aços SMSS são também muito sensíveis às condições de tratamento térmico em que são submetidos. Desta forma, problemas de controle envolvendo, por exemplo, temperatura de austenitização insuficiente ou tempo de permanência na austenitização muito curto e ciclos térmicos de revenimento inadequados podem degradar diferentes características destas ligas. Uma alta temperatura leva à formação de ferrita- $\delta$ . Trabalhos recentes<sup>[3]</sup> ainda evidenciam o aparecimento de fases de Laves e/ou austenita retida, que são fases indesejadas e que podem ocorrer devido a tratamentos térmicos inadequados.

Será detalhado a seguir o efeito dos elementos de liga e, posteriormente, da ferrita delta, austenita retida e fases secundárias nas propriedades do aço supermartensítico.

### 3.1.1 Efeitos dos elementos de liga

Para entender melhor os aspectos metalúrgicos dos aços inoxidáveis martensíticos e principalmente dos supermartensíticos, devem ser considerados os efeitos dos elementos de liga sobre a estabilidade das fases e propriedades mecânicas destas ligas.

#### i. Cromo

O Cromo é um componente básico nos aços inoxidáveis porque é o elemento que forma uma camada passiva na superfície do aço, garantindo a proteção contra a corrosão. Além disso, é um forte estabilizador da ferrita.

A figura 3.3 mostra parte do diagrama Fe-Cr e a presença dos dois tipos de ferrita que podem ser obtidos. A ferrita proveniente da solidificação (altas temperaturas) é conhecida como ferrita delta ( $\delta$ ), diferentemente da ferrita ( $\alpha$ ) proveniente da decomposição da austenita durante o resfriamento. A ferrita delta apresenta normalmente grãos maiores e morfologias típicas de estruturas de solidificação. A adição de cromo em excesso resulta na formação da ferrita delta, o que diminui a resistência e a tenacidade dos aços inoxidáveis martensíticos [2]. A ferrita delta é um constituinte indesejado e será mais detalhada ainda nesse estudo.

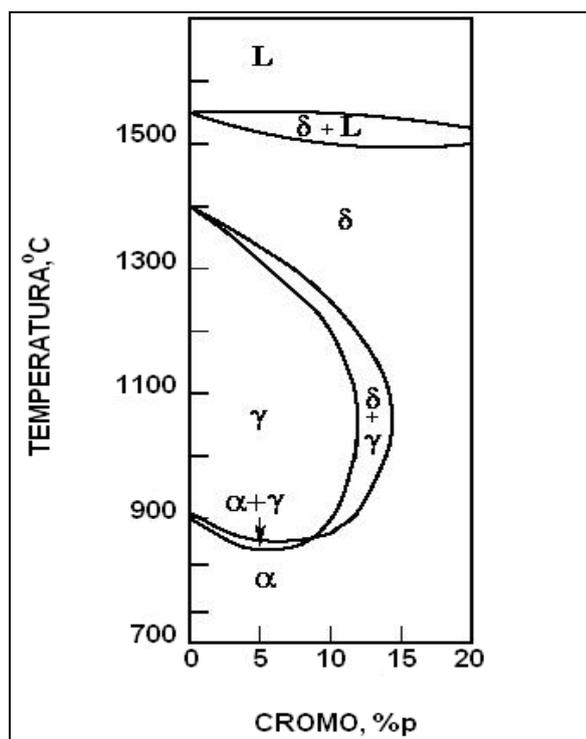


Figura 3.3: Diagrama de equilíbrio para o Fe-C-Cr, de um aço baixo teor de carbono. [2]

Os aços inoxidáveis com baixo teor de carbono (liga Fe – Cr – C baixo teor de carbono) podem ser ferríticos ou martensíticos, sendo a microestrutura dependente da composição. Analisando ainda a figura 3.3, observa-se que:

- Para um teor de cromo abaixo de 12% em peso, é possível obter uma microestrutura completamente martensítica, desde que o aço esteja completamente austenitizado em temperaturas elevadas.
- Para teores de cromo acima de 14% em peso, uma estrutura completamente ferrítica é obtida mesmo a temperaturas elevadas. Assim, o material não pode ser endurecido por têmpera.
- Entre o campo austenítico ( $\gamma$ ) e o campo ferrítico ( $\delta$ ), existe uma faixa restrita de composições em que o aço pode ser parcialmente transformado em austenita. Isto pode resultar em uma microestrutura variando entre ferrita delta, remanescente da solidificação e a martensita proveniente da transformação.

## ii. Níquel

O níquel é um elemento estabilizador da austenita. Nos aços supermartensíticos, como os teores de carbono e nitrogênio são baixos, a austenita pode ser estabilizada pela adição de níquel, como mostrado na figura 3.4. Além disso, este elemento melhora a tenacidade do material. É importante lembrar que, em quantidades altas de níquel, pode-se obter austenita retida na microestrutura, pois o Ni diminui a temperatura  $M_i$  e conseqüentemente a transformação em martensita não pode ser completada.<sup>[2]</sup>

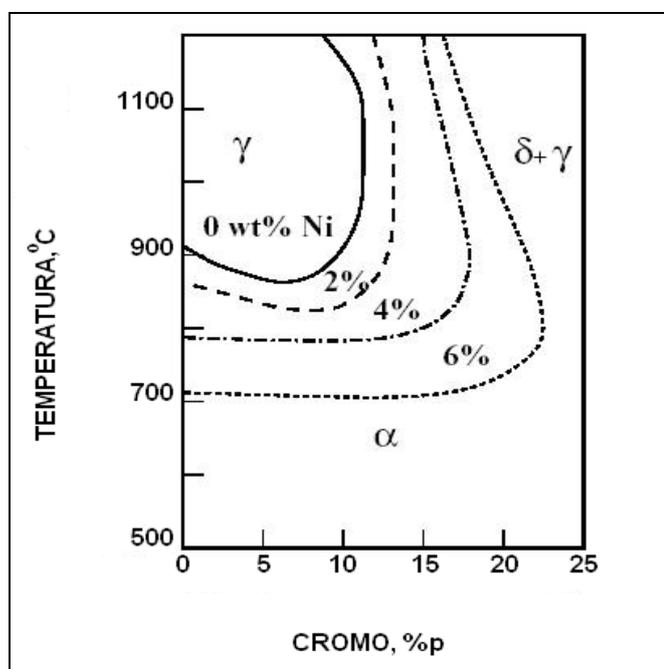


Figura 3.4: Influência do Ni sobre a faixa de estabilidade da austenita no sistema Fe-Cr.<sup>[2]</sup>

## iii. Molibdênio

Para aumentar a resistência à corrosão generalizada e corrosão sob tensão, a adição de molibdênio é essencial. A adição de molibdênio ao sistema Fe-Cr-Ni, além de estabilizar a ferrita, provoca o aparecimento de fases intermetálicas. O teor de molibdênio (Figura 3.5) na liga deve ser balanceado com a adição de elementos estabilizantes da austenita, tais como carbono, nitrogênio e níquel. Dependendo da agressividade do ambiente, a quantidade de molibdênio deve estar entre 0 e 3% em peso.<sup>[2]</sup>

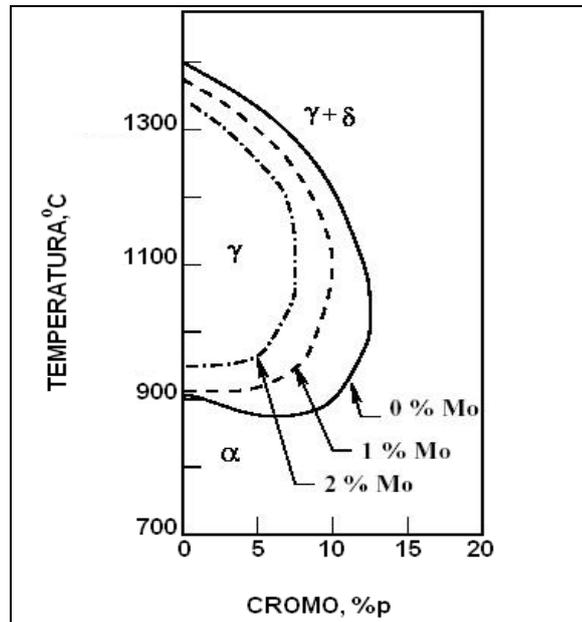


Figura 3.5: Influência do Mo sobre a faixa de estabilidade da austenita no sistema Fe-Cr <sup>[2]</sup>

A figura 3.6 mostra os resultados de taxa de corrosão e susceptibilidade a CST com a variação do teor de molibdênio em aços de baixo carbono. A taxa de corrosão (mm/ano) é fortemente reduzida com o aumento do teor de molibdênio. Para 2% de Mo, ou teores acima deste valor, o aço não sofre CST, enquanto que em aços com 1%, ou sem adição de Mo, ocorre CST ou formação de pite, quando expostos a um ambiente contendo 0,01 bar H<sub>2</sub>S, 3,0 MPa de CO<sub>2</sub>, 5% NaCl a 25°C e uma tensão constante no valor do limite de escoamento do material. <sup>[3]</sup>

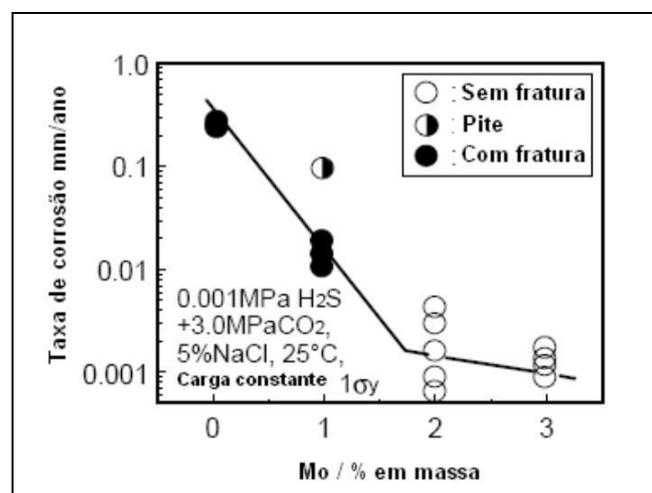


Figura 3.6: Efeito do teor de Mo na taxa de corrosão e susceptibilidade a SSC. <sup>[3]</sup>

#### iv. Titânio

Elemento conhecido como refinador de grão, forte estabilizador da ferrita e formador de carbonitreto muito estáveis Ti (N,C). Limita a precipitação de carbonitreto de cromo, molibdênio e vanádio, tais como  $M_2X$  e  $MX$ , que podem reduzir a resistência à corrosão e provocar endurecimento secundário durante o revenimento <sup>[4]</sup>.

Nos aços inoxidáveis supermartensíticos, temperados em água e com um tratamento de revenimento em uma temperatura de 630°C a microestrutura resultante é formada por martensita revenida, conforme mostra a figura 3.7(a) com tamanho de grão de aproximadamente 40 $\mu$ m e precipitados de carbonitreto de titânio Ti(C,N), figura 3.7(b). Essa microestrutura, martensita revenida e precipitados de carbonitreto de Ti em pequenas dimensões, resulta em um material com excelentes propriedades mecânicas<sup>[1]</sup>.

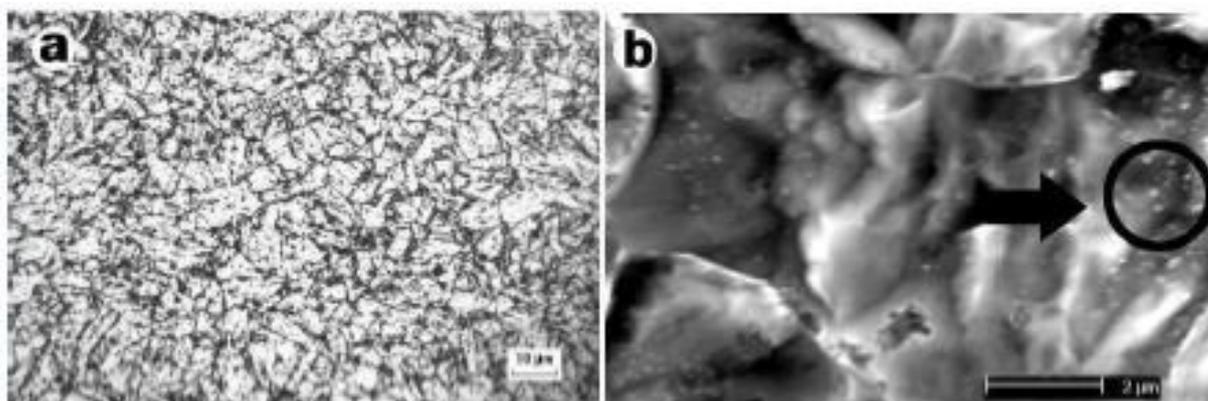


Figura 3.7: (a) Martensita revenida após tempera e revenimento. (b) precipitados de carbonitreto de Ti (C,N). <sup>[1]</sup>

#### v. Carbono e nitrogênio

O carbono e o nitrogênio são fortes estabilizadores da austenita nas ligas Fe-Cr, como mostrado na figura 3.8. Contudo, em aços inoxidáveis supermartensíticos, tanto o carbono quanto o nitrogênio precisam ter teores os mais baixos possíveis, por volta de 0,01% em peso. Isso ocorre porque a dureza da martensita aumenta diretamente com o aumento do teor de carbono e, portanto pode elevar a probabilidade de CST além de piorar a soldabilidade.

Além disto, teores mais elevados de carbono e nitrogênio, na presença de cromo (11-13%) e molibdênio (0-3%), podem levar a formação de uma gama de precipitados como, por exemplo,  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$ , o que diminui a concentração de cromo e molibdênio em solução sólida diminuindo a resistência à corrosão.

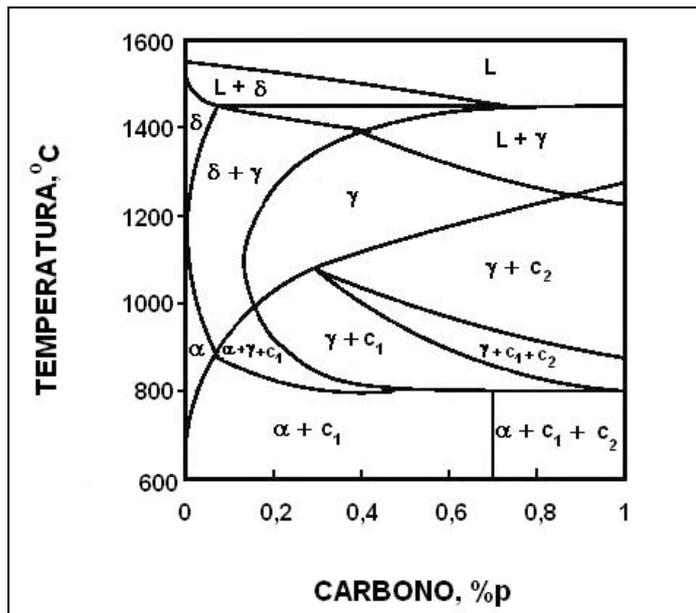


Figura 3.8: Diagrama de equilíbrio para o sistema ternário Fe-Cr-C com 13%Cr em peso. L, c1 e c2, referem-se à fase líquida,  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$ , respectivamente. <sup>[2]</sup>

#### vi. Outros elementos

- Manganês pode ser adicionado nos aços inoxidáveis supermartensíticos em concentrações acima de 2% em peso, para substituir o níquel por razões econômicas;
- Cobre, contribui para a resistência a corrosão em ambientes contendo  $CO_2$  ou  $CO_2/H_2S$ ;
- Silício é estabilizante da ferrita e não têm efeito direto sobre a precipitação de carbonetos e sobre a dureza da martensita. Contudo, para manter uma microestrutura completamente austenítica a elevadas temperaturas, a concentração de silício não pode exceder 0,7% em peso;
- Com relação ao vanádio, este está na matriz em maior proporção do que nos carbonetos, mas precipitados de VC são observados em aços com elevado teor de Si e, na ferrita delta, pode ocorrer precipitação de  $V_4C_3$ .

- O Nióbio, assim como o Ti, inibe a formação de carboneto de cromo devido ao fato de ter uma afinidade maior pelo carbono. Assim, precipita-se carbonitreto de nióbio e o cromo permanece em solução sólida.
- Alguns elementos indesejados como enxofre e fósforo são sempre mantidos com teores os mais baixos possíveis, tipicamente abaixo de 50 ppm e 200 ppm, respectivamente, para manter uma boa capacidade de deformação a quente e reduzir a susceptibilidade à corrosão SSC.<sup>[2]</sup>

### 3.1.2 Ferrita Delta

De uma maneira geral, a presença de ferrita delta nos aços inoxidáveis martensíticos está associada a menores valores de tenacidade. Apesar desta fase ser dúctil e tenaz, ela quase não dissolve carbono em sua matriz e durante um resfriamento mais lento, podem formar precipitados em seu contorno, sendo esta a principal razão que leva à diminuição da tenacidade do material <sup>[9]</sup>. A ferrita delta tende a apresentar maior facilidade para sofrer transformações de fase do que a austenita em virtude do maior coeficiente de difusão associado à sua estrutura cristalina CCC e à maior concentração de alguns elementos, como o Cr e Mo, nela dissolvidos. Como consequência da tendência das reações ocorrerem mais rapidamente na ferrita, dependendo da composição química do aço, as regiões de ferrita ou a interface entre esta e a austenita podem ser o local para a formação de compostos intermetálicos durante os tratamentos térmicos <sup>[5]</sup>.

Os aços inoxidáveis martensíticos têm tendência a formar ferrita delta, durante os processos de soldagem, na ZTA e ZF. A presença de ferrita delta nestes materiais tem sido relacionada a vários efeitos negativos sobre as propriedades mecânicas. Esta fase pode promover o aparecimento de trincas no material durante a solidificação e causar fragilização do mesmo nas temperaturas de serviço <sup>[6]</sup>. A Figura 3.9 ilustra alguns formatos que a ferrita delta pode apresentar em aços inoxidáveis martensíticos, quando soldados.

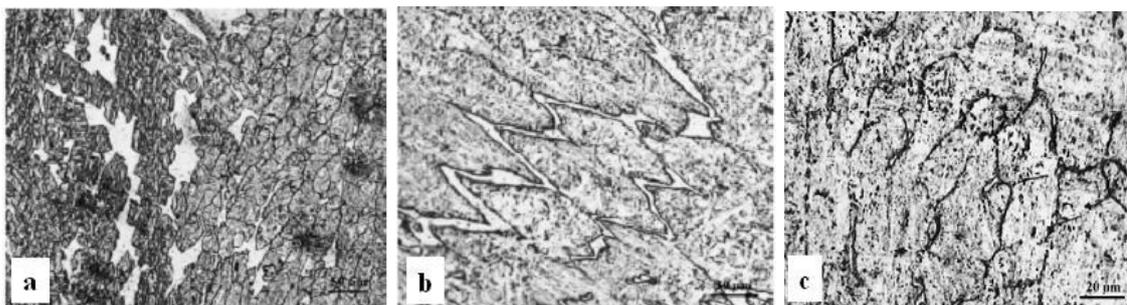


Figura 3.9: a) Ferrita delta poligonal em uma matriz martensítica revenida. b) Ferrita delta em uma matriz martensítica revenida. c) Ferrita globular em uma matriz martensítica revenida. <sup>[7]</sup>

Estudos recentes <sup>[8]</sup> evidenciam o efeito da ferrita delta na resistência ao impacto dos aços inoxidáveis supermartensíticos. A figura 3.10 compara curvas de transição de dois materiais temperados, sendo um deles com 14% de ferrita delta. Pode-se observar que o material contendo menor quantidade de ferrita delta apresenta uma menor temperatura de transição dúctil/frágil.

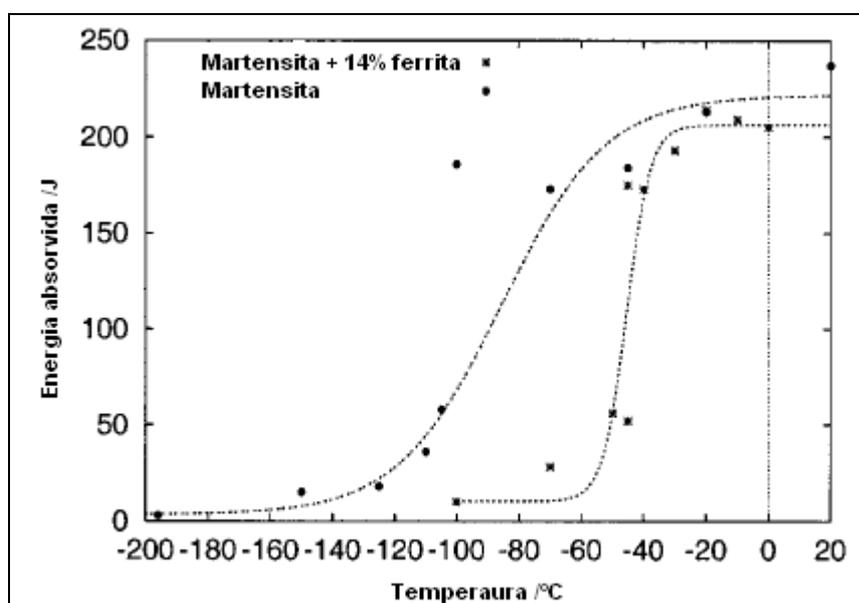


Figura 3.10: Comparação das curvas de transição <sup>[8]</sup>.

O diagrama de Schaeffler (figura 3.11) oferece um método razoável e muito utilizado de representação do efeito da composição da liga para a microestrutura do metal de solda à temperatura ambiente. A austenita, ferrita delta e martensita são representadas em termos da quantidade de níquel e cromo equivalentes. O níquel

equivalente foi empiricamente determinado levando em conta o efeito de alguns elementos estabilizadores da austenita na microestrutura do metal de solda. Da mesma maneira, o cromo equivalente foi determinado levando em consideração o efeito de elementos estabilizadores da ferrita.

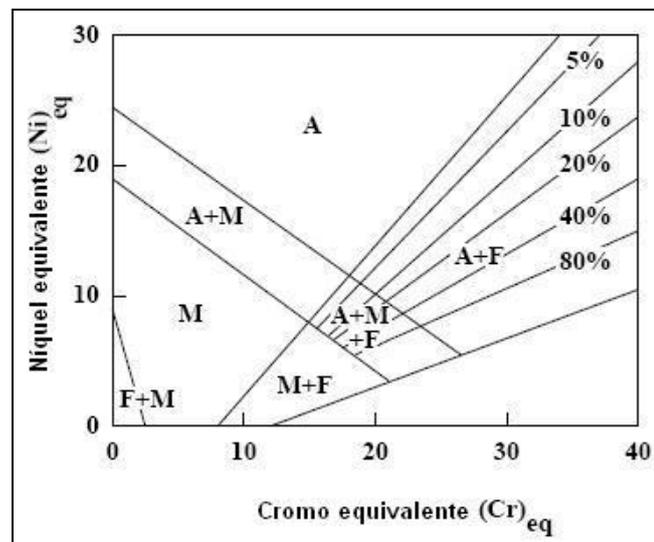


Figura 3.11: Diagrama de Schaeffler. F, M e A representam a ferrita, austenita e martensita, respectivamente. [2]

As regiões do diagrama de Schaeffler representam a microestrutura de cada classe de aço inoxidável e este permite uma primeira avaliação da microestrutura como função da composição da liga. Para a utilização deste diagrama, calculam-se os equivalentes de Cr e Ni (Equações 1 e 2). Assim, a microestrutura é determinada pela localização do ponto ( $Cr_{eq}$ ,  $Ni_{eq}$ ) no diagrama.

$$Ni_{eq} = Ni + 30C + 0,5Mn \quad (\% \text{ peso}) \quad \text{Equação 1}$$

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

O Diagrama de Schaeffler foi melhorado pela adição da contribuição do nitrogênio no Diagrama de Delong. O diagrama mostrado na Figura 3.12 foi desenvolvido mais recentemente por Balmforth para a faixa de composição química típica dos aços inoxidáveis martensíticos e fornece, para esta faixa de composição, o teor de ferrita delta em fração volumétrica. Neste sentido, ele representa um melhoramento significativo para a previsão da microestrutura na região composta por ferrita e

martensita. A Tabela 1 mostra a evolução das fórmulas para  $C_{req}$  e  $Ni_{eq}$  usadas em diferentes diagramas constitucionais <sup>[2]</sup>.

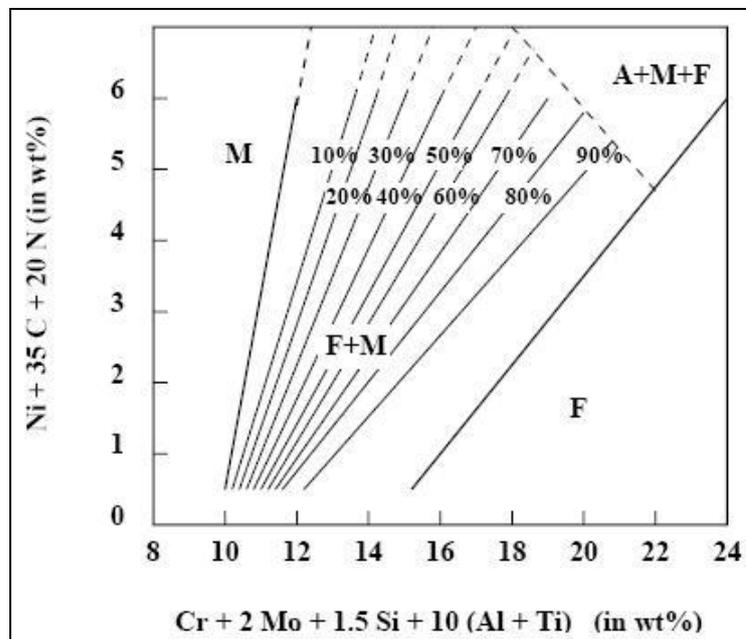


Figura 3.12: Diagrama Ferrita-Martensita com linhas de ferrita em fração volumétrica. <sup>[2]</sup>

Tabela 3.1: Evolução das fórmulas de cromo e níquel equivalente. <sup>[2]</sup>

Fonte	Ano	Cr-Equivalente (wt%)	Ni-Equivalente (wt%)
Schaeffler	1949	$Cr + Mo + 1.5Si + 0.5Nb$	$Ni + 0.5Mn + 30C$
Delong <i>et al.</i>	1956	$Cr + Mo + 1.5Si + 0.5Nb$	$Ni + 0.5Mn + 30(C + N)$
Kaltenhauser	1971	$Cr + 6Si + 8Ti + 4Mo + 2Al$	$4Ni + 2Mn + 40(C + N)$
WRC-1992	1992	$Cr + Mo + 0.7Nb$	$Ni + 0.25Cu + 35C + 20N$
Balmforth <i>et al.</i>	2000	$Cr + 2Mo + 10(Al + Ti)$	$Ni + 35C + 20N$

Os diagramas de Schaeffler e de Delong oferecem um caminho prático para a estimativa da microestrutura do material, contudo, o efeito que a taxa de resfriamento pode ter sobre estes balanços ainda não foi determinado de uma forma mais conclusiva <sup>[2]</sup>.

Recentes estudos <sup>[2]</sup> das transformações de fases que ocorrem na ZTA do aço inoxidável supermartensítico mostram a presença de traços de ferrita delta nas regiões formadas em elevadas temperaturas. Esta parte será mais detalhada adiante.

### 3.1.3 Austenita Retida

A austenita retida pode estar presente nos aços inoxidáveis martensíticos como o resultado de dois diferentes processos <sup>[2]</sup>. A adição de elementos de liga substitucionais diminui a temperatura  $M_i$  do material e, conseqüentemente, a transformação da austenita para a martensita pode ocorrer de uma forma incompleta. Por outro lado, a austenita pode remanescer na microestrutura como resultado de um tratamento térmico onde a temperatura no aquecimento ultrapassa o início da formação da austenita ( $Ac_1$ ). Essa austenita formada com o aquecimento acima de  $Ac_1$  é chamada também como austenita revertida <sup>[9]</sup>.

A figura 3.13 mostra a presença de austenita retida na forma de grãos alongados entre as ripas de martensita. Material analisado por microscopia eletrônica de transmissão <sup>[8]</sup>.

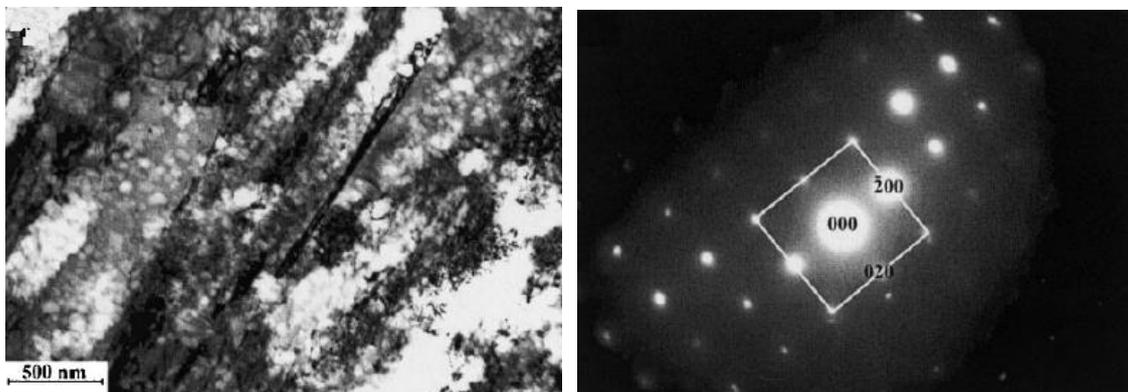


Figura 3.13: (a) Região clara ilustrando o campo martensítico e região escura referente a austenita retida. (b) difração de elétrons da área selecionada correspondente ao campo escuro da austenita retida <sup>[8]</sup>.

Em aços inoxidáveis martensíticos, a tenacidade e a ductilidade aumentam com a presença de grãos de austenita dispersos na matriz martensítica. Esta austenita pode se transformar em martensita em resposta a solicitações mecânicas. Esta transformação mecanicamente induzida pode absorver energia e assim, contribuir para elevar a tenacidade. Além disto, a expansão volumétrica associada à

transformação martensítica tende a fechar a trinca e aliviar a tensão na região. Este mecanismo absorve a energia de deformação durante a fratura e assim, limita a extensão da trinca <sup>[5]</sup>.

### 3.1.4 Fases Secundárias

Os aços inoxidáveis martensíticos são geralmente imunes à formação da fase sigma. A formação desta fase intermetálica é decorrente da decomposição da ferrita delta, através de uma transformação eutetóide. Portanto, como há um controle sobre a quantidade de ferrita delta presente nos aços inoxidáveis martensíticos, a fase sigma não se formará <sup>[10]</sup>.

A presença de molibdênio e cromo nos aços inoxidáveis pode levar à formação da fase chi ( $\chi$ , Fe<sub>36</sub>Cr<sub>12</sub>Mo<sub>10</sub>), após o tratamento térmico de tempera e revenimento, principalmente nos contornos de grãos e próximo a discordâncias dentro da matriz. A precipitação desta fase nos contornos de grãos leva a uma diminuição do teor de cromo que pode promover a corrosão intergranular. A diminuição de elementos que estariam em solução sólida (Cr, Mo, Ni) devido à formação da fase chi pode levar também a uma queda do limite de escoamento. <sup>[11]</sup>

A fórmula  $M_{23}C_6$  é a notação mais geral para o carboneto  $Cr_{23}C_6$ . Nessa representação, a letra M indica que o Fe, Ni e Mo podem substituir o Cr. Este carboneto possui estrutura cristalina CFC e se precipita preferencialmente nas regiões dos contornos de grãos e nas discordâncias no interior destes. Sua presença está associada à sensitização, ou sensibilidade à corrosão intergranular, e também, com a diminuição da ductilidade e tenacidade <sup>[10]</sup>.

## 3.2 Soldagem

Um grande número de diferentes processos utilizados na fabricação e recuperação de peças, equipamentos e estruturas é abrangido pelo termo SOLDAGEM. Classicamente a soldagem é considerada como um método de união, porém, muitos processos de soldagem ou variações destes, são usados para a deposição de material sobre uma superfície, visando à recuperação de peças desgastadas ou para a formação de um revestimento com características especiais.

Algumas definições de soldagem são <sup>[12]</sup>:

- “Processo de junção de metais por fusão”. (Deve-se ressaltar que não só metais são soldáveis e que é possível soldar metais sem fusão).
- “Operação que visa obter a união de duas ou mais peças, assegurando, na junta soldada, a continuidade de propriedades físicas, químicas e metalúrgicas”.
- “Operação que visa obter a coalescência localizada produzida pelo aquecimento até uma temperatura adequada, com ou sem a aplicação de pressão e de metal de adição”. (Definição adotada pela AWS, American Welding Society)
- “Processo de união de materiais baseado no estabelecimento, na região de contato entre os materiais sendo unidos, de força de ligação química de natureza similar às atuantes no interior dos próprios materiais”.

### **3.2.1 Processos de soldagem**

Uma forma de classificação dos processos de soldagem consiste em agrupá-los em dois grandes grupos baseando-se no método dominante para produzir a solda: (a) processos de soldagem por pressão (ou por deformação) e (b) processos de soldagem por fusão.

O primeiro método consiste em deformar a superfície de contato, permitindo a aproximação dos átomos como mostrado na figura 3.14. As peças podem ser aquecidas localmente de modo a facilitar a deformação da superfície de contato.<sup>[12]</sup>

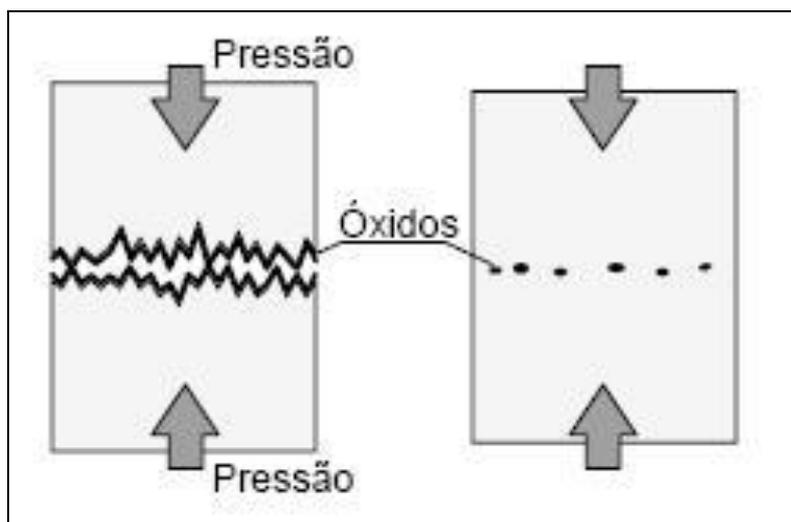


Figura 3.14: Soldagem por pressão (esquemática) <sup>[13]</sup>

O segundo método se baseia na aplicação localizada de calor na região de união até a sua fusão e do metal de adição (quando este é usado), destruindo as superfícies de contato e produzindo a união pela solidificação do metal fundido (figura 3.15) <sup>[13]</sup>.

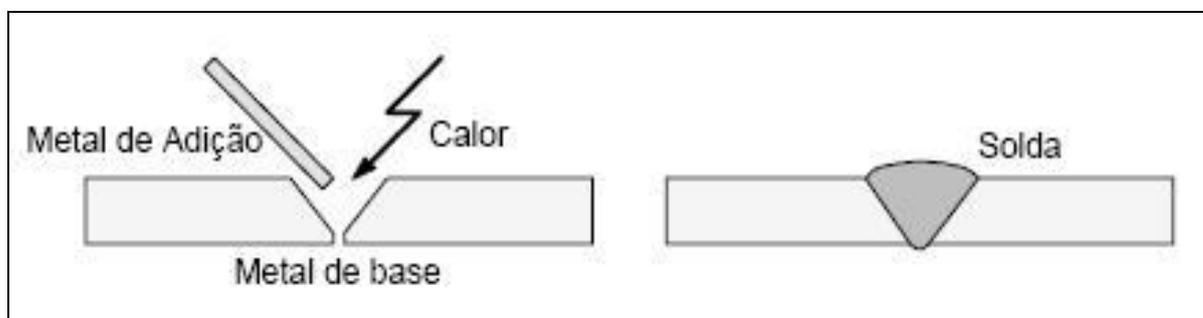


Figura 3.15: Soldagem por fusão (esquemático) <sup>[13]</sup>

A tabela 3.2 mostra os principais processos de soldagem por fusão e suas principais características.

Tabela 3.2: Processos de soldagem por fusão [12].

PROCESSO	FONTES DE CALOR	TIPO DE CORRENTE E POLARIDADE	AGENTE PROTETOR OU DE CORTE	OUTRAS CARACTERÍSTICAS	APLICAÇÕES
Soldagem por eletro-escória	Aquecimento por resistência da escória líquida	Contínua ou alternada	Escória	Automática/Mecanizada. Junta na vertical. Arame alimentado mecanicamente na poça de fusão. Não existe arco	Soldagem de aços carbono, baixa e alta liga, espessura $\geq 50$ mm. Soldagem de peças de grande espessura, eixos, etc.
Soldagem ao Arco Submerso	Arco elétrico	Contínua ou alternada. Eletrodo +	Escória e gases gerados	Automática/mecaniz. ou semi-automática. O arco arde sob uma camada de fluxo granular	Soldagem de aços carbono, baixa e alta liga. Espessura $\geq 10$ mm. Posição plana ou horizontal de peças estruturais, tanques, vasos de pressão, etc.
Soldagem com Eletrodos Revestidos	Arco elétrico	Contínua ou alternada. Eletrodo + ou -	Escória e gases gerados	Manual. Vareta metálica recoberta por camada de fluxo	Soldagem de quase todos os metais, exceto cobre puro, metais preciosos, reativos e de baixo ponto de fusão. Usado na soldagem em geral.
Soldagem com Arame Tubular	Arco elétrico	Contínua. Eletrodo +	Escória e gases gerados ou fornecidos por fonte externa. Em geral o $CO_2$	O fluxo está contido dentro de um arame tubular de pequeno diâmetro. Automático ou semi-automático	Soldagem de aços carbono com espessura $\geq 1$ mm. Soldagem de chapas
Soldagem MIG-MAG	Arco elétrico	Contínua. Eletrodo +	Argônio ou Hélio, Argônio + $O_2$ , Argônio + $CO_2$ , $CO_2$	Automática/mecaniz. ou semi-automática. O arame é sólido	Soldagem de aços carbono, baixa e alta liga, não ferrosos, com espessura $\geq 1$ mm. Soldagem de tubos, chapas, etc. Qualquer posição
Soldagem a Plasma	Arco elétrico	Contínua. Eletrodo -	Argônio, Hélio ou Argônio + Hidrogênio	Manual ou automática. O arame é adicionado separadamente. Eletrodo não consumível de tungstênio. O arco é construído por um bocal	Todos os metais importantes em engenharia, exceto Zn, Be e suas ligas, com espessura de até 1,5 mm. Passes de raiz
Soldagem TIG	Arco elétrico	Contínua ou alternada. Eletrodo -	Argônio, Hélio ou misturas destes	Manual ou automática. Eletrodo não consumível de tungstênio. O arame é adicionado separadamente.	Soldagem de todos os metais, exceto Zn, Be e suas ligas, espessura entre 1 e 6 mm. Soldagem de não ferrosos e aços inox. Passe de raiz de soldas em tubulações
Soldagem por Feixe Eletrônico	Feixe eletrônico	Contínua. Alta Tensão. Peça +	Vácuo ( $\approx 10^{-4}$ mm Hg)	Soldagem automática. Não há transferência de metal. Feixe de elétrons focalizado em um pequeno ponto.	Soldagem de todos os metais, exceto nos casos de evolução de gases ou vaporização excessiva, a partir de 25 mm de espessura. Indústria nuclear e aeroespacial.
Soldagem a Laser	Feixe de luz		Argônio ou Hélio	Como acima	Como acima. Corte de materiais não metálicos
Soldagem a Gás	Chama oxi-acetilênica		Gás ( $CO$ , $H_2$ , $CO_2$ , $H_2O$ )	Manual. Arame adicionado separadamente	Soldagem manual de aço carbono, Cu, Al, Zn, Pb e bronze. Soldagem de chapas finas e tubos de pequeno diâmetro

O tópico seguinte mostra uma pequena introdução sobre os processos de soldagem GTAW e FCAW. Processos estes que serão utilizados durante a parte experimental do trabalho. Informações mais detalhadas podem ser encontradas na vasta literatura sobre estes processos, por exemplo, em livros como o volume 2 do Welding Handbook.

### 3.2.2 Processo de soldagem GTAW

O processo de soldagem GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) é um processo no qual a coalescência dos metais é obtida pelo aquecimento destes por um arco estabelecido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a peça. A proteção do eletrodo e da zona da solda é feita por um gás inerte, normalmente o argônio, ou mistura de gases

inertes (Ar e He). Metal de adição pode ser utilizado ou não. A figura 3.16 mostra esquematicamente o processo e a tabela 3.3 mostra suas vantagens, limitações e aplicações <sup>[12]</sup>.

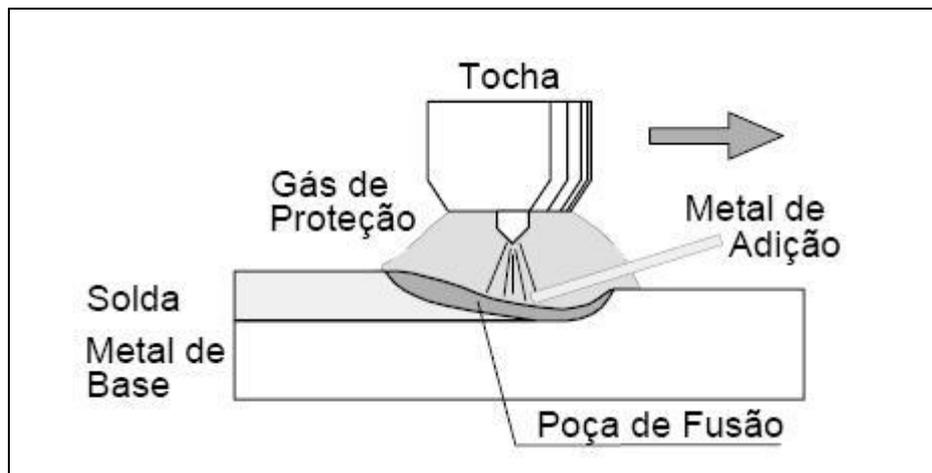


Figura 3.16: Soldagem GTAW [12]

A soldagem GTAW pode ser manual ou mecanizada. O processo é considerado o mais controlável dos processos de soldagem a arco. As suas principais variáveis são: corrente de soldagem, diâmetro e forma do eletrodo, composição do gás de proteção e metal de adição. O equipamento básico do processo consiste de fonte de energia (de CC para a maioria das ligas metálicas), tocha com eletrodo de tungstênio, fonte de gás de proteção (Ar ou He) e um sistema de abertura de arco (geralmente um ignitor de alta frequência).

Tabela 3.3: Vantagens, limitações e aplicações da soldagem GTAW.

Vantagens e limitações	Aplicações
Excelente controle da poça de fusão.	Soldagem de precisão ou de elevada qualidade.
Permite soldagem sem o uso de metal de adição.	Soldagem de peças de pequena espessura e tubulações de pequeno diâmetro.
Pode ser usado para soldar a maioria dos metais.	Execução do passe de raiz em tubulações.
Produz soldas de alta qualidade e excelente acabamento.	Soldagem de ligas especiais, não ferrosas e materiais exóticos.
Gera pouco ou nenhum respingo.	
Exige pouca ou nenhuma limpeza após a soldagem.	
Permite a soldagem em qualquer posição.	
Produtividade relativamente baixa.	
Custo de consumíveis e equipamento é relativamente elevado.	

### 3.2.3 Processo de soldagem FCAW

O processo de soldagem a arco com arame tubular FCAW (Flux Cored Arc welding) é um processo que produz a união de metais pelo aquecimento localizado destes com um arco elétrico, estabelecido entre um eletrodo metálico tubular, contínuo e consumível, e a peça de trabalho.

O arame tubular é formado por uma parede externa metálica preenchida internamente por um pó com formulações específicas. Este pó ou fluxo é composto por ferro-ligas e minerais diversos e tem funções como proteger, desoxidar, formar escória e adicionar elementos de liga. Durante a fabricação do arame, o pó é alimentado continuamente para dentro de uma fita metálica que é conformada por laminação e/ou trefilação, formando um tubo. Geralmente os diâmetros deste arame variam de 1,2mm a 3,2mm. A figura 3.17 ilustra este processo.

A maioria dos arames tubulares é desenvolvida para soldar com uma proteção gasosa externa. Os gases ricos em CO<sub>2</sub> são os mais comuns. Entretanto, outros arames têm como sua única fonte de proteção os gases e a escória gerados a partir do aquecimento e decomposição dos constituintes do fluxo. Estes são conhecidos como arames auto-protegidos.

A soldagem com arame tubular é normalmente um processo semi-automático. A manutenção do arco é garantida pela alimentação contínua deste arame da mesma forma que é usada no processo MIG/MAG. O equipamento é composto de uma fonte de energia, um alimentador de arame, uma tocha de soldagem e uma fonte de gás (arame com proteção gasosa)<sup>[14]</sup>.

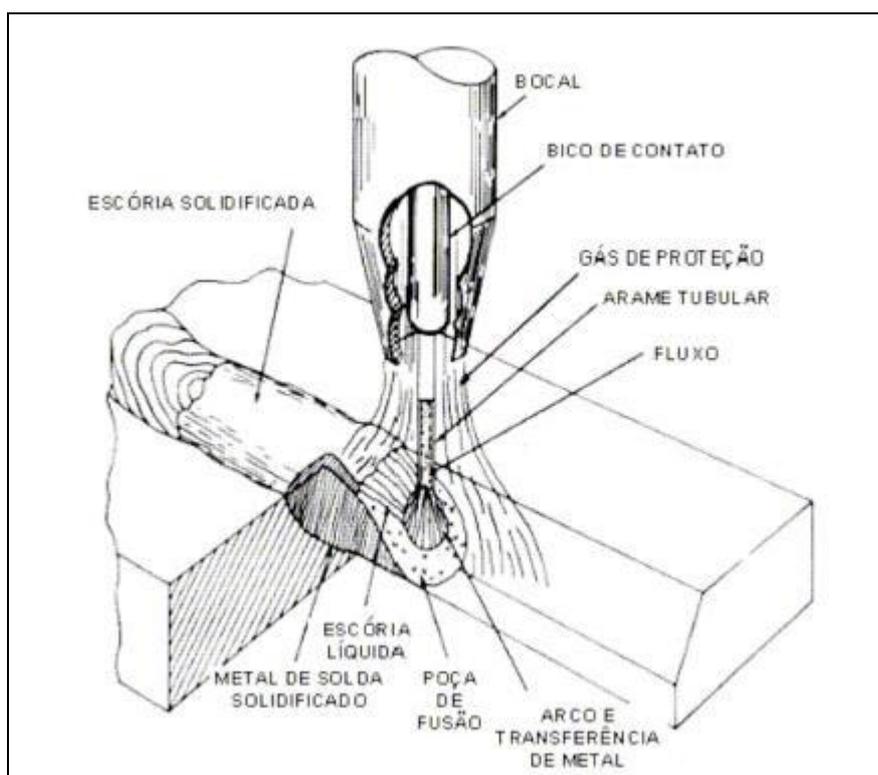


Figura 3.17: Soldagem FCAW <sup>[14]</sup>

As principais vantagens, limitações e aplicações estão mostradas na tabela 3.4:

Tabela 3.4: Vantagens, limitações e aplicações da soldagem FCAW.

Vantagens e limitações	Aplicações
Elevada produtividade e eficiência.	Soldagem de aços carbono, baixa e alta liga.
Soldagem em todas as posições.	Soldagem de fabricação e de manutenção.
Custo relativamente baixo.	Soldagem de partes de veículos.
Produz soldas de boa qualidade e aparência.	Soldagem de montagem no campo.
Equipamento relativamente caro.	
Pode gerar elevada quantidade de fumos.	
Necessita limpeza após soldagem.	

### 3.2.3 Ciclo Térmico de Soldagem

Paralelamente ao desenvolvimento de aços de alta resistência mecânica e resistência à corrosão, é importante também desenvolver um estudo de sua soldabilidade. Atenção particular é dada ao balanço de custos com o comportamento de campo do produto final. Desta forma os processos automáticos de soldagem tornam-se vantajosos, pois reduzem os custos à medida que aceleram a produção. A situação ideal seria a utilização de soldagem de alto aporte térmico, automatizada, acelerando ainda mais a produção devido a suas altas taxas de deposição. Entre os problemas que aparecem com o aumento do nível de energia fornecida aos processos de soldagem, destaca-se, o aumento das dimensões das regiões afetadas pelo processo de soldagem e a fragilização destas, devido ao crescimento de grãos. Esta fragilização tende a ocorrer na região vizinha à interface com a zona de fusão <sup>[11]</sup>.

A aplicação localizada de calor durante a soldagem de fusão causa variações de temperatura (ciclos térmicos) em regiões adjacentes à junta que são responsáveis por diferentes efeitos metalúrgicos e mecânicos observados em uma solda. O estudo teórico dos aspectos térmicos da soldagem foi iniciado há várias décadas atrás, por exemplo, através do trabalho de Rosenthal <sup>[26]</sup>. Uma revisão bem ampla destes aspectos pode ser encontrada no capítulo 1 do livro de Grong <sup>[27]</sup>. Estes trabalhos apresentam diversas soluções relativamente simples do problema de fluxo de calor durante a soldagem que podem ser usadas para estimar ciclos térmicos em diferentes regiões da junta. Um modelo que será usado no presente trabalho considera as variações de temperatura causadas por uma fonte pontual de calor que se desloca sobre uma peça de espessura conhecida (h) com uma dada velocidade (v):

$$T = T_0 + \frac{P}{2\pi k} \exp\left(-\frac{vx}{2\alpha}\right) \cdot \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{1}{R_j} \exp\left(-\frac{v}{2\alpha} R_j\right) \right] \quad \text{Equação 3}$$

onde  $R_j = [x^2 + y^2 + (z-2jh)^2]^{1/2}$ , x, y e z são as coordenadas do ponto considerado em um sistema cuja origem coincide com a localização da fonte de calor,  $P = \mu UI$ , U e I são, respectivamente, a tensão e a corrente de soldagem,  $\mu$  é o rendimento térmico do processo, k é a condutividade térmica e  $\alpha$  é a difusividade térmica do material.

Esta equação é obtida após uma série de simplificações, incluindo a consideração de propriedades físicas do material independentes da temperatura. Apesar desta limitação, este e outros modelos similares são extensivamente usados em trabalhos de soldagem para estimar aproximadamente o efeito de variações das condições do processo nas variações de temperatura durante a soldagem.

Alternativamente, estas variações e seus efeitos no material podem ser obtidas através de métodos experimentais. A análise experimental do fluxo de calor durante a soldagem é dificultada pela grande variação de temperatura, em um pequeno volume de material e em um pequeno intervalo de tempo. Existem alguns métodos experimentais que podem ser utilizados como a análise metalográfica, calorimetria, simulações e medições através de termopares. Estes dois últimos são mais comuns e serão descritos a seguir. <sup>[15]</sup>

- Medida da temperatura através de termopares:

Termopares podem ser implantados na peça ou inseridos na poça de fusão de forma a fornecer a variação de temperatura no seu ponto de implante durante a operação de soldagem, conforme figura 3.18.

O termopar deve ser adequado para a faixa de temperatura atingida na região da solda (utiliza-se, em geral, termopar de Pt-PtRh para aços) e ter pequeno diâmetro (da ordem de 0,1 mm), para acompanhar adequadamente as rápidas variações de temperatura. As técnicas de implantação de termopares são bastante trabalhosas, exigindo um procedimento experimental cuidadoso e bem planejado. <sup>[15]</sup>

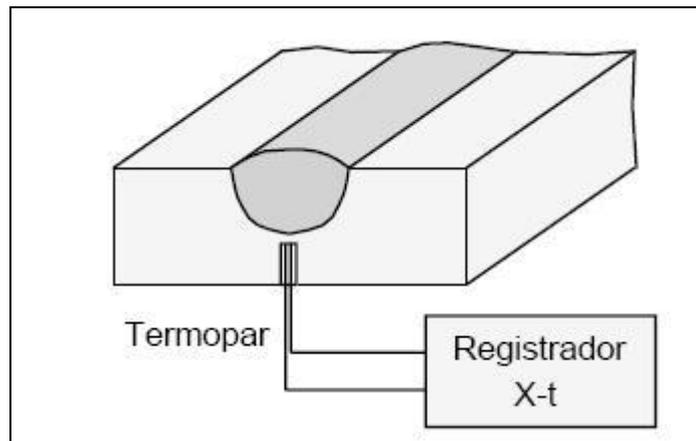


Figura 3.18: Utilização de termopares para o estudo da variação de temperaturas em soldagem. <sup>[15]</sup>

- Simulação experimental

Ciclos térmicos de soldagem podem ser simulados de maneira controlada através de equipamentos especiais. Um exemplo deste tipo de equipamento é a máquina “Gleeble”, mostrada esquematicamente na figura 3.19. O corpo de prova, preso por garras de cobre refrigeradas a água, é aquecido pela passagem de corrente elétrica. A temperatura no centro do corpo de prova é medida por um termopar e controlada pelo aquecimento, de forma a reproduzir um ciclo térmico qualquer. Existem evidências de que esta técnica não reproduz perfeitamente a microestrutura das regiões de solda, havendo uma tendência à formação de grãos mais grosseiros nos corpos de prova obtidos por simulação <sup>[12]</sup>.

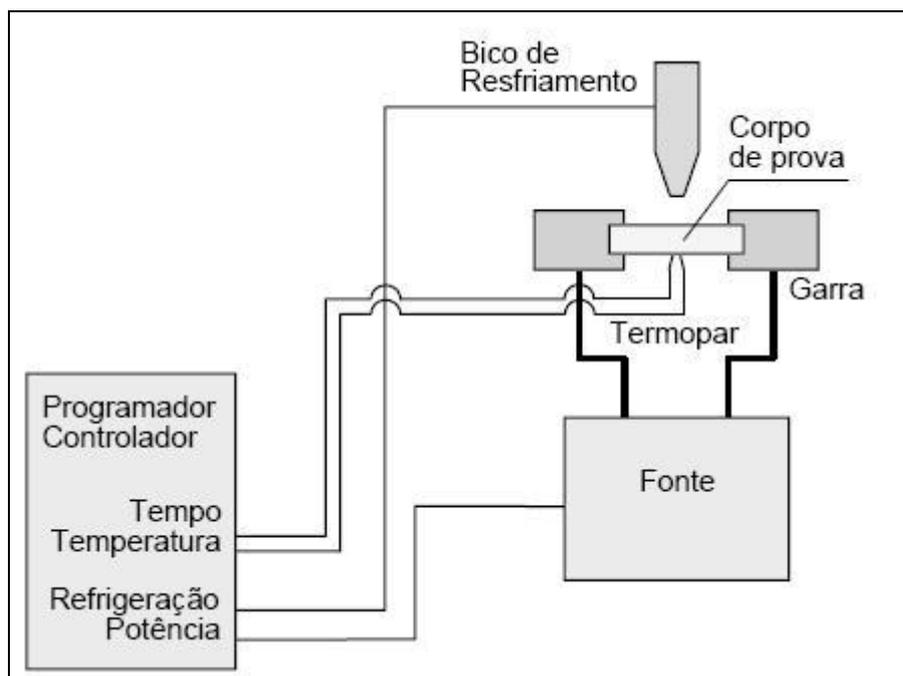


Figura 3.19: Diagrama esquemático de um simulador de ciclos térmicos. <sup>[12]</sup>

### 3.3 Soldagem dos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos

O comportamento metalúrgico dos aços inoxidáveis martensíticos é, em uma primeira aproximação, similar ao dos aços carbonos temperáveis <sup>[14]</sup>. Como comentado anteriormente (seção 3.1), além de Fe, Cr e C, os aços Supermartensíticos têm adições de Ni, Mo, V que são usados em substituição parcial do carbono. Conseguise, assim, um aço com melhor soldabilidade, devido ao baixo teor de carbono e com melhor resistência a corrosão, devido ao seu elevado teor de cromo e baixo teor de carbono.

A literatura relativa à soldagem dos aços inoxidáveis supermartensíticos é, ainda, relativamente escassa. Alguns aspectos relacionados a soldabilidade dos aços inoxidáveis supermartensíticos, como por exemplo, as propriedades mecânicas, microestrutura na região da solda e resistência a corrosão são encontrados, mas, em geral, sem um grande aprofundamento.

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são soldados normalmente pelo processo GTAW (passe de raiz) e pelo processo GMAW ou FCAW (passe de enchimento) <sup>[3,8,16,17]</sup>. O processo de soldagem por fricção Radial (RFW) também é citado, mas essencialmente em testes laboratoriais <sup>[18]</sup>.

### 3.3.1 Metal de adição

O metal de adição na soldagem do aço supermartensítico é selecionado para se obter resistência mecânica elevada e compatível com a do metal base e resistência à corrosão superior à do metal base e que não comprometa o desempenho da junta. O consumível utilizado para soldagem do aço inoxidável supermartensítico é normalmente o de aço inoxidável super duplex, que apresenta uma melhor resistência à corrosão sob tensão do que o metal base. O consumível inoxidável duplex com 22%Cr apresenta uma resistência mecânica menor do que o metal base, assim a junta pode sofrer corrosão sob tensão devido a uma concentração das deformações na região da junta, principalmente na linha de fusão.

A tabela 3.5 mostra resultados típicos de teste de corrosão em juntas de Super 13Cr com o consumível duplex (22,1%Cr-8,4%Ni-3,3%Mo-0,1%N) e o Super Duplex (25,7%Cr-9,3%Ni-3,1%Mo-2,3%W-0,26%N) <sup>[3]</sup>.

Tabela 3.5: Resultado do teste de corrosão “four point” de juntas soldadas de Super 13Cr usando dois tipos diferentes de consumíveis. <sup>[3]</sup>

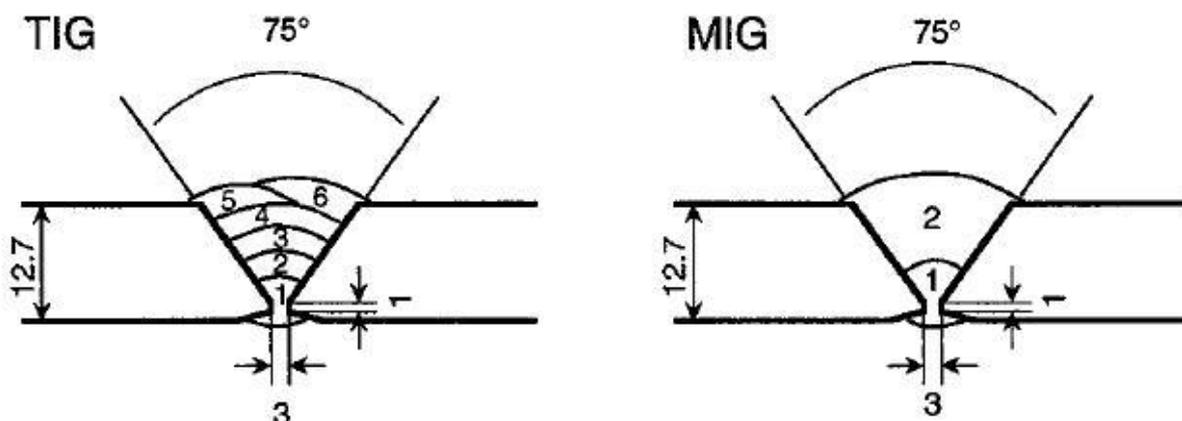
<i>Condição de teste</i>	<i>Metal de adição</i>	<i>Resultado do teste CST</i>
25°C, pH 4.5, 100% LE, 68.000ppmCL <sup>-1</sup> 0,004MPa H <sub>2</sub> S + 0,096MPa CO <sub>2</sub>	22Cr - Duplex	1-Rompimento – 230h 2-Rompimento – 690h
	25Cr - Super Duplex	1-Aprovado 2-Aprovado

### 3.3.2 Dureza

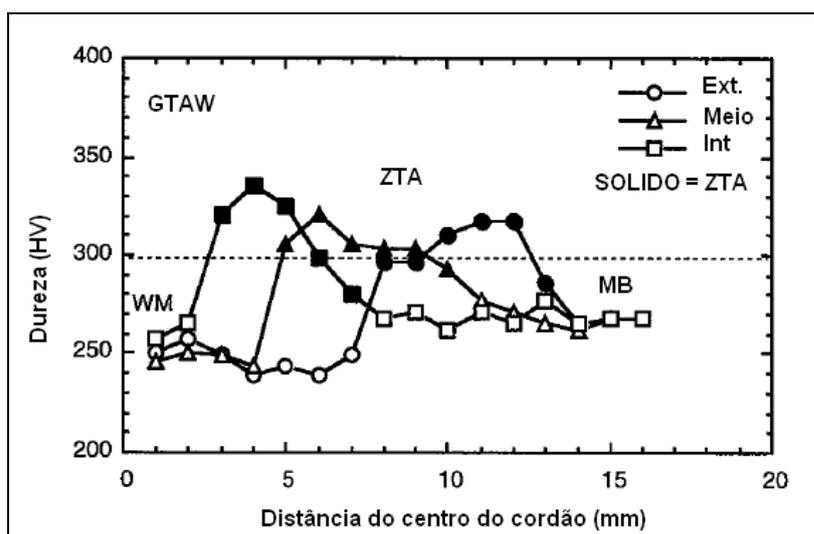
Testes, encontrados na literatura <sup>[16]</sup>, de soldagem pelos processos GTAW e GMAW em aços supermartensítico resultaram em juntas com resultados adequados de propriedades mecânicas em relação aos requisitos da norma DNV-OS-F101 <sup>[19]</sup> sem a necessidade de pré-aquecimento e também de tratamento térmico após soldagem (PWHT). As condições de soldagem usadas são mostradas na tabela 3.6

Tabela 3.6: Condições de soldagem<sup>[16]</sup>.

Processo	Posição	Ø arame (mm)	Corrente (A)	Tensão (V)	Vel (cm/min)	HI (Kj/cm)
TIG	5G	2.0-2.4	150-190	14.0-16.5	4.0-7.4	18-33
MIG	5G	1.2	150	15.0	7.5	17.4



Os resultados de dureza do material oriundo do processo GTAW e GMAW dos testes acima mencionados são mostrados na figura 3.20 e 3.21. Eles mostram que o máximo valor de dureza encontrado é na ZTA e está abaixo de 350 HV para os dois processos de soldagem, não sendo um problema na junta, principalmente em relação à resistência à corrosão sob tensão.

Figura 3.20: Perfil de dureza para o processo GTAW<sup>[16]</sup>.

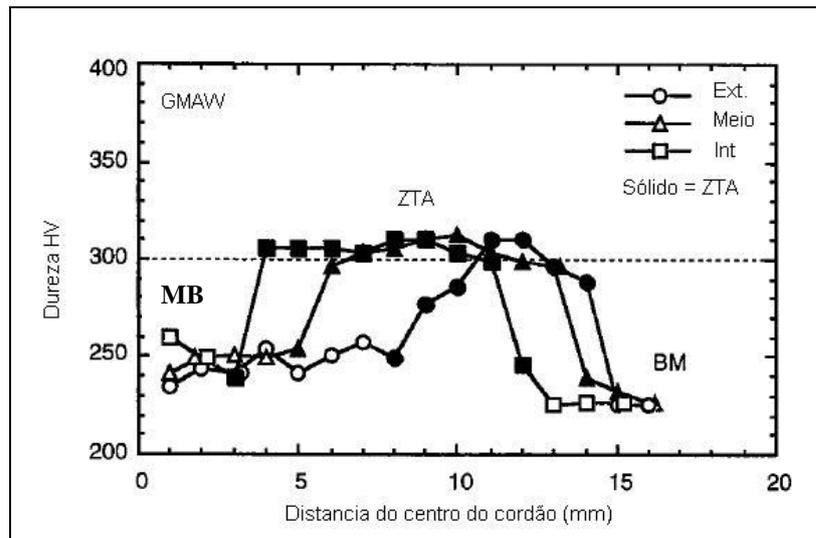


Figura 3.21: Perfil de dureza para o processo GMAW [16].

### 3.3 Aspectos Gerais de Corrosão

O processo de corrosão pode ser descrito, de forma geral, como um processo de deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente ao qual o material está exposto, aliado ou não a esforços mecânicos.

Essa deterioração do material através de sua interação físico-química com o ambiente pode levar a alterações indesejáveis no material, gerando problemas que necessitam de reparos, reduzem a sua vida útil, ou até mesmo o tornando inutilizável. Essas alterações indesejadas podem incluir, por exemplo, uma perda de material, uma alteração química ou aparecimento de trincas. Além dos efeitos diretos citados acima, existem outros indiretos e que não deixam de ser importantes, pois podem causar muitas vezes danos ainda maiores. Dentro os efeitos indiretos provenientes de processos de corrosão, podem-se citar os danos causados ao meio ambiente. Um exemplo é o vazamento de um oleoduto provocado pela corrosão do mesmo, ou o rompimento de uma coluna de revestimento do poço (casing) durante a exploração de petróleo, que podem causar danos ao meio ambiente de dimensões catastróficas e até mesmo irreversíveis. Outros efeitos indiretos estão ligados às questões de segurança, uma explosão resultante de uma falha por corrosão pode gerar danos materiais e perdas de vidas humanas.

Processos de corrosão estão presentes em praticamente todas as aplicações de tubos na indústria petrolífera, sendo necessária uma atenção muito especial ao desenvolvimento de novos projetos voltados para o setor, como novos produtos e projetos de exploração de novos campos.

No segmento de óleo e gás, os ambientes podem ser muito agressivos devido à presença de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Com o esgotamento das reservas disponíveis de óleo e gás, a necessidade de exploração de novas reservas aumenta e, desta forma, também a pressão e a temperatura de trabalho, concentração de gases etc. Assim, o ambiente no qual o processo ocorre vem se tornando cada vez mais severo no que diz respeito à sua ação corrosiva <sup>[4]</sup>. As formas mais comuns de corrosão encontradas em tubulações usadas nas indústrias petrolíferas são descritas nos tópicos seguintes.

### **3.3.1 Corrosão Sob Tensão (CST)**

A corrosão sob tensão é um processo especial de corrosão onde, além da presença de um meio corrosivo, existe a necessidade de solicitações mecânicas. Com a associação do meio corrosivo e solicitações mecânicas, o material pode sofrer um processo corrosivo, sem perda acentuada de massa, podendo ocorrer fraturas até mesmo abaixo do limite de escoamento dos materiais.

É importante deixar claro que as cargas e o ambiente associados ao processo de CST não seriam capazes de conduzir a falha de um componente se atuassem de forma isolada. Somente a combinação dos dois elementos (solicitação mecânica + ambiente corrosivo) é capaz de levar à falha do componente/equipamento. <sup>[6]</sup>

Um outro importante conceito é o da susceptibilidade do material à corrosão sob tensão em um determinado meio, isto é, tende a ocorrer para pares específicos de material e meio ambiente. Assim, um determinado material pode sofrer processo de CST em um meio contendo  $\text{H}_2\text{S}$ , mas não sofrer o mesmo processo em um meio contendo cloretos, o qual pode ser problemático para um outro material. Exemplos são os aços inoxidáveis duplex que possuem baixa resistência a CST em soluções aquosas de cloretos a quente, enquanto o alumínio e os aços carbono não apresentam processo de CST nesse meio. Portanto, nem todos os meios causam o problema em qualquer tipo de liga

Com as definições apresentadas anteriormente, pode-se concluir que existem basicamente três requisitos para que ocorra um processo de CST:

- 1 – Presença de solicitação mecânica
- 2 – Exposição a um meio corrosivo
- 3 – Susceptibilidade do material à ação deste meio corrosivo, além do tempo para que o processo se desenvolva.

Vale a pena reforçar que é necessário que estas três condições sejam atendidas de forma simultânea para que ocorra o processo de corrosão sob tensão, não bastando que uma ou duas estejam presentes (figura 3.21).<sup>[6]</sup>

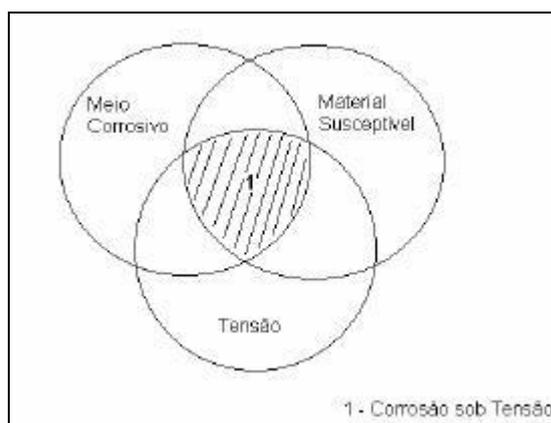


Figura 3.22: Esquema de combinação de eventos necessários para que ocorra CST<sup>[6]</sup>

A tensão pode ser de origem externa ou pode ocorrer como tensão residual. Como exemplos, podem-se citar tensões originadas em um processo de tempera ou em um processo de deformação a frio, como desmpeno, ou tensões externas durante o regime de trabalho do material como o peso de uma coluna de prospecção de petróleo ou resultantes da pressurização de equipamentos.

Quatro métodos de avaliação da susceptibilidade a corrosão sob tensão em metais em soluções aquosas contendo  $H_2S$  estão detalhados na norma NACE TM0177-96<sup>[20]</sup>, criada para padronizar e garantir a conformidade dos testes.

### 3.3.2 Corrosão Generalizada

A corrosão generalizada ou uniforme é uma corrosão eletroquímica que ocorre sobre toda a superfície exposta do material, formando um depósito de óxido sobre o mesmo. Nas tubulações usadas na indústria de óleo e gás, o CO<sub>2</sub> é geralmente responsável por esse tipo de corrosão, devido à formação de ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) quando em contato com a água. O processo de formação do ácido carbônico e, conseqüentemente, da corrosão é lento, mas pode ser acelerado com o aumento da temperatura e pressão parcial de CO<sub>2</sub>. O efeito desta forma de corrosão é usualmente medido por perda de massa <sup>[2]</sup>.

### 3.3.3 Corrosão por pite

A corrosão por pite é definida como uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades na superfície de pequena extensão e razoável profundidade. É característica de materiais que formam a camada passiva e em alguns pontos essa camada é rompida. É freqüentemente difícil de detectar e há pouca perda de material, antes da falha ocorrer.

Os pites podem se iniciar em defeitos da superfície, tais como riscos e variações locais de composição química; geralmente aparecem no interior das tubulações e penetram até atingirem a superfície externa do tubo<sup>[2]</sup>.

O número equivalente da resistência à corrosão por pite (PRE, Pitting Resistance Equivalent Number) estima a resistência de um dado aço a este tipo de corrosão em função das concentrações de cromo, molibdênio, tungstênio e nitrogênio. Embora a origem deste parâmetro seja para os aços inoxidáveis austeníticos, o uso da fórmula PRE (equação 3) pode ser aplicada aos inoxidáveis martensíticos e duplex. Aços inoxidáveis supermartensíticos apresentam números PRE na faixa de 12 a 20, valores um pouco abaixo dos usuais para os duplex que têm um PRE de 30 como referência.

$$PRE = Cr + 3,3(Mo + 0,5W) + 16N \quad \text{Equação 4}$$

Medidas da profundidade de pite podem ser realizadas por exames metalográficos, pelo uso de micrômetros, microscópios e perfilômetros. A susceptibilidade à corrosão por pite pode também ser avaliada por meio de ensaios eletroquímicos. As técnicas

utilizadas incluem: simples monitoramento da variação do potencial com o tempo devido ao ataque por pite, testes potenciodinâmicos e vários outros. Com os dados gerados por meio destes ensaios pode-se avaliar o efeito de fatores como o efeito, da temperatura, pH, concentração de cloretos e dos elementos de liga na susceptibilidade à corrosão <sup>[11]</sup>.

Para os aços inoxidáveis supermartensíticos, segundo Aquino, *et al.*, <sup>[28]</sup> o metal de base é a região mais susceptível comparando com a zona fundida e a zona termicamente afetada, para ocorrer à corrosão por pite. Isso está relacionado com a ressolubilização de carbonetos ou nitretos de cromo na ZTA devido à alta temperatura atingida pelo ciclo térmico. A zona fundida apresenta um nível menor de precipitados devido ao processo de têmpera que acontece na região, originando uma estrutura homogênea martensítica. De acordo com a literatura <sup>[28]</sup> a resistência ao pite é maior na microestrutura martensítica em comparação a martensita revenida. A figura 3.22 mostra a morfologia dos pites nas três regiões citadas que são bastante similares.

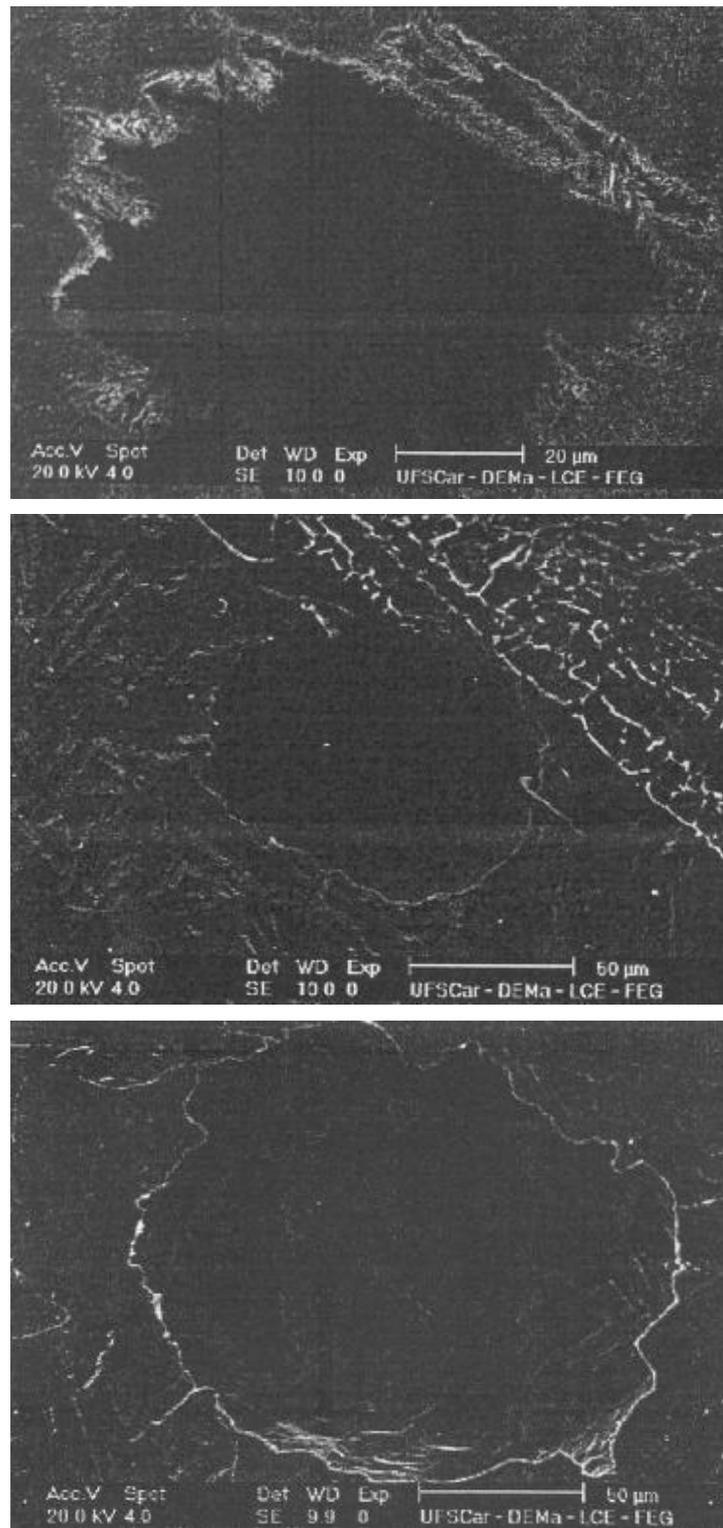


Figura 3.23: morfologia do pite – (a) metal base, b) zona termicamente afetada, c) zona fundida [28].

### 3.3.4 Corrosão Intergranular

Corrosão ou ataque intergranular é a dissolução seletiva de contornos de grão ou regiões adjacentes sem que o grão como um todo sofra dissolução apreciável. A principal causa da ocorrência deste fenômeno é que os contornos de grão são locais favoráveis à precipitação e segregação, o que torna suas características diferentes do restante do grão. A diferença de potencial eletroquímico entre as diferentes regiões constituídas por precipitados, impurezas e/ou partículas de segunda fase é a responsável por estes fenômenos. <sup>[13]</sup>

Essa forma de corrosão pode ser causada por impurezas nos contornos de grão, enriquecimento em um dos elementos de liga ou esgotamento desses elementos em regiões próximas aos contornos de grãos.

Os aços inoxidáveis sofrem corrosão intergranular devido à formação de uma zona empobrecida em cromo ao longo dos contornos de grão, como consequência da precipitação, neste local, de carbonitretos, nitretos e carbonetos de cromo (principalmente  $M_{23}C_6$ ). Átomos de cromo, que se encontravam em solução sólida, difundem na região os contornos de grão para a formação de carbonetos e nitretos, diminuindo a resistência à corrosão. A formação desta zona empobrecida em cromo é denominada de sensitização, porque torna o material sensível à corrosão intergranular. <sup>(13)</sup>

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Material Estudado

As ligas utilizadas nesse estudo foram produzidas na Villares Metals na forma de barras de 180 mm de diâmetro, laminadas na V&M do Brasil para tubos de 139,7 mm de diâmetro externo e 10,54 mm de espessura de parede ( $\varnothing$  139,7 x 10,54 mm). Após laminação foi feito o tratamento térmico de têmpera em água e revenimento e em seqüência retiradas amostras para ensaios de laboratório e testes de soldagem (cordão sobre chapa e soldagem circunferencial). A composição da liga é apresentada na tabela 4.

Tabela 4.1: Composição química especificada do material estudado.

	C	Cr	Ni	Mo	Ti	N
% peso	0,012	12,09	5,89	1,93	0,15	0,013

### 4.2 Metodologia

Esse estudo seguiu as etapas listadas abaixo:

- Simulações no Software Thermo-calc com o objetivo de avaliar a tendência a formação de diferentes fases em diferentes temperaturas. O resultado foi correlacionado de forma qualitativa com amostras do material submetido a ciclos térmicos de soldagem e posteriores análises metalográficas.
- Teste de soldagem em três níveis diferentes de energia de soldagem dentro da especificação da norma <sup>[19]</sup> para o material.
- Modelamento teórico do ciclo térmico de soldagem nos três aportes térmicos testados anteriormente para avaliação do tempo de permanência a alta temperatura e da taxa de resfriamento.
- Caracterização da ZTA para os três níveis de energia testados anteriormente. Avaliação de microestrutura, presença de ferrita  $\delta$ , precipitados e microdureza.

- Soldagem circunferencial multipasse com chanfro para posterior avaliação de microestrutura, comportamento mecânico e resistência a corrosão.
- Caracterização da junta soldada. Nesta etapa foram realizados ensaios de microdureza, tração, impacto, microestrutura e teste de CST (four point).

#### 4.2.1 Simulações no Thermo-calc

O software Thermo-calc possui um banco de dados extenso de dados termodinâmicos que permitem o cálculo de diagramas e transformações de fases. Pode, também, ser empregado nos processos de sinterização, fundição, desenvolvimento de novos materiais, reações de gás-sólido etc. É uma ferramenta que permite economizar tempo no planejamento de testes, reduzindo custos de experimentos.

Para auxiliar na compreensão da formação da zona termicamente afetada do aço supermartensítico, foram feitas simulações no software Thermo-calc versão 4, empregando do banco de dados TCFE5, para aços e ferro-ligas. Este software calcula a energia livre de Gibbs mínima para as fases mais estáveis, usando funções ajustadas de vários dados termodinâmicos experimentais, tais como, potencial químico, entalpias, contornos de fases e solubilidade de elementos<sup>[7]</sup>. Estas simulações permitiram um melhor entendimento da tendência à formação de diferentes fases em diferentes temperaturas e a influência de variações nos teores dos principais elementos químicos nas temperaturas de transformação, formação de precipitados, etc. As simulações realizadas no Thermo-Calc tiveram como objetivos:

- Mapear as faixas de estabilidade das fases de maior interesse, quais sejam, austenita e ferrita delta;
- Estudar a influência dos elementos C e Cr sobre o campo de estabilidade destas fases.

As informações obtidas através do programa foram correlacionadas de forma qualitativa com amostras do material submetido a ciclos térmicos de soldagem e posteriores análises metalográficas (MO ou MEV).

#### 4.2.2 Testes de Soldagem

Na primeira etapa foram feitas deposições de cordões sobre chapa (“bead-on-plate”) a fim de se determinar os parâmetros de soldagem. Foi então realizado um conjunto de testes de soldagem com a deposição de cordões sobre a superfície do tubo com o processo GTAW mecanizado, autógeno, figura 4.1. Tal procedimento foi executado em três energias diferentes de soldagem baseando-se na norma DNV OS F101 <sup>[19]</sup>, que define que valor da energia para a soldagem de line pipe deve permanecer entre 0,5 e 2,8 kJ/mm. Um aporte intermediário também foi utilizado para comparação.

A corrente e a tensão de soldagem foram medidos diretamente nos mostradores da fonte de soldagem (Inversal 300 da IMC) e a velocidade de soldagem foi ajustada no dispositivo de deslocamento do cabeçote de soldagem (Tartilope, também, da IMC), sendo mantida constante durante cada teste. O gás de proteção usado foi o argônio puro (vazão de 12 L/min) e o comprimento do arco mantido constante em 3 mm. A tabela 4.2 mostra os valores dos parâmetros utilizados.

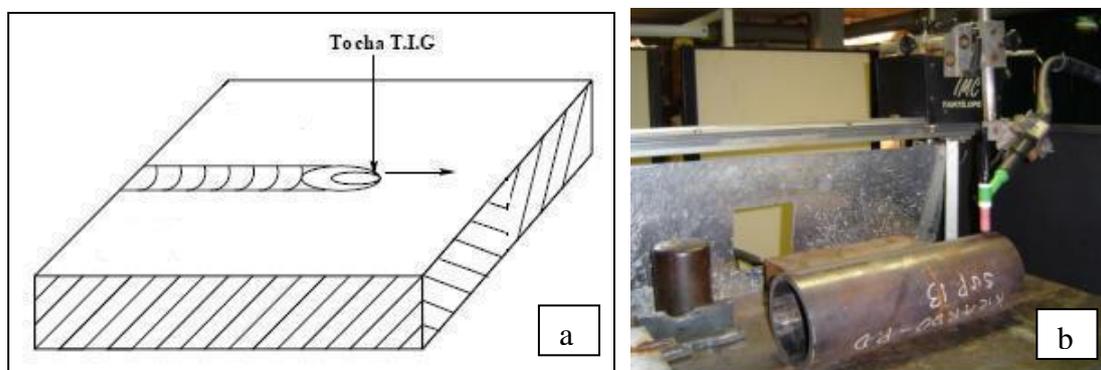


Figura 4.1: a) Representação esquemática da soldagem bead-on-plate <sup>[2]</sup>. b) Solda real bead-on-plate do inoxidável supermartensítico.

Tabela 4.2: Parâmetros de soldagem usados.

HI (teórico) kJ/mm	HI (real) kJ/mm	I (amperes)	Tensão (V)	Velocidade (mm/s)
	0,51	168	13,9	4,60
0,5	0,49	168	13,5	4,60
	0,50	168	13,6	4,60
	1,48	168	13,8	1,57
1,5	1,49	168	13,9	1,57
	1,49	168	13,9	1,57
	2,57	245	14,0	1,33
2,8	2,65	245	14,4	1,33
	2,54	245	13,8	1,33

Estes testes, juntamente com os diagramas obtidos na etapa 4.2.1, foram usados como ferramentas para auxiliar na interpretação das microestruturas da ZTA do aço em estudo obtidas com as diferentes condições de soldagem. Uma melhor compreensão da constituição da ZTA é importante para entender as propriedades da junta soldada.

#### 4.2.3 Modelamento do ciclo térmico de soldagem

Os ciclos térmicos que ocorrem durante a soldagem têm uma influência direta na microestrutura e propriedades mecânicas da junta. Como mencionado anteriormente, o nível de energia fornecida pelo processo, com sua influência na temperatura de pico e taxa de resfriamento entre outros fatores, pode afetar, por exemplo, o tamanho de grão da zona termicamente afetada e formação de precipitados que podem ocasionar perda de tenacidade. Assim é importante um estudo do fluxo de calor para auxiliar na avaliação da microestrutura e melhor entender o comportamento da junta soldada. Além do mais, este estudo permite obter dados quantitativos da variação de temperatura e do tempo de resfriamento característico para cada condição de soldagem e, assim, analisar de uma forma mais consistente o efeito destas nas características da junta.

A modelamento teórico desenvolvido neste trabalho foi baseado na solução analítica do fluxo de calor em soldagem considerando uma fonte de calor pontual se deslocando na superfície da chapa com uma velocidade conhecida (equação 3 no item 3.2.3 na Revisão Bibliográfica). Esta solução, na forma de uma série, foi implementada como uma função no programa MATLAB que permitia variar o número de interações

usadas e, desta forma, verificar a convergência da solução. As propriedades físicas e as condições de soldagem usadas na simulação estão mostradas na tabela 4.3 e 4.4, respectivamente. Para cada condição de soldagem, o ciclo térmico foi calculado em um ponto no plano da solda, mas abaixo de sua superfície de forma que a temperatura de pico fosse de 1400°C, sendo este valor escolhido de forma arbitrária.

Tabela 4.3: Propriedades físicas do aço inoxidável martensítico usado no modelamento.

Densidade	Condutividade térmica	Calor específico
7,8g/cm <sup>3</sup>	30 W/mK	0,460J/g°C

Tabela 4.4: Condições de soldagem usadas na simulação.

Testes	HI (kJ/mm)	I (amperes)	Tensão (V)	Vel (mm/s)
1° teste	0,5	168	13,7	4,60
2° teste	1,5	168	13,9	1,57
3° teste	2,8	245	14,1	1,33

#### 4.2.4 Caracterização do MB e ZTA

A partir das soldas realizadas no item 4.2.2, foram feitos os ensaios de caracterização do MB e ZTA. Aspectos gerais da microestrutura foram analisados, incluindo a caracterização dos principais precipitados presentes, através de microscopia ótica e eletrônica de varredura, esta última com microanálise por espectroscopia dispersiva de energia de raios-X (MEV-EDS). O microscópio óptico é da marca OLYMPUS modelo CH30. O MEV é da marca JEOL modelo JSM 35C equipado com EDS marca NORAN modelo Voyager 3050, ambos disponíveis na V&M do Brasil.

A caracterização da microestrutura foi feita no metal base e ZTA das amostras. Após o embutimento das amostras em resina termofixa, foram realizados os seguintes procedimentos:

- Lixamento sob fluxo de água das amostras embutidas, utilizando-se lixas de carvão de silício de 100, 240, 300, 400, 600 e 1000mesh, nesta seqüência;
- Polimento das amostras em pano, com pasta abrasiva de diamante.
- Ataque com reagente Villela e Lichtenegger-Blöch (L-B)<sup>[24]</sup>, composição de acordo com a tabela 4.5.

Tabela 4.5: Composição do ataque Villela e LB

Ataque	Composição
Villela	45ml $C_3H_8O_3$ + 30ml HCL + 15ml $HNO_3$
Lichtenegger-Blöch	20g $NH_4F.HF$ + 0,5g $K_2S_2O_5$ + 100ml água destilada

Medidas de microdureza Vickers foram realizadas com carga de 1 kgf e tempo de impressão de 5 s no microdurômetro SHIMADZU HMV do laboratório da V&M do Brasil . As medições foram feitas a cada 0,5 mm a partir do centro do cordão de solda em direção em direção ao metal base.

#### 4.2.5 Soldagem circunferencial (girth welds)

Após realização dos testes de soldagem e análise microestrutural das soldas da etapa anterior, foi realizada uma soldagem circunferencial utilizando parâmetros baseados em dados de literatura<sup>[2,3,5,9,25]</sup>, e nos testes previamente realizados. Este teste buscou reproduzir uma condição industrial usada na fabricação de linhas de condução (line pipes) para condução de óleo e gás.

Foram preparados cinco pares de amostras para os testes de soldagem, sendo três com chanfro em V e dois com chanfro em meio V. Os detalhes da preparação são apresentados na Figura 4.2.

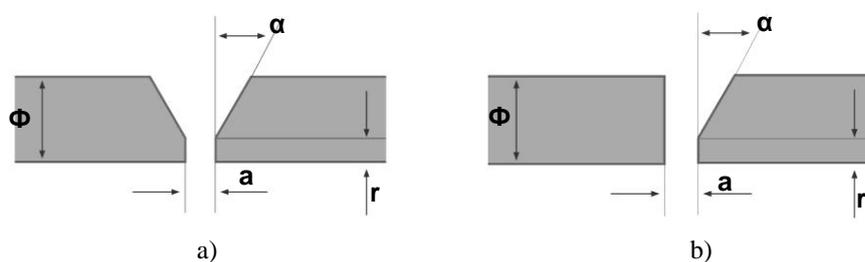


Figura 4.2: Detalhe da preparação dos chanfros. a) Chanfro em meio V,  $\Phi 10,54$ mm,  $\alpha$  30°,  $r = 1,2$  e 5 mm; b) Chanfro em V,  $\Phi 10,54$ mm,  $\alpha$  30°,  $r = 1, 2$  e 5 mm.

A soldagem do passe de raiz e do segundo passe foram realizados utilizando-se o processo GTAW e os demais passes foram soldados através do processo FCAW. O passe de raiz foi soldado de forma manual, enquanto os demais passes foram

mecanizados, de maneira que toda a soldagem fosse realizada na posição plana. Para isso, foi utilizada uma mesa posicionadora que girava o tubo a uma velocidade constante, enquanto a tocha de soldagem permanecia parada, conforme apresentado na Figura 4.3.



Figura 4.3: Montagem utilizada para mecanização da soldagem.

Toda a soldagem foi realizada com uma fonte multi-processo sinérgica ESAB AristoPower 460, em conjunto com um controlador AristoPedant U8. Esse dispositivo permite a aquisição dos dados de soldagem, como corrente média, tensão média e tempo de arco aberto.

Para o processo GTAW, foram utilizadas varetas de aço inoxidável superduplex de classificação EN ISO 14343 W 25 9 4 NL e nome comercial ESAB OK Tigrod 2509 e como gás de proteção, foi usado argônio puro. Já para o processo FCAW, foi utilizado o arame tubular “flux cored” ESAB OK Tubrod 14.28, que deposita um metal de composição similar a um AISI 2509, e como gás de proteção foi usada uma mistura de 75% Ar e 25% CO<sub>2</sub>. A Tabela 4.6 apresenta a composição química típica do metal depositado pelos consumíveis citados.

Tabela 4.6: Composição química típica dos consumíveis utilizados. Valores de catálogo.

Material	Composição Química (%)								
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	W	Cu	N
OK Tigrod 2509(GTAW)	<0,02	25,00	9,80	4,00	0,40	0,40	< 1,00	<0,03	-
OK Tubrod 14.28(FCAW)	0,03	25,20	9,20	3,90	0,90	0,60	-	-	0,25

A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros de soldagem utilizados em cada passe. Nota-se que para as juntas em V foram necessários seis passes de solda (dois passes TIG e 4 passes FCAW), enquanto que para as juntas em meio V foram necessários apenas cinco passes, devido ao menor volume do chanfro. Pode-se observar que tais parâmetros atendem aos requisitos da norma DNV – OS – F101 <sup>[19]</sup>, em que o aporte térmico deve estar entre 0,5 e 2,8 kJ/mm. A velocidade de soldagem foi considerada constante, independentemente da variação do diâmetro existente do passe mais interno para o passe de acabamento. A distância da peça ao bico de contato foi mantida constante em 18 mm para soldagem FCAW.

Tabela 4.7: Parâmetros de soldagem.

Passe	Processo	Corrente (A)	Tensão (V)	Velocidade (cm.min-1)	Aporte Térmico (kJ.mm-1)
1° (Raiz)	GTAW	132 ± 8	11,7 ± 0,8	N.A. (a)	N.A. (a)
2°	GTAW	195 ± 3	13,3 ± 0,5	13	1,20 ± 0,06
3°	FCAW	200 ± 2	29,9 ± 0,2	36	1,00 ± 0,01
4°	FCAW	205 ± 5	29,7 ± 0,2	36	1,02 ± 0,02
5°	FCAW	204 ± 5	29,8 ± 0,1	36	1,01 ± 0,02
6°(b)	FCAW	210 ± 9	29,8 ± 0,1	36	1,04 ± 0,04

(a) Não se aplica. A soldagem do passe de raiz foi feita manualmente, não sendo determinada a velocidade de soldagem. (b) Aplicável apenas às juntas com chanfro em V.

### 4.3 Caracterização da Junta Soldada

#### 4.3.1 Caracterização Microestrutural

A partir das soldas realizadas no item 4.2.5, foram realizados os ensaios de caracterização. Foi usado o mesmo procedimento detalhado no item 4.2.4.

#### 4.3.2 Microdureza

As medições foram feitas a cada 1,0 mm a partir do centro do cordão de solda em direção ao metal de base como mostrado na figura 4.4. Assim, foi feito o perfil de dureza Vickers de todo o cordão de solda para uma comparação com os valores encontrados na literatura. O procedimento para a determinação de microdureza está descrito no item 4.2.4.

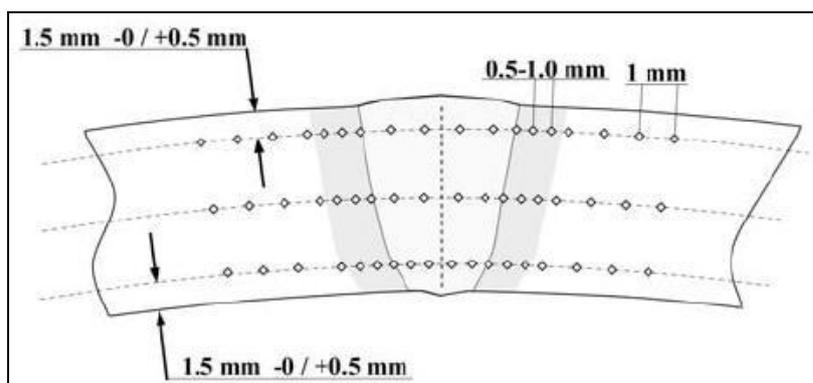


Figura 4.4: Esquema para medição de microdureza

#### 4.3.3 Tenacidade

A fim de se avaliar a tenacidade do material, foi realizado ensaio Charpy na junta soldada, no laboratório da V&M do Brasil. Os corpos de prova foram retirados na direção longitudinal do tubo, envolvendo o cordão de solda. Para garantir o entalhe do corpo de prova na linha de fusão e na ZTA, a junta de topo com chanfro “meio V” foi utilizada (figura 4.5). Os ensaios foram realizados em triplicata a  $-40^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ , na ZF, na linha de fusão, na ZTA (linha de fusão + 2 mm em direção da ZTA) e no metal base, totalizando vinte e quatro testes. O corpo de prova tinha a dimensão 10 x 55 x 7,5 mm. Os testes de impacto foram realizados de acordo com a norma ASTM A370 (Anexo B – DNV-OS-F101<sup>[19]</sup>)

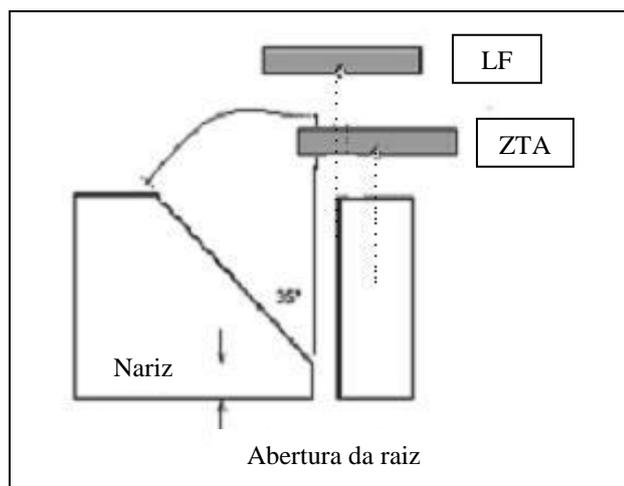
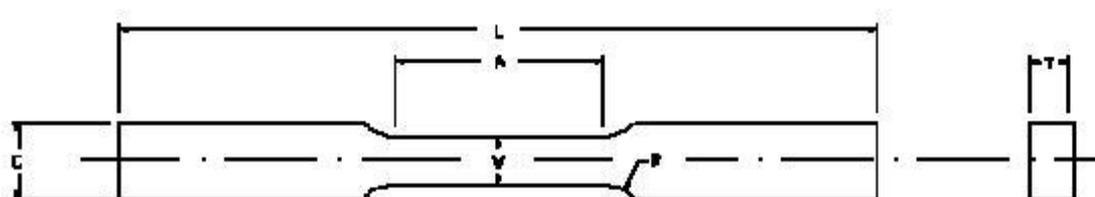


Figura 4.5: Desenho esquemático da junta de topo com chanfro “meio V”.

#### 4.3.4 Tração

Testes de tração também foram realizados no laboratório da V&M a fim de se conhecer os valores de limite de escoamento e resistência tração da junta e permitir uma comparação com o metal de base. As amostras são padronizadas de acordo com ASTM A370 e tem dimensões de acordo com a figura 4.6.



Dimensões (mm)	
L = 300 mm	A = 50,8
C = 38,1	V = 25,4
T = espessura da parede do tubo – 10,54	R = 25

Figura 4.6: Esquema de dimensões do corpo de prova para ensaio de tração.

Foram retiradas na secção longitudinal do tubo envolvendo o cordão de solda como mostrado na figura 4.7. Os testes de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM A370 (Anexo B – DNV-OS-F101<sup>[19]</sup>)

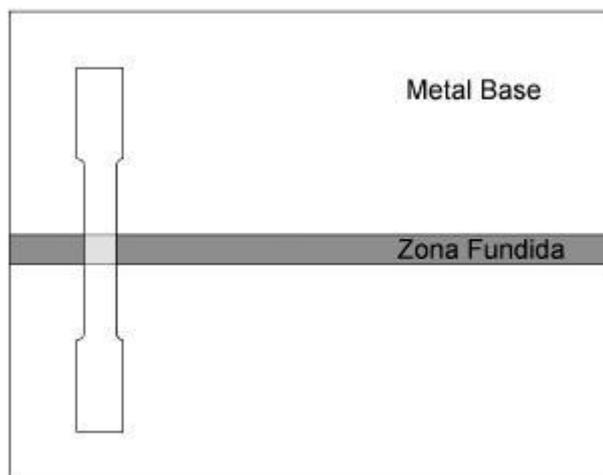


Figura 4.7: Esquema de retirada dos corpos de prova de tração.

#### 4.3.5 Ensaio de corrosão sob tensão - Four Point.

Estes ensaios têm como finalidade avaliar o comportamento geral da junta soldada em comparação com o metal de base. Os testes também foram feitos no metal de base.

Para avaliação da resistência à corrosão sob tensão da junta soldada do aço supermartensítico, foi utilizado o método B da NACE TM0177-96 <sup>[20]</sup>, sendo o corpo de prova e o suporte de aplicação de carga diferente, de acordo com a norma ASTM G39. A figura 4.8 mostra detalhes da cuba de teste usada e do posicionamento dos corpos de prova.

Cada teste foi feito com três corpos de prova de dimensões 115 mm x 15 mm x 5 mm retirados na seção longitudinal do tubo, envolvendo o cordão de solda (ZF, ZTA e MB), como mostrado na figura 4.9. Os corpos de prova foram usinados de um só lado (externo), de maneira que a parte interna do tubo, por onde o fluido passa, não sofresse alterações, representando mais adequadamente as condições reais de utilização dos tubos. O passe de raiz é o lado tracionado durante o teste.



Figura 4.8: Desenho esquemático do teste.

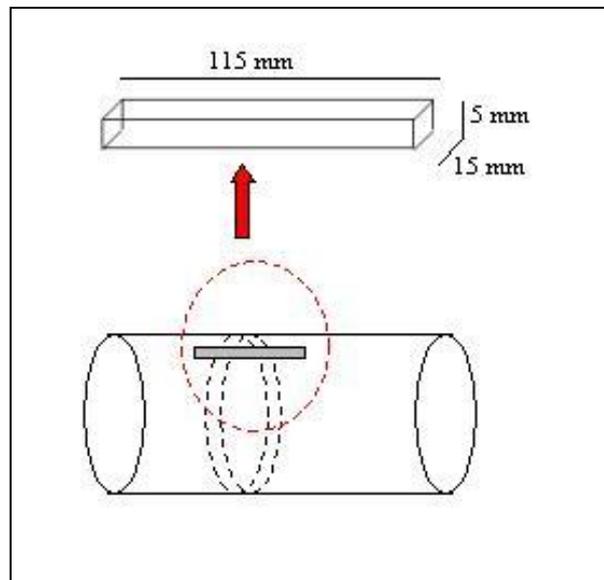


Figura 4.9 : Desenho esquemático do corpo de prova e da região da junta soldada de onde o corpo de prova foi retirado.

A suscetibilidade a CST dos aços neste teste é determinada pelo tempo de falha em um determinado nível de tração em uma determinada solução. O carregamento mecânico é obtido pela flexão do corpo de prova. Dependendo do nível de flexão criada, obtém-se um nível de tensões na superfície externa à flexão do corpo de prova. A relação entre flexão e o nível de tensão na superfície externa é dado pela equação abaixo, retirada do padrão operacional da V&M do Brasil de acordo com a norma NACE TM0177 <sup>[20]</sup>

$$y = \frac{\sigma(3H^2 - 4A^2)}{12Et} \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $y$  é a deflexão,  $\sigma$  é o valor de tensão aplicado no material (considerado como uma porcentagem do limite de escoamento),  $H$  é a distância entre os pontos de apoio externos,  $A$  é a distância dos pontos de apoio externo e interno,  $E$  é o módulo de elasticidade do material e  $t$  é a espessura do corpo de prova.

O teste teve como condição fixa 1 psi de  $H_2S$  (0,0689 bar), tensão de 90% do limite de escoamento mínimo (655 MPa) do aço, solução de  $CH_3COONa$  com concentração de 20,91 g/L e foi realizado na temperatura ambiente. Foi alterado, em cada teste, o pH da solução (ajustado com ácido acético) com o objetivo de se variar a severidade do mesmo e mapear as condições para aplicação do material da junta soldada. O material aprovado, é aquele que não rompeu e está isento de trincas após 720 horas de teste. Se o material romper ou apresentar trincas após o período de teste, é considerado reprovado.

O planejamento da execução dos testes é mostrado na figura 4.10. Estas condições de teste foram levantadas em conjunto com a Petrobras, um possível usuário do material. O significado de aprovado/reprovado na figura, é o que leva a escolha da etapa seguinte. No primeiro teste (pH = 3,5), se o material for reprovado, um maior valor de pH será utilizado, diminuindo a severidade do teste. Com essa sequência determinam-se a condição de aplicação do material.

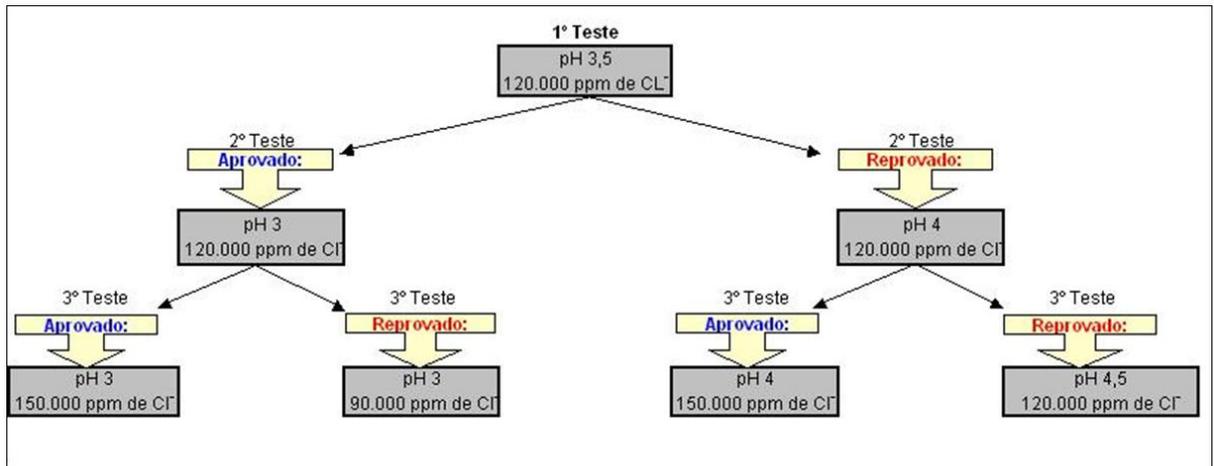


Figura 4.10: Planejamento dos testes de corrosão Four point. Os resultados aprovado e reprovado são **ilustrações** para identificar o próximo passo a ser seguido na sequência de teste.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Simulação pelo Thermo-Calc

Foi utilizada a base de dados TCFE5, do Thermo-Calc para se obter o diagrama Fração Volumétrica de Equilíbrio das Fases em função da Temperatura para a liga Supermartensítica (Figura 5.1), conforme a composição química apresentada na Tabela 4. Nesta figura é possível observar a evolução, em função da temperatura, da quantidade das fases líquido, BCC\_A2 ( $\delta$ ), FCC\_A1#3 (precipitado), FCC\_A1#1 ( $\gamma$ ) e CHI\_A1#2 (composto intermetálico). A figura 5.2 mostra a evolução da composição do carbonitreto de titânio e a figura 5.3 mostra a composição do composto intermetálico (fase CHI) que podem estar presentes no aço.

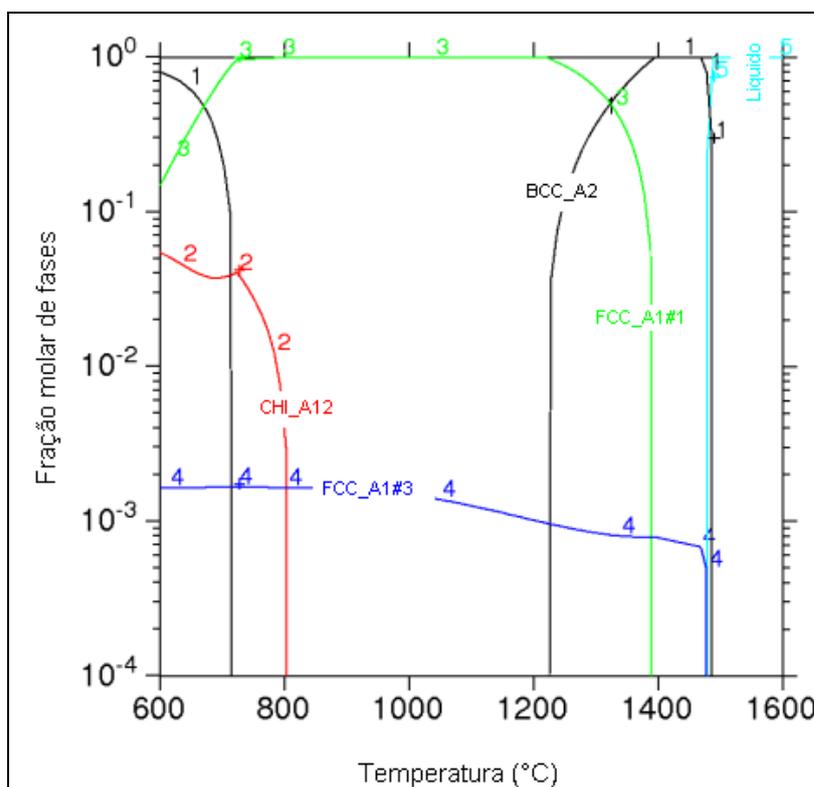


Figura 5.1: Fração de fases em função da temperatura para o aço Super 13Cr. Legenda: (1) Ferrita – BCC\_A2, (2) Fase Chi – CHI\_A2, (3) Austenita – FCC\_A1#1, (4) Carbonitreto de titânio – FCC\_A1#3 e (5) Líquido.

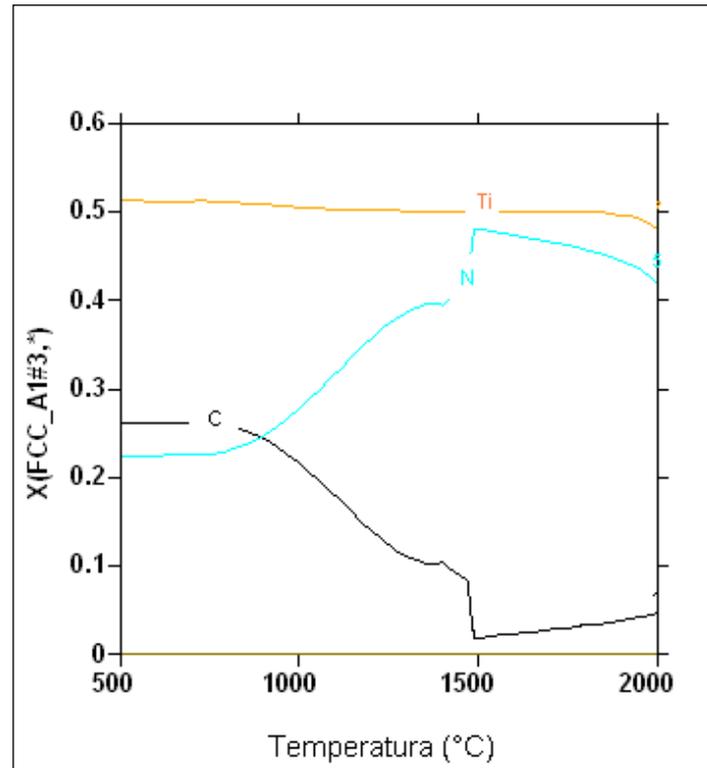


Figura 5.2: Fração molar do carbonitreto de titânio em função da temperatura.

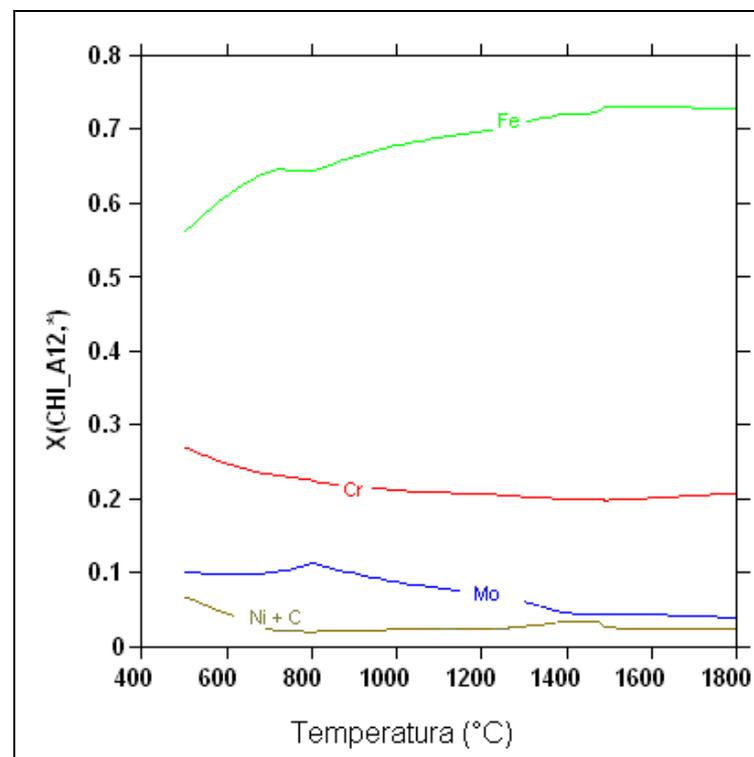


Figura 5.3: Fração molar do composto intermetálico (fase CHI) em função da temperatura.

Nas simulações foi dada ênfase ao campo de estabilidade das fases ferrita e austenita, visto que a presença de ferrita delta pode comprometer as propriedades mecânicas e promover o aparecimento de defeitos nas juntas soldadas. Por outro lado, embora a precipitação da fase CHI possa comprometer as propriedades mecânicas e resistência a corrosão deste aço, ela não será aqui considerada uma vez que os tempos envolvidos para a sua formação são geralmente muito longos de forma que esta precipitação tende a não ocorrer durante a soldagem <sup>[6]</sup>.

O diagrama da Figura 5.1 mostra que o início da solidificação da liga ocorre a aproximadamente 1485°C, com formação de ferrita delta a partir da solidificação do líquido. A ferrita permanece como a fase representando praticamente 100% do material até uma temperatura um pouco abaixo de 1390°C. Abaixo desta temperatura, a sua quantidade cai rapidamente com a formação da austenita, desaparecendo a 1224°C. A austenita também se forma a temperaturas elevadas, representando basicamente 100% do material entre 1224 e 716°C. As fases delta e gama coexistem entre 1224 a 1390°C.

Com relação à temperatura de solubilização de precipitados, pode-se verificar que o carbonitreto de titânio [Ti (C, N)], com estrutura CFC, se forma durante o processo de solidificação, em uma temperatura de aproximadamente 1470°C. É possível observar também a presença da fase CHI, composta basicamente de Fe, Cr, Mo. Este é um composto intermetálico com temperatura de solubilização mais baixa, próxima a 800°C.

As Figuras 5.4 e 5.5 mostram diagramas de equilíbrio, pseudobinários, para composições próximas da do material estudado, considerando variações no teor de carbono e cromo, respectivamente. Essas figuras correspondem às composições químicas de 12,09 e 0,12% de cromo e carbono, nesta ordem.

Observa-se nas Figuras 5.4 e 5.5 que o aço supermartensítico solidifica-se inicialmente como ferrita, juntamente com carbonitretos de titânio e, na seqüência, formam-se austenita e a fase CHI. Para reduzir a formação de ferrita delta e obter uma máxima quantidade de martensita, é necessário um balanço da composição química pela adição de elementos estabilizantes da austenita. Da análise das Figuras 5.4 e 5.5, observa-se que baixas concentrações de carbono e altas concentrações de cromo

favorecem a formação de ferrita. Por isso a necessidade de adição do níquel para compensar a necessidade de reduzir o teor de carbono (para melhorar a soldabilidade e a resistência à corrosão) e, desta forma garantir a formação de uma quantidade adequada de austenita como é usualmente previsto na literatura <sup>[3]</sup>. A composição utilizada foi a da tabela 4.1.

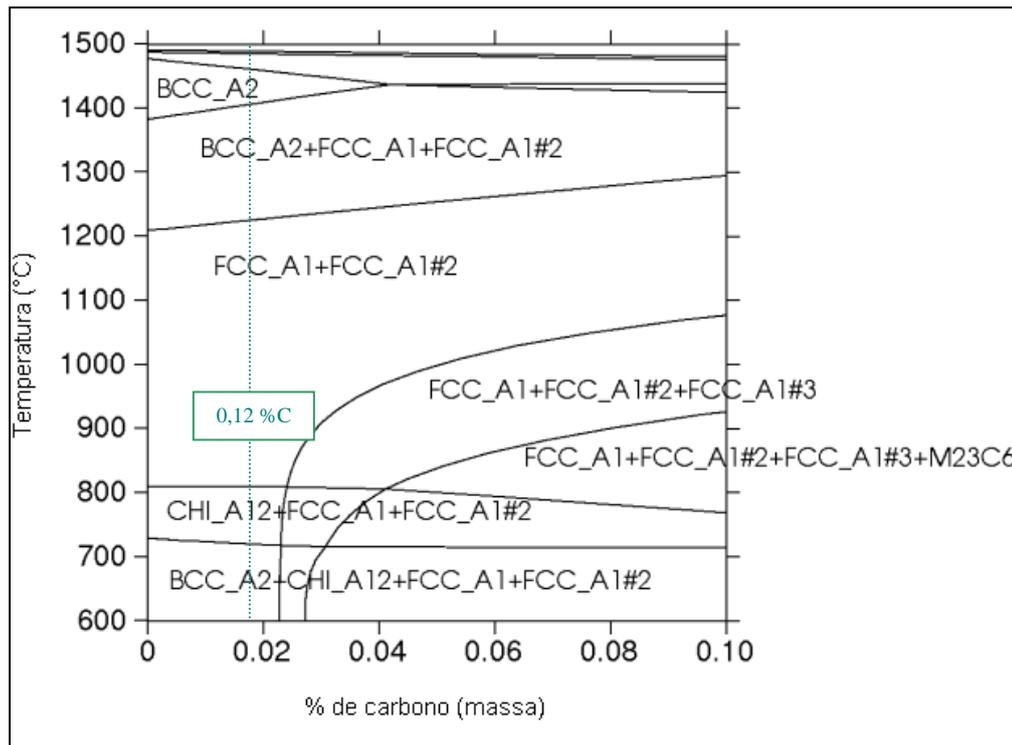


Figura 5.4: Campos de estabilidades das fases  $\alpha$ ,  $\delta$  e  $\gamma$ , em função do teor de carbono.

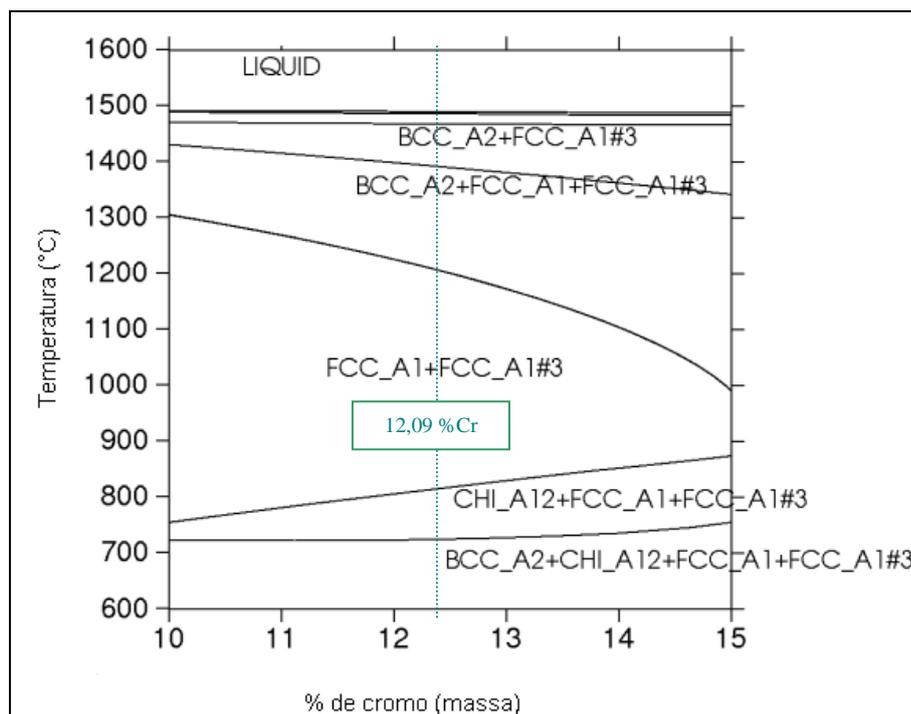


Figura 5.5 : Campos de estabilidades das fases  $\alpha$ ,  $\delta$  e  $\gamma$ , em função do teor de cromo.

A figura 5.6 utiliza o diagrama de variação de fração molar de fases com a temperatura como um instrumento para caracterizar as possíveis regiões que ocorrem na ZTA de um aço inoxidável supermartensítico. Esta figura é baseada em uma metodologia apresentada no Welding Handbook da American Welding Society <sup>[29]</sup>. Por esta metodologia, relaciona-se a temperatura de pico atingida por cada ponto da zona termicamente afetada com a temperatura do diagrama de equilíbrio. Supõe-se que, para cada ponto, a sua constituição a alta temperatura será dada, em uma primeira aproximação, pela região do diagrama correspondente.

Utilizando-se esta metodologia, pode-se estimar a existência de 3 ou 4 regiões na ZTA de um aço supermartensítico de composição similar (tabela 4.1) à do aço usado no presente estudo.

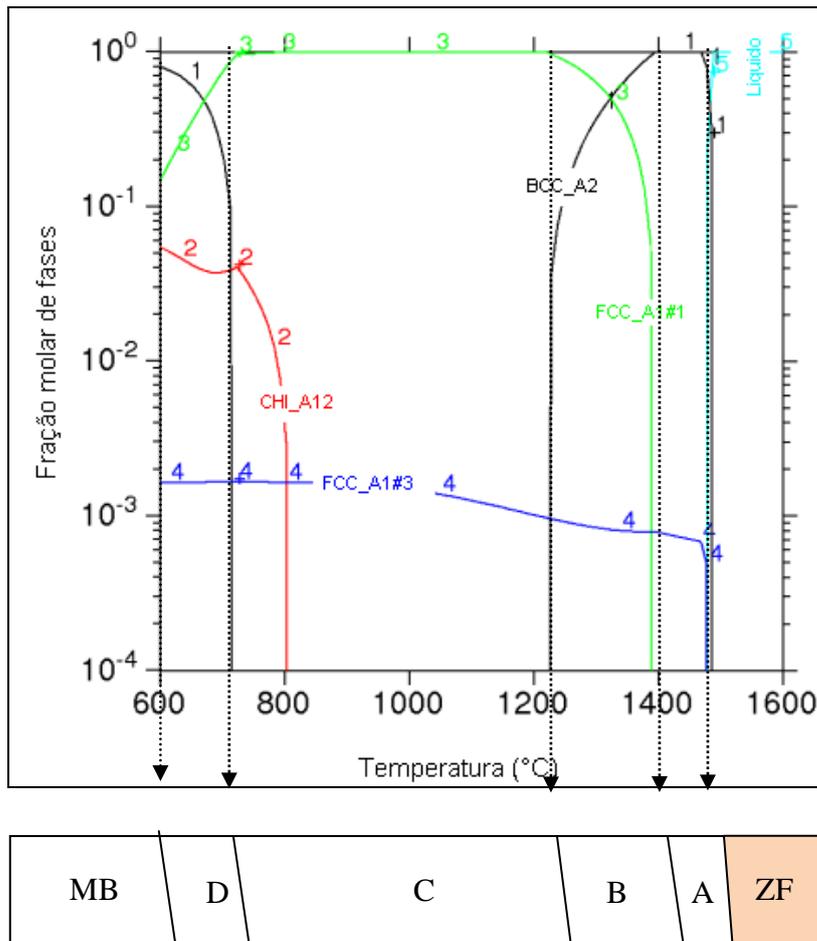


Figura 5.6: Desenho esquemático da formação da ZTA do aço supermartensítico.

- Região A

Na região A, onde ocorrem as maiores temperaturas de pico, (figura 5.6) deve ocorrer a ferritização completa do material com a presença de 100% de ferrita durante a passagem da fonte de calor. Durante a permanência a alta temperatura, pode-se esperar a ocorrência de um forte crescimento de grão. Próximo da linha de fusão, pode ocorrer a formação de uma região com presença de líquido e sólido. Esta, contudo, deverá ser muito pequena uma vez que o intervalo de solidificação do aço parece ser relativamente estreito. A formação da microestrutura na região A, localizada próxima à linha de fusão, está relacionada à seguinte seqüência de transformação: Com o aquecimento do metal base, a austenita começa a se transformar em ferrita  $\delta$  em temperaturas acima de 1224°C aproximadamente e esta reação é completada na temperatura de 1390°C (ver figura 5.6). Quando a região

monofásica da ferrita  $\delta$  é alcançada, o crescimento de grão começa a ocorrer. Em altas temperaturas (em torno de 1400°C), o equilíbrio deve ser aproximado rapidamente e é razoável assumir que a ferrita tenha uma composição homogênea.

Durante o resfriamento, uma parte, ou totalidade, da ferrita  $\delta$  deve se transformar em austenita que se transforma em martensita com o resfriamento abaixo de  $M_s$ . Dependendo das condições de resfriamento e da cinética da formação da austenita, esta deverá preferencialmente ser formada a partir dos contornos de grão da ferrita. A austenita resultante da decomposição da ferrita  $\delta$  pode ocorrer em diferentes morfologias<sup>[2]</sup>. Pode ocorrer basicamente com a morfologia alotriomorfa, intragranular e a austenita de Widmånstatten. A austenita alotriomorfa é o primeiro constituinte a se formar, ainda em altas temperaturas, durante o resfriamento, nos contornos de grão da ferrita. Pode-se obter também a austenita intragranular. A formação desta ocorre se a ferrita pré-existente tiver um tamanho de grão muito maior que a austenita que está sendo formada nos seus contornos e houver sítios para nucleação intragranular. Nesta condição, grãos de austenita podem ser formados no interior da ferrita. Outro constituinte presente é a austenita de Widmånstatten. Esta se forma em temperaturas inferiores às anteriores e se constitui de placas paralelas que nucleiam nos contornos de grão da ferrita delta ou da austenita alotriomorfa pré-existente e crescem ao longo de planos bem definidos da matriz. Estas são similares às que ocorrem na transformação inversa, por exemplo, a formação de ferrita a partir da austenita em um aço de baixo carbono<sup>[12]</sup>. A figura 5.7 ilustra esquematicamente toda esta seqüência de transformação descrita acima.

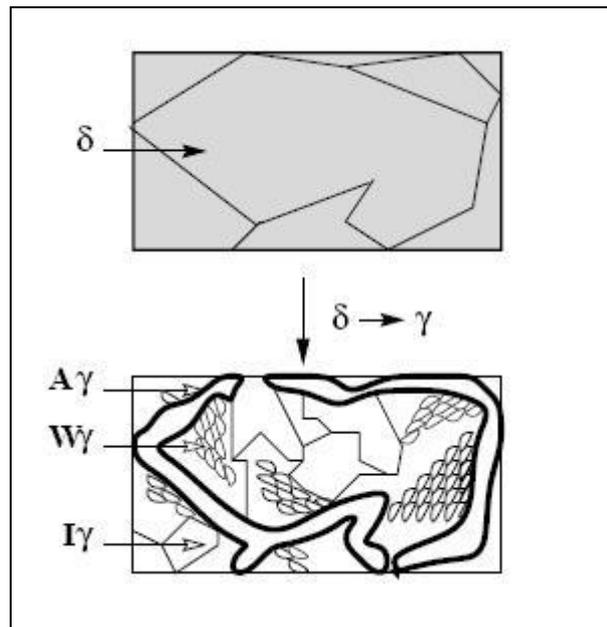


Figura 5.7: Desenho esquemático mostrando a evolução microestrutural na região A<sup>[2]</sup>.

A austenita formada deverá ser transformada, no final do resfriamento, em martensita, podendo uma fração desta permanecer como austenita residual. A martensita formada não estará revenida devendo apresentar, portanto, uma dureza superior ao metal base. Pode ocorrer também a precipitação de carbonetos, particularmente nos contornos de grão e nas regiões remanescentes de ferrita.

Esta região pode ser comparada à região de granulação grosseira (GGZTA)<sup>[2,30]</sup>, que ocorre normalmente em juntas soldas de aço baixo carbono. Essa região é caracterizada como uma região problemática da junta em relação as propriedades mecânicas. Por outro lado, uma diferença fundamental é que, nos aços inoxidáveis supermartensíticos, o crescimento de grão ocorre com o material na forma de ferrita.

- Região B

A Região B é submetida a temperaturas de pico entre cerca de 1224 e 1390 °C (figura 5.6). Nesta faixa de temperatura, ocorre a transformação parcial da austenita em ferrita, formando, assim, uma região bifásica ( $\gamma + \delta$ ). Parte da ferrita formada pode permanecer na ZTA do aço dependendo da taxa de resfriamento e cinética de transformação. Tendo sido apenas parcialmente ferritizada, a Região B deve apresentar um tamanho de grão menor que o característico da Região A. Na faixa de

temperatura indicada, o crescimento de grão deve ser limitado, pois o material permanece com duas fases. A ferrita delta deve nuclear a partir dos contornos de grão da austenita previamente existente, o que gera uma morfologia intergranular para essa. O mecanismo de formação da ferrita é difusional de acordo com a literatura [2], e essa tende a se enriquecer em elementos como cromo e molibdênio. Assim, na região parcialmente ferritizada, a quantidade de ferrita  $\delta$  que permanece não transformada após o resfriamento deverá ser influenciada pela quantidade de cromo e molibdênio presentes nela e também pela taxa de resfriamento. De acordo com Carrouge [2], taxas de resfriamento maiores favorecem a retenção de uma maior quantidade de ferrita, enquanto que taxas menores permitem uma maior dissolução desta.

Desta forma, esta região poderá ser formada predominantemente por martensita não revenida, possivelmente com áreas apresentando diferentes morfologias, podendo existir ainda ilhas de ferrita e, eventualmente, de austenita retida. A figura 5.8 representa esquematicamente a seqüência de transformação descrita acima.

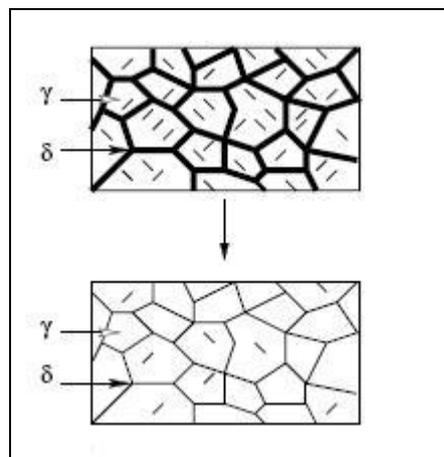


Figura 5.8: Desenho esquemático mostrando a evolução microestrutural na região B<sup>[2]</sup>.

Esta região pode ser comparada à região de granulação fina (GFZTA) [2,30] que ocorre normalmente em juntas soldadas de aço baixo carbono e não são consideradas, normalmente, prejudiciais às propriedades da junta. No presente caso, contudo, como a região descrita anteriormente, a região deverá apresentar uma estrutura formada, em grande parte, por martensita não revenida.

- Região C

Na Região C ocorre a austenitização completa no aquecimento. No resfriamento, a austenita se transforma novamente em martensita (não revenida). Novamente, dependendo dos tempos envolvidos e das características da transformação, regiões de austenita não transformada podem permanecer nesta região.

- Região D

Na região D pode ocorrer a austenitização parcial do material. No resfriamento, as regiões de austenita se transformam em martensita não revenida, podendo restar áreas de austenita residual. As áreas que não sofrem austenitização podem passar por um super-revenimento. Além da região D, o metal base ainda pode sofrer algum super-revenimento.

No presente trabalho, o estudo do aço inoxidável supermartensítico no programa Thermo-Calc forneceu informações importantes sobre as fases esperadas nas diferentes faixas de temperatura, o que foi usado para fazer inferências sobre a formação da ZTA durante a soldagem. É importante lembrar que, para regiões da ZTA formadas em temperaturas mais baixas (região C e D, por exemplo), uma análise isolada no Thermo-Calc pode não ser suficiente para estas inferências pois o material pode não se aproximar de condições de equilíbrio. Contudo, ela ainda deve servir como uma orientação. Sendo assim, espera-se que a resposta dada pelo Thermo-Calc seja mais adequada para avaliar as características das regiões A e B da ZTA, pois estas são formadas em altas temperaturas, o que favorece atingir condições próximas ao equilíbrio.

Esta análise foi confrontada com os resultados de uma análise experimental por metalografia e microdureza. No presente estudo, os resultados desta seção foram usados para orientar o estudo metalográfico das soldas feitas de acordo com a seção 4.2.2. É válido lembrar que esta análise foi feita para a solda depositada sob chapa (bead-on-plate). Toda essa análise se torna ainda mais complicada no caso de uma soldagem multipasse, devido ao efeito dos ciclos térmicos dos passes subsequentes.

## 5.2 Simulação dos Ciclos térmicos de Soldagem

A figura 5.9 mostra os ciclos térmicos obtidos através de simulações para diferentes condições de soldagem usadas (ver item 3.2.3 para descrição da simulação). Como esperado, observam-se condições de resfriamento mais lentas para soldagem com maior energia. Para estimar um tempo de permanência a altas temperaturas, o que pode influenciar na microestrutura da ZTA, a temperatura de pico foi fixada arbitrariamente, na modelagem, como 1400°C. A tabela 5.1 mostra os valores do tempo de resfriamento entre 800 e 500°C ( $\Delta t_{8/5}$ ) e do tempo de permanência acima de 1220°C estimados a partir da simulação.

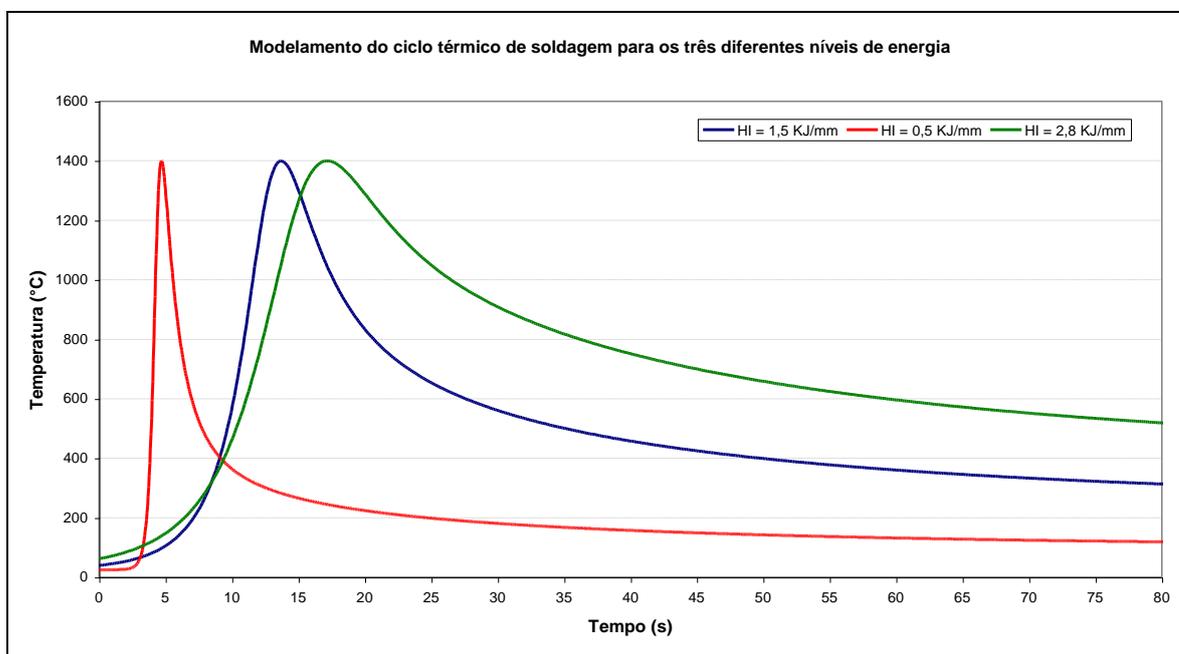


Figura 5.9: Gráfico com os ciclos térmicos modelados para as três condições de energia.

Tabela 5.1: Resultado da simulação do ciclo térmico.

HI (kJ/mm)	$\Delta t_{8/5}$ (s)	$T_c$ (s)
0,5	1,65	1,30
1,5	14,40	3,31
2,8	51,31	6,45

A simulação indica que o tempo de permanência acima de 1220°C para a condição de

maior energia de soldagem foi cerca de cinco vezes maior que este tempo para o teste com menor energia de soldagem e aproximadamente 2 vezes maior em relação ao HI de 1,5 kJ/mm. Os resultados mostram, como esperado, a possibilidade de um maior crescimento de grão para a condição de maior energia. Além disso, o  $\Delta t_{8/5}$  é aproximadamente 30 vezes maior do aporte térmico de 2,8 kJ/mm em relação ao HI de 0,5 kJ/mm e três vezes e meia em relação ao HI de 1,5 kJ/mm, o que significa uma maior probabilidade de precipitação de intermetálicos que podem prejudicar as propriedades e a resistência a corrosão da junta<sup>[30]</sup>.

Assim, o aumento do aporte térmico aumenta o tempo de permanência a alta temperatura e reduz a velocidade de resfriamento. Um maior tempo de permanência deve permitir, na Região A, um maior crescimento de grão da ferrita e, desta forma, reduzir a tendência de transformação do material (isto é, ocorrerá uma redução da área de contorno de grão disponível para iniciar a formação da austenita no resfriamento). Na Região B, um maior tempo de permanência pode possibilitar uma maior difusão de elementos estabilizadores da ferrita para esta, aumentando a sua estabilidade e reduzindo a sua tendência para se decompor durante o resfriamento. Por outro lado, a menor velocidade de resfriamento com um maior aporte térmico possibilita um maior tempo para a transformação da ferrita em austenita no resfriamento. Desta forma, a quantidade de ferrita que permanecerá nessas regiões, após o resfriamento em função do aporte térmico, depende da influência do tempo de permanência e da velocidade de resfriamento para cada região.

A tabela 5.2 mostra a largura de cada uma das regiões da ZTA, prevista com base em resultados do modelo e considerando as temperaturas definidas na seção 5.1. Esta simulação foi feita comparando as temperaturas de pico obtidas em função da distância ao centro da solda com as determinadas para definir os limites de cada região da ZTA (figura 5.6)

Tabela 5.2: Largura estimada através da simulação para as regiões A, B e C da ZTA.

Largura das regiões (mm)			
HI (kJ/mm)	A - ZTA	B - ZTA	C - ZTA
0,50	0,13	0,26	1,37
1,50	0,25	0,47	2,88
2,80	0,38	0,78	5,35

Nota-se que a metodologia adotada prevê que as regiões A e B são muito mais estreitas do que a região C. Além disto, como esperado, a largura destas regiões aumenta com o aporte térmico de soldagem.

A modelagem indica que, mesmo para o aporte de maior energia, as regiões A e B têm largura inferior a 1 mm. Assim, pelo menos em uma primeira aproximação, problemas associados com estas regiões como a formação de ferrita delta e a dissolução e precipitação de carbonetos e outros precipitados, caso ocorram, devem ficar restritos a uma região relativamente pequena.

A região C é que apresenta uma maior largura e deve possuir uma microestrutura formada de martensita não revenida e apresentar valores de dureza mais altos em relação ao metal base.

Estas simulações juntamente com as respostas do software Thermo-Calc (ver item 5.1) podem ajudar orientar no sentido de se melhor compreender a formação da ZTA em relação a microestrutura e metal de base.

### **5.3 Avaliação microestrutural**

#### **5.3.1 Metal base**

O metal de base, como mostrado na Figura 5.30, apresenta uma matriz homogênea formada por martensita revenida com a presença de precipitados de Ti(C,N). Como apresentado e discutido na seção 5.1, estes precipitados são formados em altas temperaturas, em grande parte durante e após a solidificação. Eles apresentam um tamanho relativamente grosseiro e um formato poliédrico e, na microscopia ótica, uma coloração avermelhada típica deste carbonitreto. Foram realizadas análises via EDS dos precipitados da amostra, mostrado na figura 5.31, que confirmam que estes precipitados apresentam uma composição esperada para o carbonitreto de titânio.

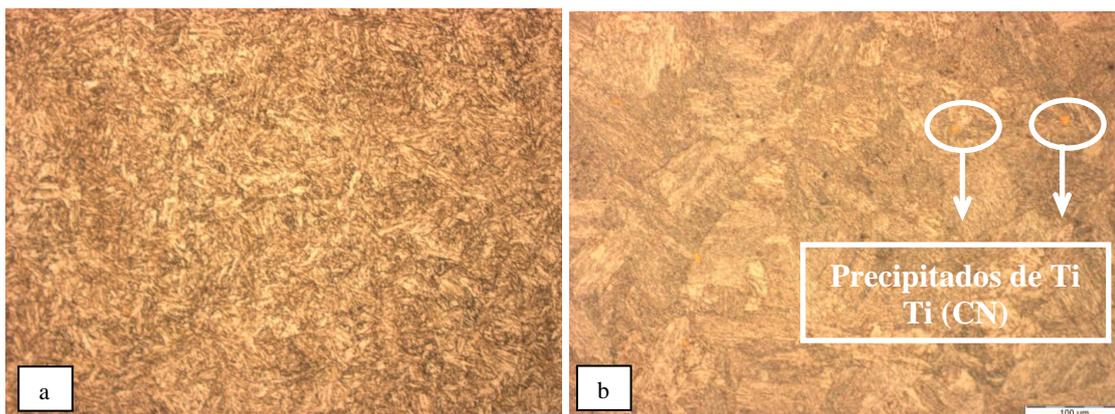


Figura 5.30: Microestrutura do metal base. (a) 200x (b) 500x. Ataque Villela (tabela 4.5)

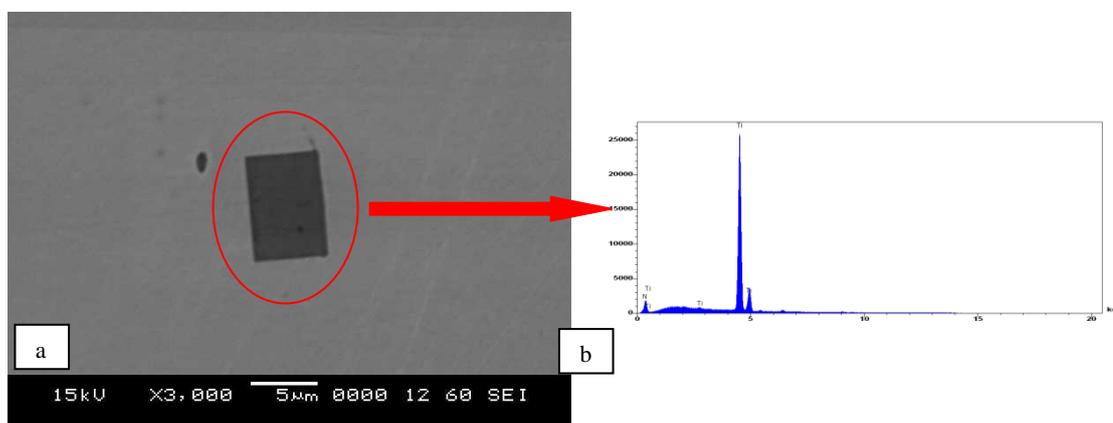


Figura 5.31: (a) Precipitado carbonitreto de titânio presente na matriz 3000x (b) composição química do precipitado (microscopia eletrônica de varredura e EDS)

### 5.3.2 ZTA

A figura 5.10 mostra a macrografia dos cordões de solda correspondentes aos conjuntos de parâmetros usados nos testes de soldagem GTAW. O formato do cordão variou de forma esperada com a energia de soldagem, tendo tanto a largura como a penetração aumentados com o valor desta energia.

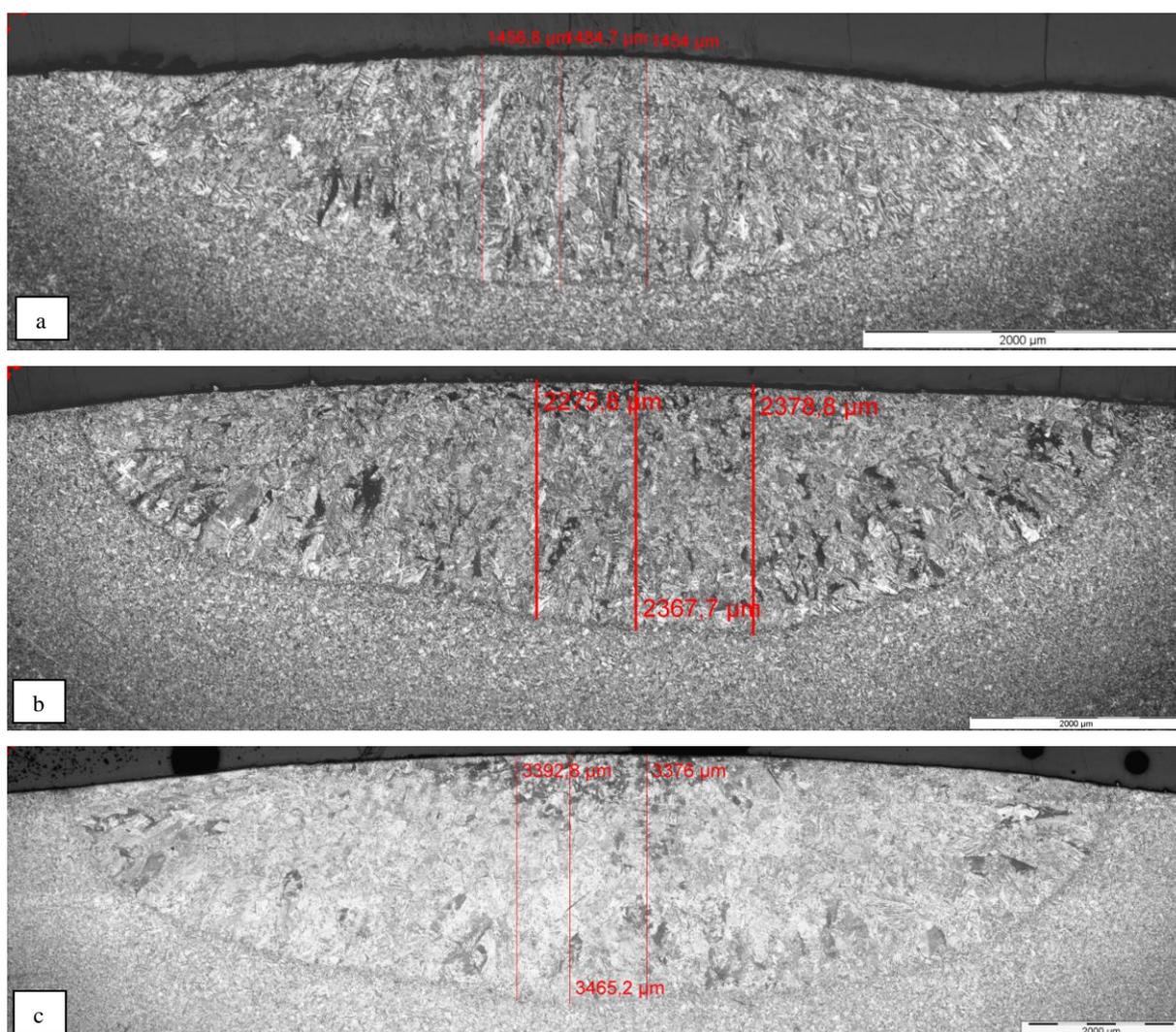


Figura 5.10: macrografia das seções transversais dos cordões obtidos nos testes de números: a) teste 1 – 0,5kJ/mm, b) teste 2 – 1,5kJ/mm, c) teste 3 – 2,8kJ/mm. Ataque Villela (tabela 4.5)

As microestruturas na ZTA das soldas obtidas com os três diferentes níveis de energia são mostradas na figura 5.11. O reagente Villela foi utilizado como ataque nestas imagens. Nos aços inoxidáveis supermartensíticos, a ZTA tende a apresentar uma elevada complexidade, mesmo em soldagem com passe único. De maneira geral, a estrutura da junta consiste na zona fundida e uma ZTA dividida nas regiões A, B e C como previamente previsto na seção 5.1. Um maior detalhamento destas regiões formadas em altas temperaturas será mostrado a seguir.

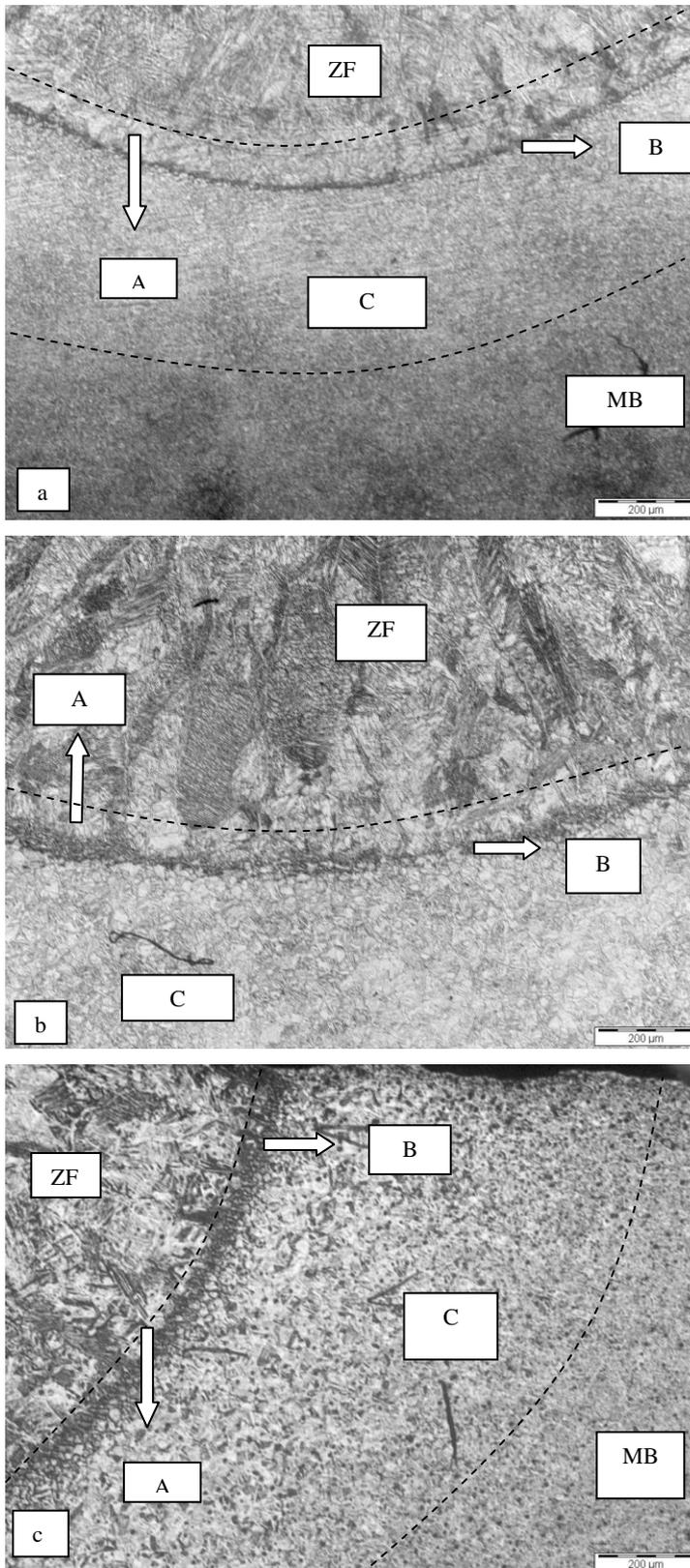


Figura 5.11: Microestrutura da solda do aço supermartensítico em diferentes aportes térmico. a)  $HI = 0,5 \text{ kJ/mm}$  b)  $HI = 1,5 \text{ kJ/mm}$  c)  $HI = 2,8 \text{ kJ/mm}$ . Villela (tabela 4.5)

- Região A

Na região A (figura 5.6), com as maiores temperaturas de pico da ZTA, ocorre a transformação completa do material em ferrita delta. A decomposição desta em austenita ocorre com diferentes morfologias, como mostrado nas figuras 5.12 (a), 5.13 (a) e 5.14 (a). Pequenos e finos filmes remanescentes de ferrita delta são observados junto a austenita de Widmännstätten, como mostrado nas figuras 5.12 (b), 5.13 (b) e 5.14 (b). A formação da microestrutura na região A, localizada próxima à linha de fusão, está de acordo com o previsto e detalhado na seção 5.1 com auxílio do Thermo-Calc. Em função da existência, nesta região, de diversas morfologias da austenita e da ferrita remanescente se distribuir entre as regiões de austenita predominantemente na forma de filmes relativamente finos, a sua determinação quantitativa é difícil.

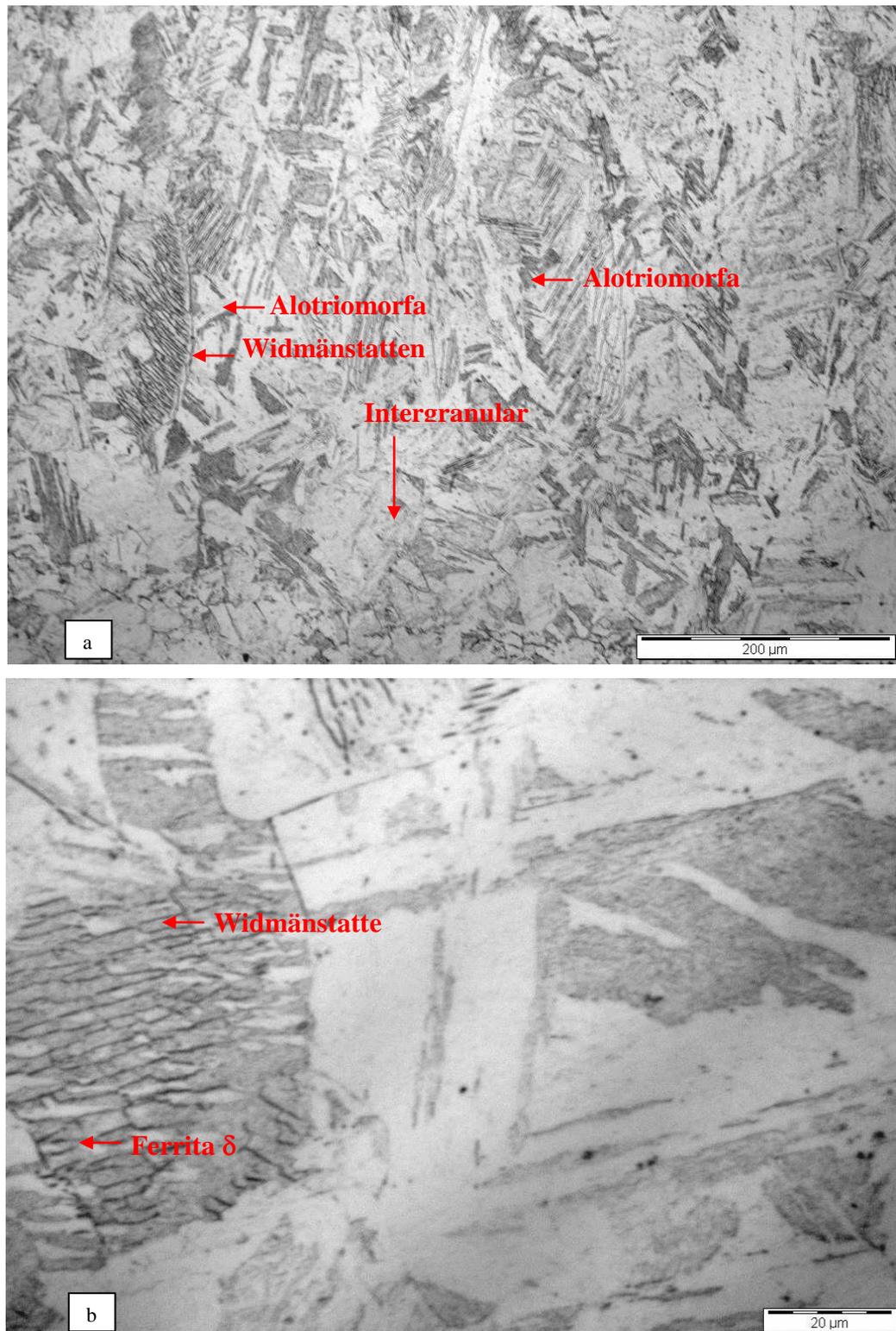


Figura 5.12: Microestrutura da região A da ZTA do aço supermartensítico com HI = 0,5Kj/mm. (a) morfologia da austenita (b) presença de ferrita  $\delta$ . Ataque Villela (tabela 4.5)

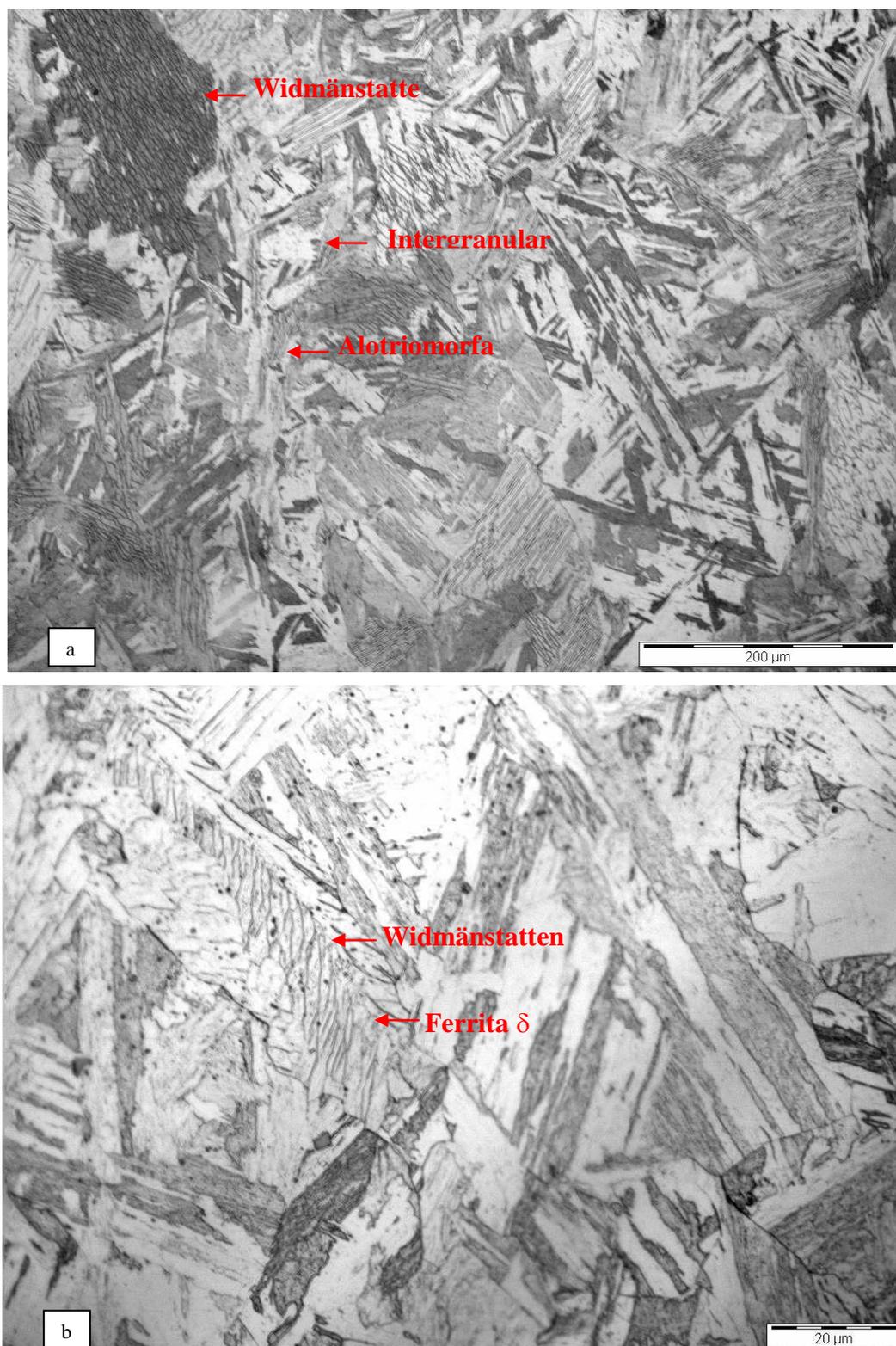


Figura 5.13: Microestrutura da região A da ZTA do aço supermartensítico com HI = 1,5 kJ/mm. (a) morfologia da austenita (b) presença de ferrita  $\delta$ . Ataque Villela (tabela 4.5)

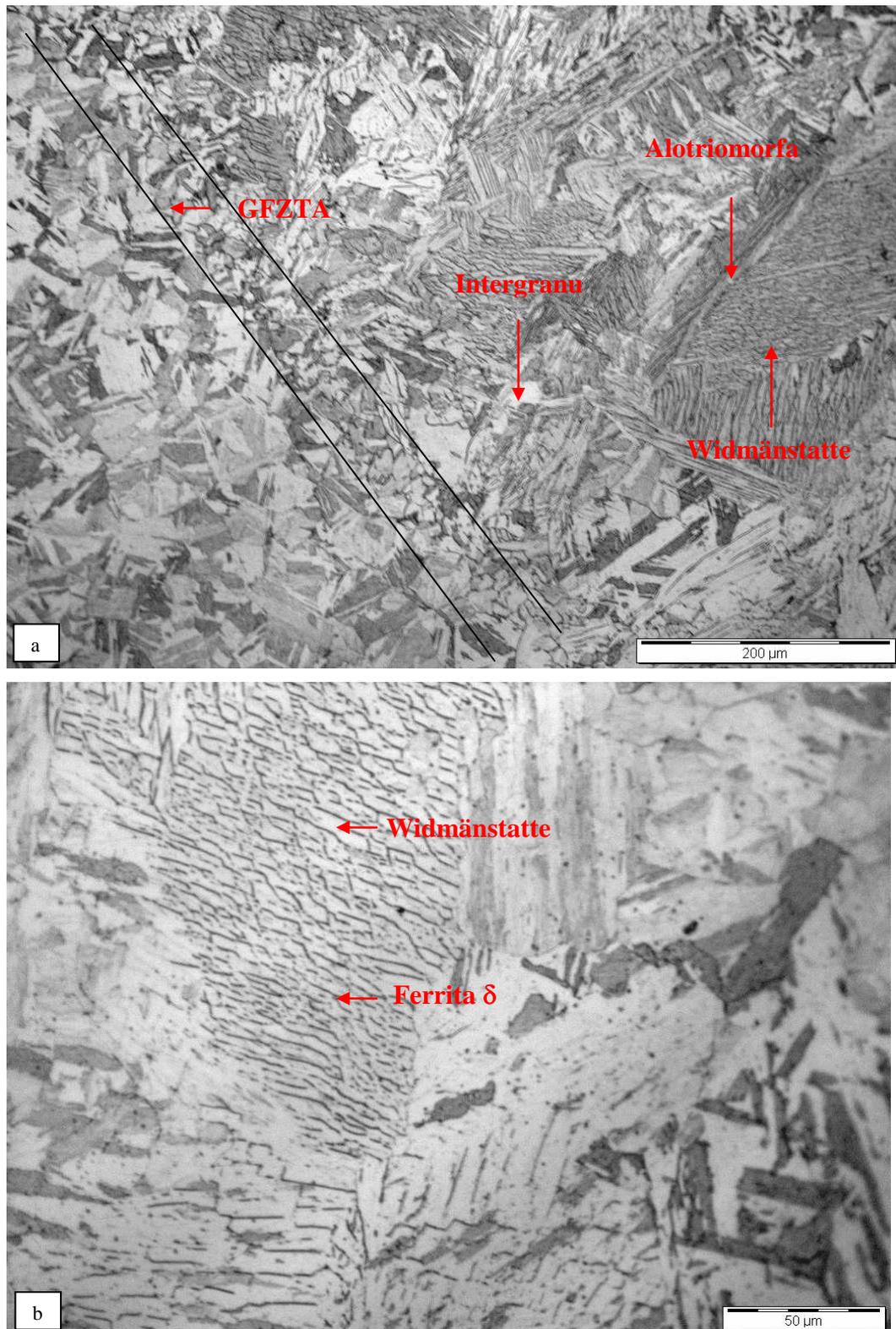


Figura 5.14: Microestrutura da região A da ZTA do aço supermartensítico com  $HI = 2,8 \text{ kJ/mm}$ . (a) morfologia da austenita (b) presença de ferrita  $\delta$ . Ataque Villela (tabela 4.5)

Não foi observada uma diferença significativa em relação à microestrutura para os diferentes níveis de energia aplicados ao material. Como previsto na tabela 5.2 a largura da região A tende a crescer à medida em que se aumenta o aporte térmico, como mostrado na tabela 5.3. Assim, em uma primeira aproximação, pode ser razoável esperar que soldas feitas com aporte térmico menor possam apresentar menor degradação de suas propriedades mecânicas. Isso porque a região A, por apresentar um tamanho de grão elevado, tende a ser mais problemática do que as demais<sup>[2]</sup>. A quantidade de ferrita delta na região A não é facilmente medida devido à grande heterogeneidade e distribuição das morfologias da austenita formada. Contudo, como esta região é mais próxima ainda da linha de fusão, a taxa de resfriamento é ainda maior em comparação com a região B, uma menor quantidade de ferrita delta é esperada, como mostrado na figura 5.12 (b), 5.13 (b) e 5.14 (b).

- Região B

As figuras 5.15, 5.16 e 5.17 representam micrografias da região B com a presença de ferrita  $\delta$  para os diferentes aportes térmicos aplicado. O ataque Lichtenegger-Blöch (L-B)<sup>[24]</sup> foi utilizado para realçar a presença desse constituinte.

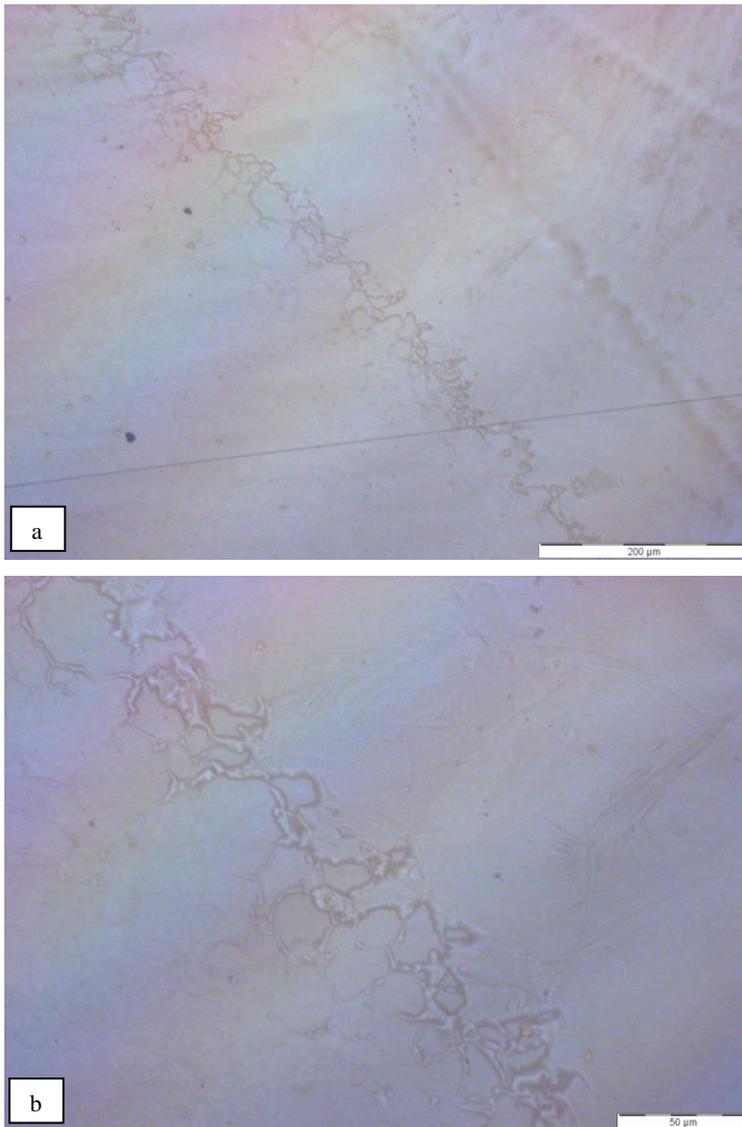


Figura 5.15: Micrografia óptica da região B para HI = 0,5 kJ/mm. (a) 200 x (b) 500 x.

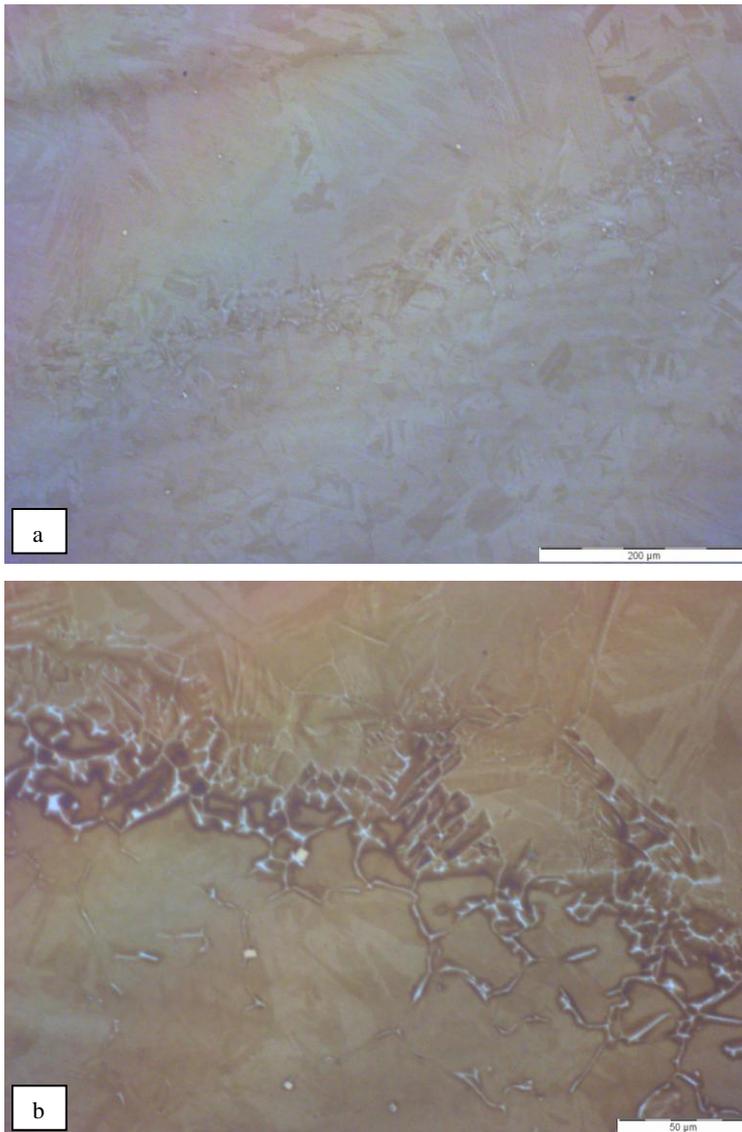


Figura 5.16: Micrografia óptica da região B para HI = 1,5 kJ/mm. (a) 200 x (b) 500 x.

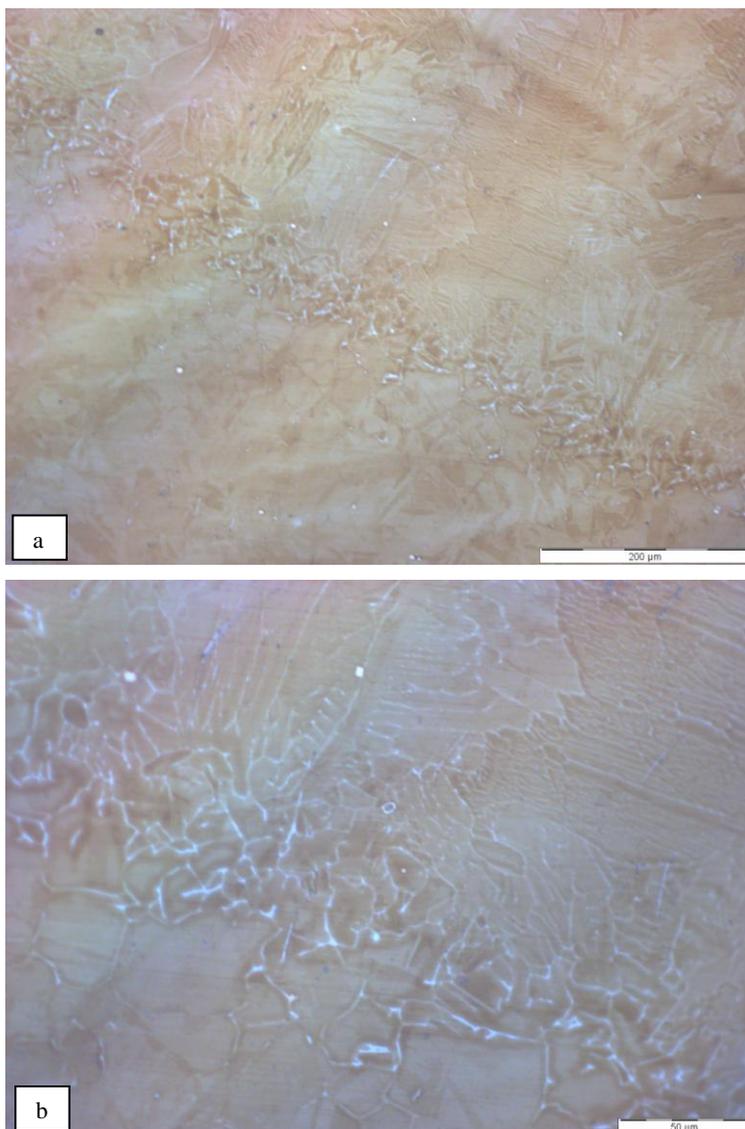


Figura 5.17: Micrografia óptica da região B para HI = 2,8 kJ/mm. (a) 200 x (b) 500 x.

Com um tamanho de grão menor, em comparação com a região A, a região B foi parcialmente ferritizada durante o aquecimento, como mostrado na figura 5.6. A formação da microestrutura na região B, localizada relativamente próxima à linha de fusão, também está de acordo com o previsto e detalhado na seção 5.1.

As figuras 5.18 e 5.19 mostram a microestrutura da região B analisada por microscopia eletrônica de varredura. Observa-se a presença de ferrita  $\delta$  na matriz martensítica. Uma análise via EDS com “line scan” foi realizada para comparação da composição química entre a matriz e a ferrita  $\delta$ .

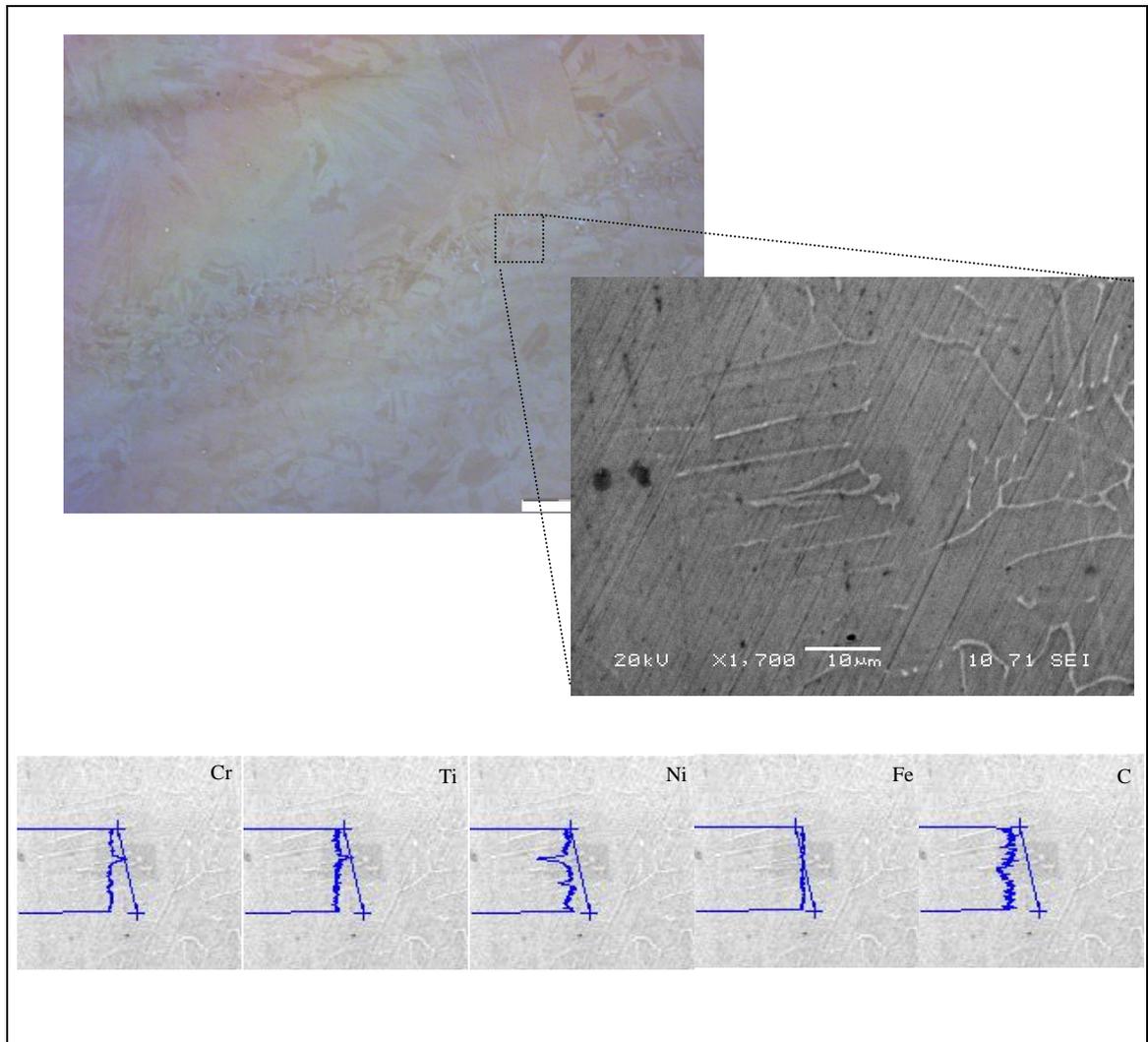


Figura 5.18: Microscopia eletrônica de varredura da região B para HI = 1,5kJ/mm.

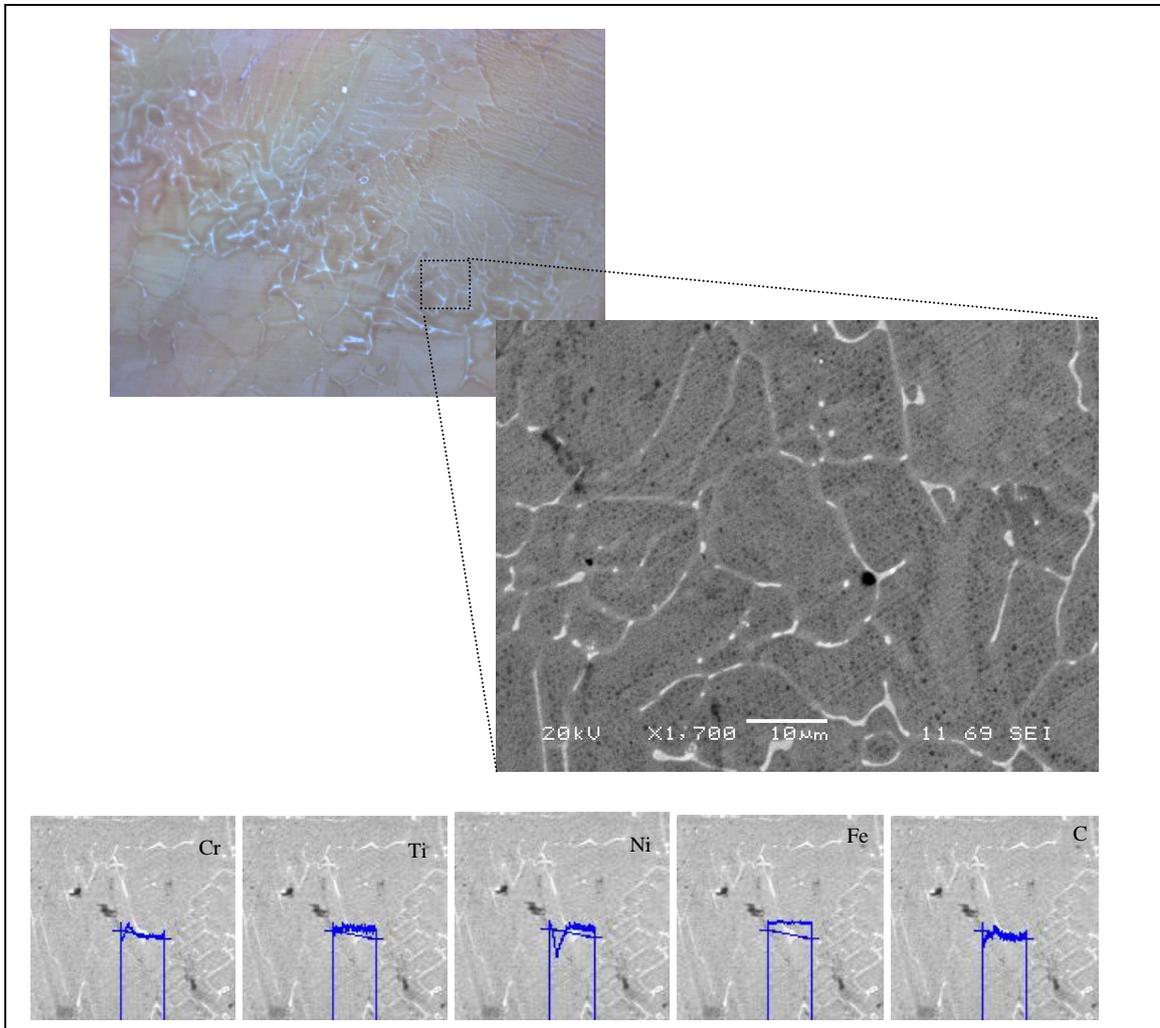


Figura 5.19: Microscopia eletrônica de varredura da região Região B para HI = 2,8kJ/mm.

Observa-se na ferrita  $\delta$ , um aumento dos teores de cromo e titânio assim como uma menor quantidade de níquel em comparação com a matriz martensítica. O mesmo efeito ocorre para os três aportes térmicos aplicados, significando que, indiferentemente da condição de soldagem usada e da taxa de resfriamento resultante, há tempo suficiente para alguma partição de elementos substitucionais entre a austenita e a ferrita.

A presença de ferrita  $\delta$  na ZTA deve ser minimizada <sup>[2]</sup>. A quantidade desta na região B da ZTA foi medida, para os três aportes térmicos utilizados, através de um analisador de imagens e os resultados estão apresentados na figura 5.20.

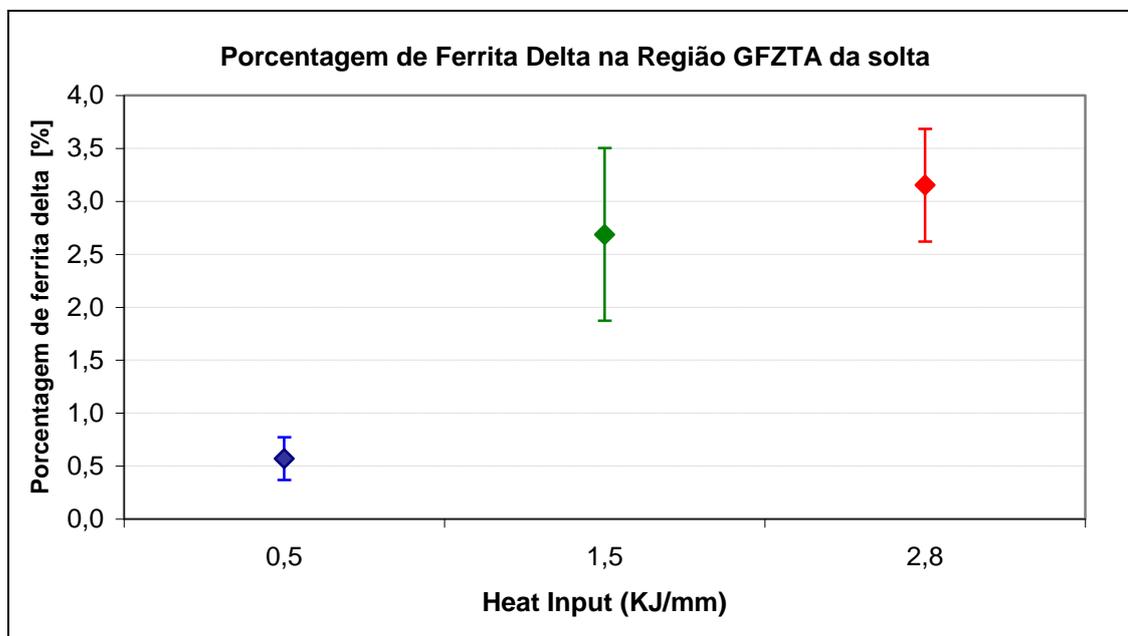
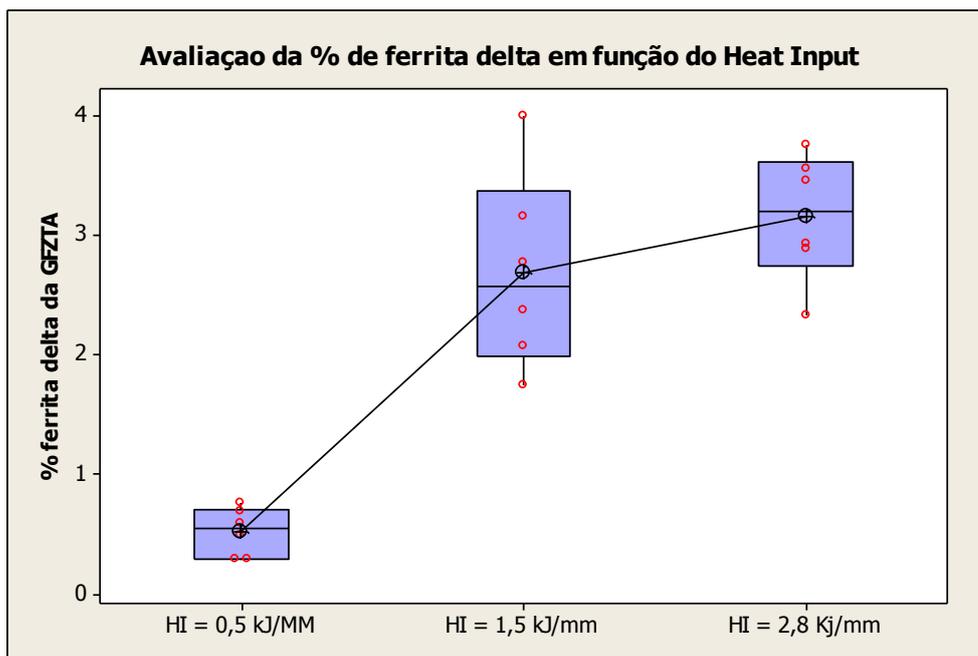


Figura 5.20: Quantificação da ferrita delta em função do heat input aplicado.

O percentual de ferrita delta varia entre 0,3 e 3,5%, com uma tendência para a quantidade de ferrita aumentar à medida que o aporte térmico é aumentado. Como já discutido no item 5.2, na Região B, este aumento pode estar ligado a um aumento da estabilidade da ferrita devido à difusão de elementos alfa-gênicos para a ferrita durante a permanência a alta temperatura. Por outro lado, esse resultado não está de acordo com o apresentado por Carrouge<sup>[2]</sup> que observou uma tendência de diminuição da quantidade de ferrita a medida que se aumenta o aporte de calor de soldagem. A quantidade de ferrita no trabalho do Carrouge<sup>[2]</sup> são maiores que os encontrados no presente trabalho, o que pode estar ligado à diferença de composição química. Por exemplo, uma menor quantidade de níquel pode levar a uma maior quantidade de ferrita remanescente. Segundo Carrouge, essa tendência está relacionada com a região específica da ZTA e também da taxa de resfriamento. Para a região A, Carrouge considera que altas taxas podem limitar a formação da austenita de Widmattaten, mas não a alotriomorfa e a intragranular, sobrando conseqüentemente uma pequena quantidade de ferrita remanescente.

A largura da região B tende a crescer na medida em que se aumenta o aporte térmico, como calculado na tabela 5.2. Apesar de estreita, a região B também tem potencial para ser problemática para a junta, devido à quantidade de ferrita delta remanescente, da dureza da martensita não revenida e da presença eventual de intermetálicos.

A figura 5.21 mostra que existe uma diferença significativa entre as quantidades de ferrita obtidas com o menor aporte térmico aplicado ( $HI = 0,5$  kJ/mm) e os outros dois utilizados ( $HI = 1,5$  e  $2,8$  kJ/mm). Isso é observado no P-valor obtido para os testes de hipótese realizados e mostrados nesta figura.



**Two-sample T for HI = 0,5 kJ/MM vs HI = 1,5 kJ/mm**

	N	Mean	StDev	SE Mean
HI = 0,5 kJ/MM	6	0,523	0,201	0,082
HI = 1,5 kJ/mm	6	2,687	0,815	0,33

Difference =  $\mu$  (HI = 0,5 kJ/MM) -  $\mu$  (HI = 1,5 kJ/mm)  
 T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -6,31 **P-Value = 0,000**

**Two-sample T for HI = 0,5 kJ/MM vs HI = 2,8 kJ/mm**

	N	Mean	StDev	SE Mean
HI = 0,5 kJ/MM	6	0,523	0,201	0,082
HI = 2,8 kJ/mm	6	3,152	0,533	0,22

Difference =  $\mu$  (HI = 0,5 kJ/MM) -  $\mu$  (HI = 2,8 kJ/mm)  
 T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -11,31 **P-Value = 0,000**

**Two-sample T for HI = 1,5 kJ/mm vs HI = 2,8 kJ/mm**

	N	Mean	StDev	SE Mean
HI = 1,5 kJ/mm	6	2,687	0,815	0,33
HI = 2,8 kJ/mm	6	3,152	0,533	0,22

Difference =  $\mu$  (HI = 1,5 kJ/mm) -  $\mu$  (HI = 2,8 kJ/mm)  
 T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -1,17 **P-Value = 0,269**

Figura 5.21: Comparação estatística do percentual de ferrita delta em função do heat input

- Região C

As figuras 5.22, 5.23 e 5.24 mostram a microestrutura da região C da ZTA do material, formada basicamente de martensita não revenida. Essa caracterização concorda mais uma vez com a análise realizada com auxílio do programa Thermo-Calc (seção 5.1). Não houve diferença significativa na microestrutura para os três níveis de energia aplicados.

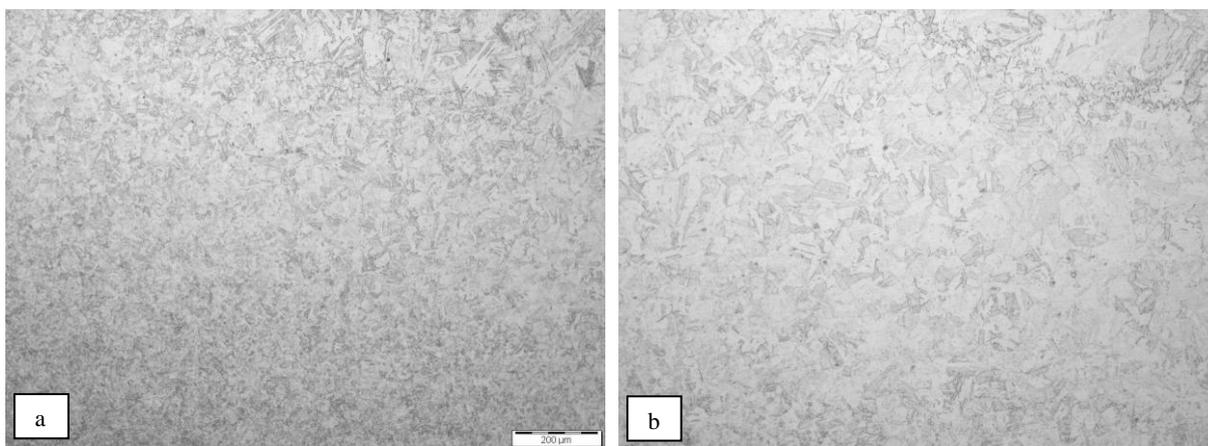


Figura 5.22: Microestrutura da região C, aporte térmico de 0,5kJ/mm (a)100x (b)200x

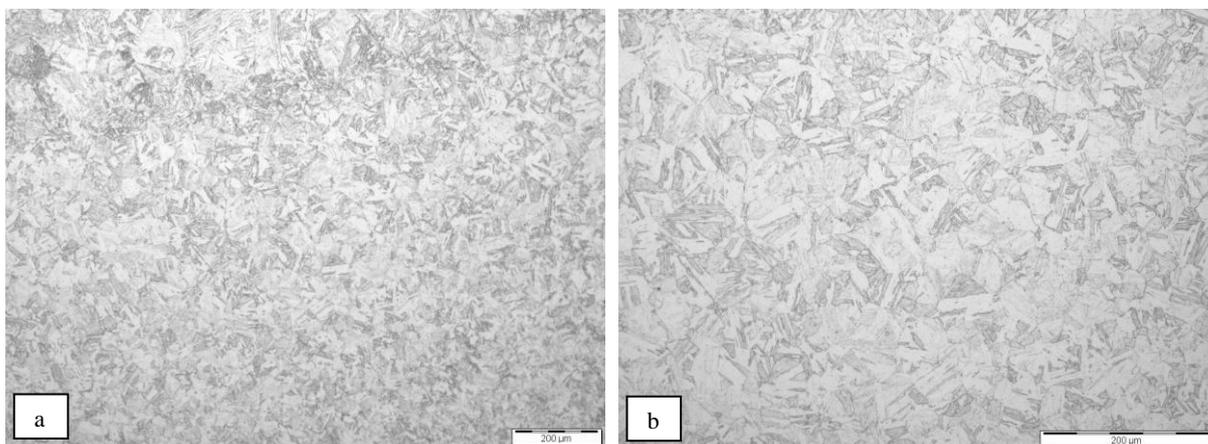


Figura 5.23: Microestrutura da região C, aporte térmico de 1,5kJ/mm (a)100x (b)200x

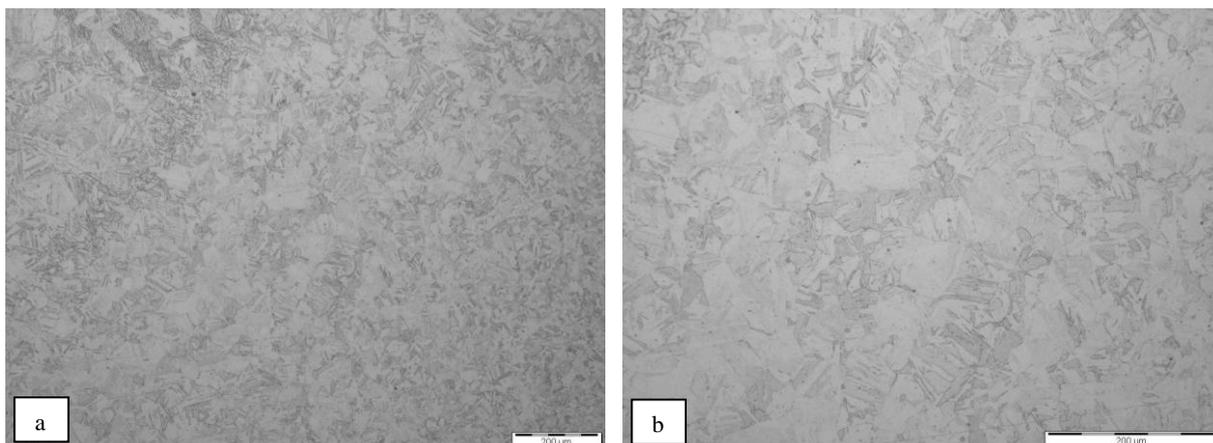


Figura 5.24: Microestrutura da região C, aporte térmico de 2,8kJ/mm (a)100x (b)200x.

- Região D

A região D foi prevista com auxílio do Thermo-Calc como uma região onde possivelmente ocorreu um super revenimento, não foi confirmada via análise metalográfica. Isto é, não foram encontrados neste trabalho, indícios claros de uma região de super revenimento ou de uma austenização parcial. A microestrutura ao final da Região D é bastante similar ao metal base como mostrado na figura 5.25.

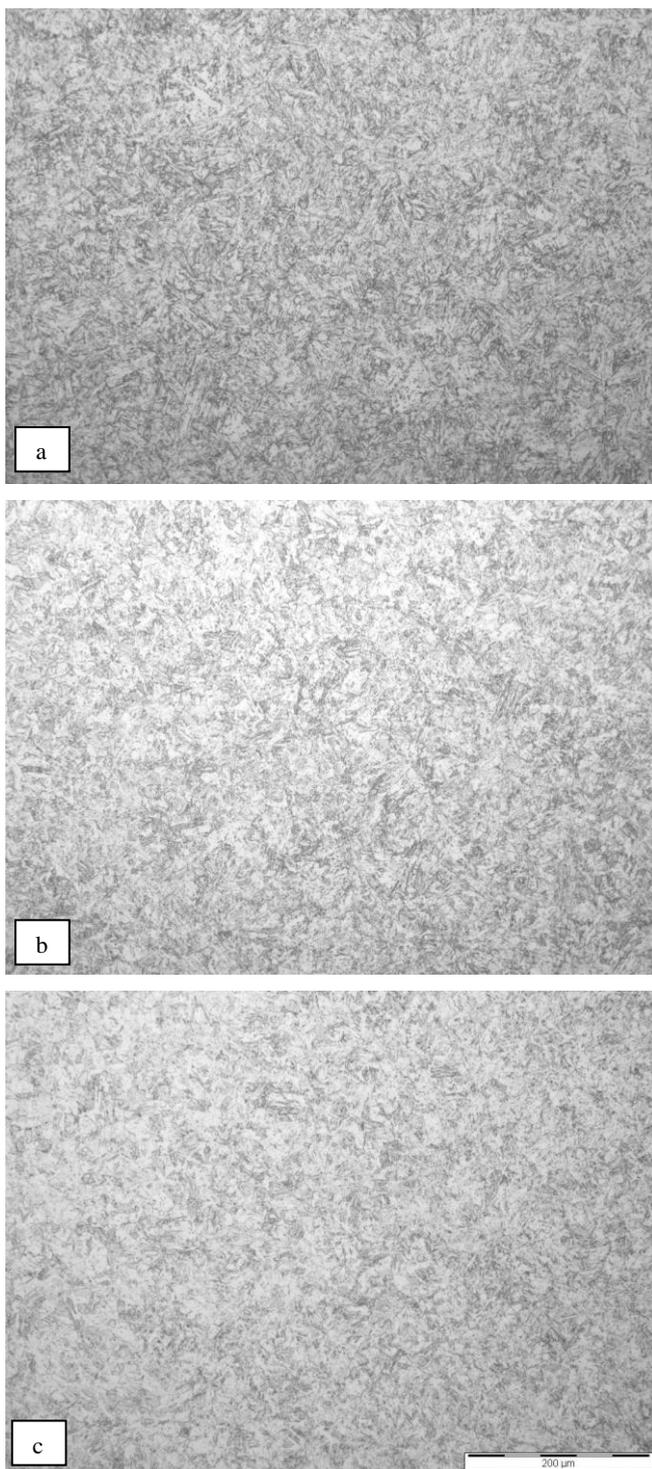


Figura 5.25: Microestrutura da região D, 200x. (a)  $H_I = 0,5\text{kJ/mm}$  (b)  $H_I = 1,5\text{kJ/mm}$  (c)  $H_I = 2,8\text{kJ/mm}$

- Microdureza

Os perfis de dureza para as três condições de soldagem são mostrados nas figuras 5.26, 5.27 e 5.28. Observa-se que o perfil de dureza é semelhante para os três casos, variando somente o tamanho da ZTA em relação ao centro do cordão com o aumento do aporte térmico usado. É importante lembrar que o teste foi realizado sem metal de adição, ou seja, a poça de fusão foi formada pelo próprio metal de base. A zona fundida formada por aço inoxidável supermartensítico deve apresentar uma maior dureza em relação a uma ZF de super duplex, que foi o consumível utilizado na soldagem circunferencial e é o mais referenciado na literatura. A dureza encontrada atinge um valor máximo de 345HV na ZTA e de 300HV no metal de base.

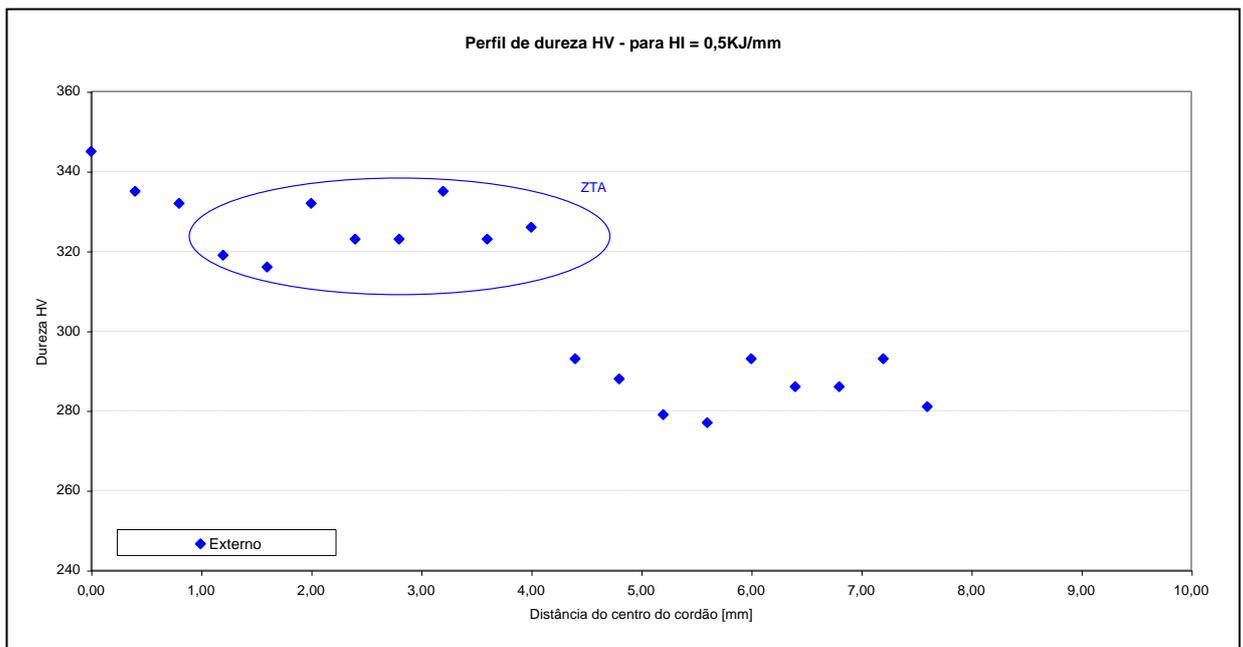


Figura 5.26: Resultado de microdureza (HV) do cordão de solda para HI = 0,5kJ/mm

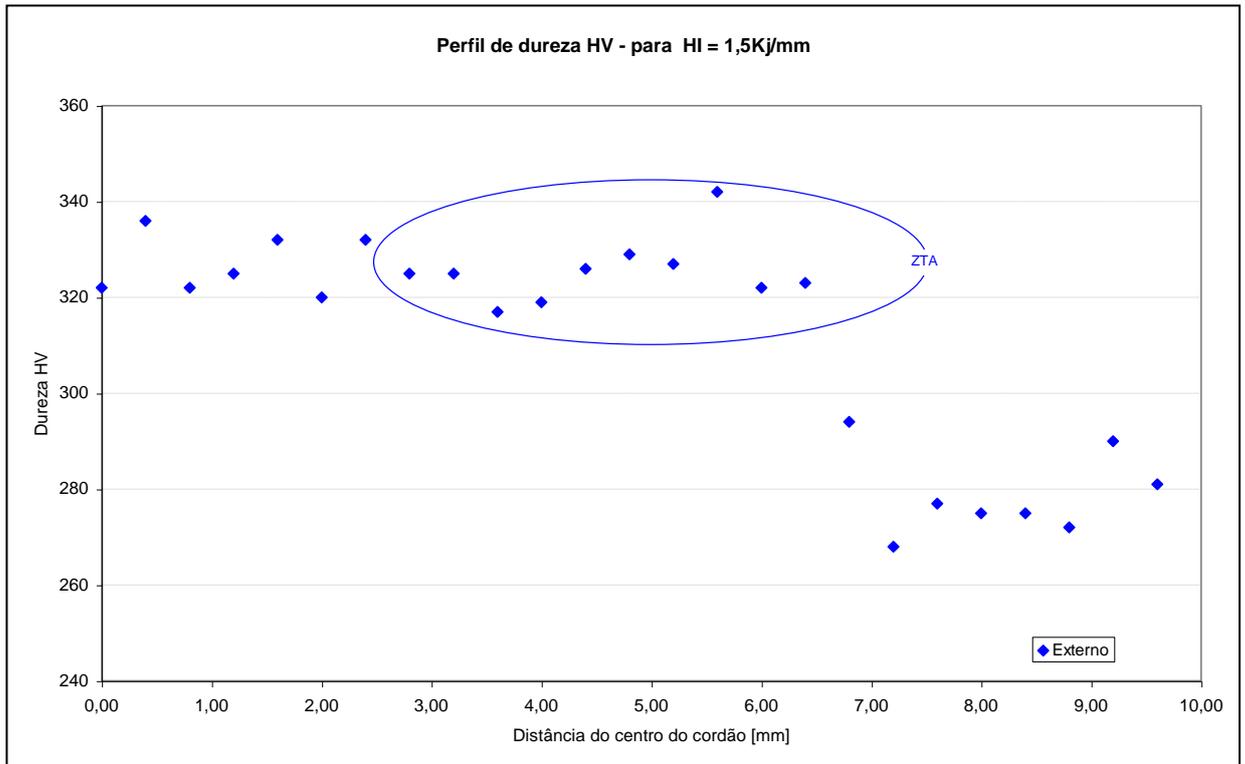


Figura 5.27: Resultado de microdureza (HV) do cordão de solda para HI = 1,5kJ/mm

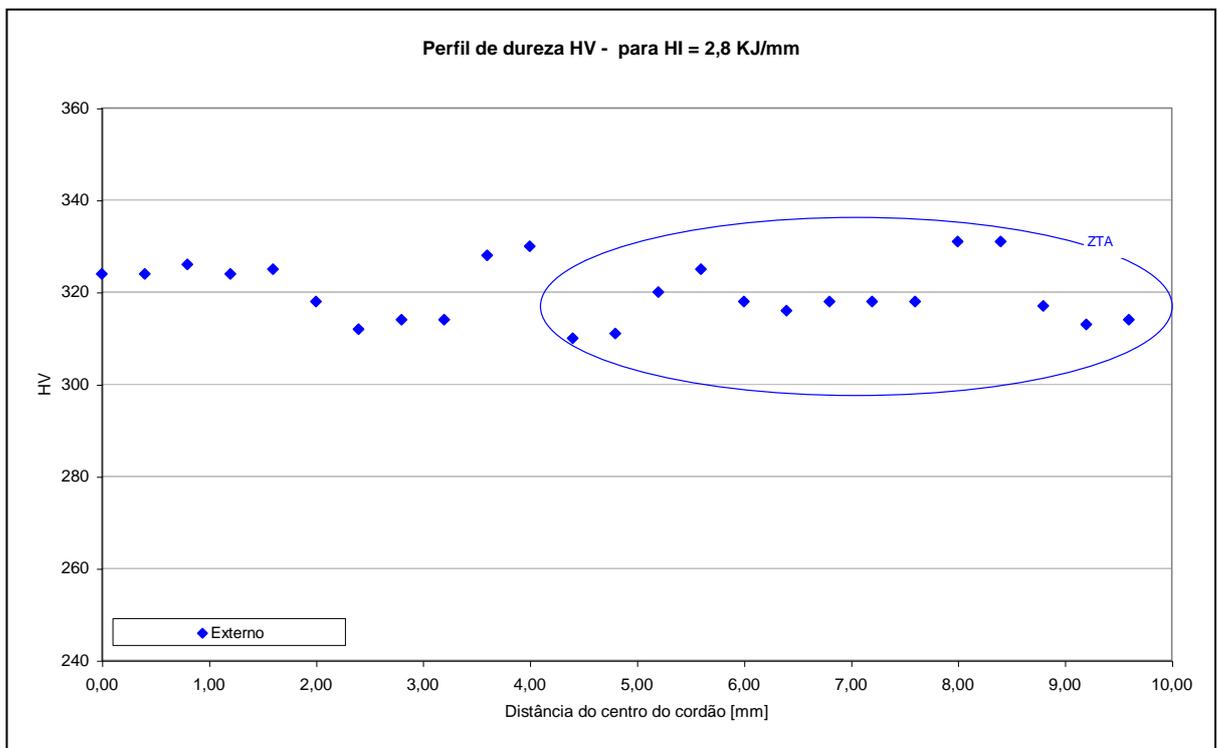


Figura 5.28: Resultado de microdureza (HV) do cordão de solda para HI = 2,8kJ/mm

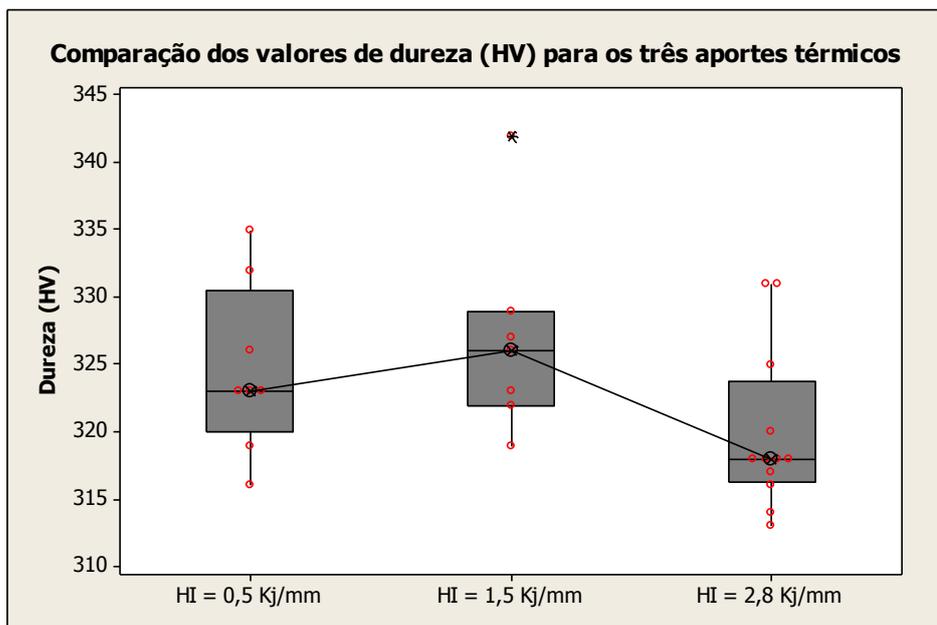
O aumento da dureza na ZTA, observado nos três gráficos em relação ao metal base pode ser atribuído à formação de martensita “fresh” (não revenida) nas regiões aquecidas acima de  $A_{c1}$ . Ainda, de acordo com as simulações apresentadas no item 5.1, entre 716 e 1224°C aproximadamente, o material entra no campo monofásico austenítico transformando-se em martensita no resfriamento. Esse aumento de dureza está relacionado principalmente a região C da ZTA (figura 5.6). Esta região é também a que apresenta uma maior largura para os três aportes térmicos, como mostrado na tabela 5.2. A tabela 5.3 compara a largura da ZTA entre a condição simulada (seção 5.2) e largura real medida a partir dos perfis de microdureza. Para isto, considerou-se que os valores de dureza decrescem, no limite de menor temperatura da ZTA, para valores próximos de 280 HV, mantendo-se nestes valores que são típicos do MB.

Tabela 5.3: Comparação da largura da ZTA entre o simulado e real.

Largura das regiões (mm)					
				Simulado	Real
HI (kJ/mm)	A - ZTA	B - ZTA	C - ZTA	Total	Total
0,5	0,13	0,26	1,37	1,76	1,8
1,5	0,25	0,47	2,88	3,6	3,8
2,8	0,38	0,78	5,35	6,51	5,2

Valores de dureza acima de 350HV não são considerados ideais de acordo com a literatura <sup>[3]</sup>, para se obter uma adequada resistência a CST. Assim, em consequência dos valores encontrados, espera-se que o cordão tenha condições de proporcionar uma boa resistência à corrosão. Isto também foi confirmado no teste de corrosão “four point” realizado no laboratório da VMB que está detalhado no item 5.8.

A figura 5.29 mostra que não existe uma diferença estatisticamente relevante entre os valores de dureza obtidos com os aportes térmicos utilizados. Isto é esperado considerando-se que, na região C da ZTA, para os três aportes utilizados, a material se transformou completamente em martensita não revenida.



**Two-sample T for HI = 0,5 kJ/mm vs HI = 1,5 kJ/mm**

	N	Mean	StDev	SE Mean
HI = 0,5 KJ/mm	8	324,63	6,30	2,2
HI = 1,5 KJ/mm	7	326,86	7,47	2,8

Difference =  $\mu$  (HI = 0,5 kJ/mm) -  $\mu$  (HI = 1,5 kJ/mm)  
 T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -0,62 **P-Value = 0,547** DF = 11

**Two-sample T for HI = 0,5 kJ/mm vs HI = 2,8 kJ/mm**

	N	Mean	StDev	SE Mean
HI = 0,5 KJ/mm	8	324,63	6,30	2,2
HI = 2,8 KJ/mm	12	319,92	5,98	1,7

Difference =  $\mu$  (HI = 0,5 kJ/mm) -  $\mu$  (HI = 2,8 kJ/mm)  
 T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 1,67 **P-Value = 0,117** DF = 14

**Two-sample T for HI = 1,5 kJ/mm vs HI = 2,8 kJ/mm**

	N	Mean	StDev	SE Mean
HI = 1,5 KJ/mm	7	326,86	7,47	2,8
HI = 2,8 KJ/mm	12	319,92	5,98	1,7

Difference =  $\mu$  (HI = 1,5 kJ/mm) -  $\mu$  (HI = 2,8 kJ/mm)  
 T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 2,10 **P-Value = 0,062** DF = 10

Figura 5.29: Comparação estatística do percentual de ferrita delta em função do heat input.

### 5.3 Soldagem circunferencial

A Figura 5.32 (a) apresenta a macrografia da junta soldada, enquanto a Figura 5.32 (b) revela a microestrutura da zona fundida. Como no aço supermartensítico, a solidificação da zona fundida de aço superduplex ocorre somente com a formação de ferrita <sup>[14]</sup>. A austenita é formada, na matriz de ferrita já completamente solidificada, nucleando nos contornos de grão da ferrita, em diferentes formas, predominantemente na forma de placas. A diferença é que no aço superduplex forma-se uma menor quantidade de austenita e a austenita não se transforma em martensita.

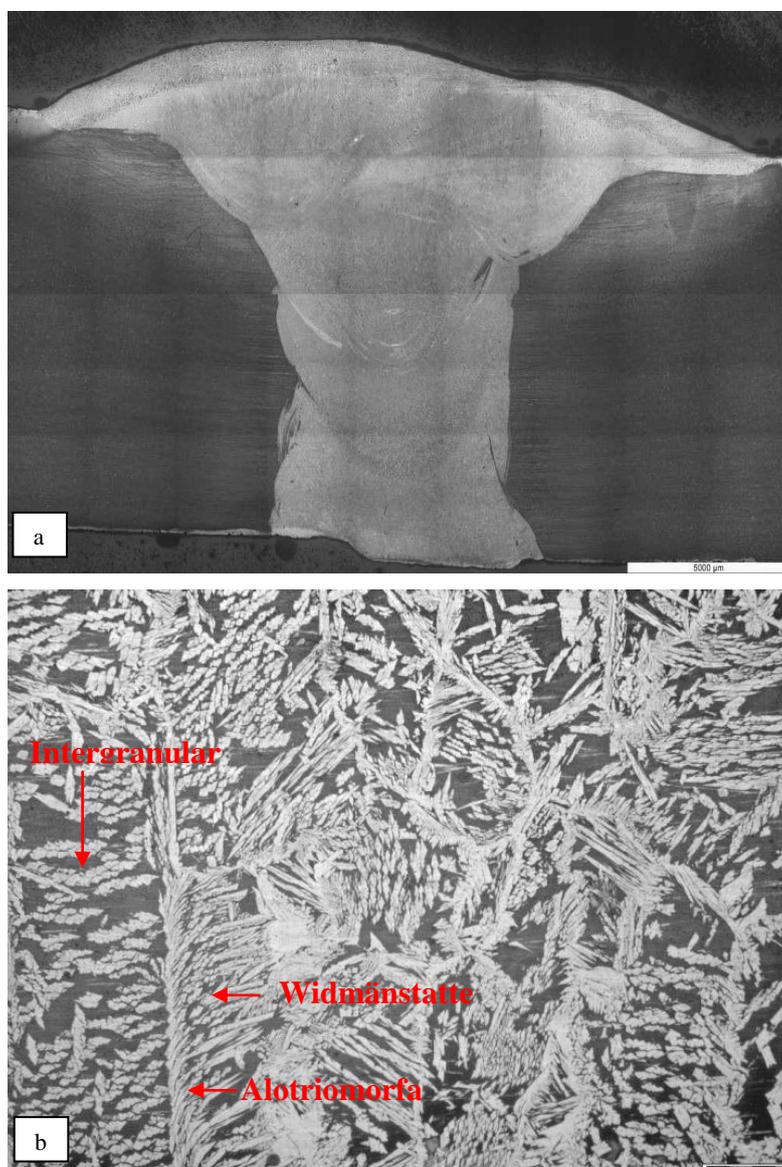


Figura 5.32: (a) Macrografia da região soldada. (b) Microestrutura da Zona fundida (último passe – FCAW – 200x)

Com relação aos constituintes presentes no metal de solda, observa-se a presença a austenita alotriomorfa, que é o constituinte de austenita a se formar a temperaturas mais elevadas durante o resfriamento após a solidificação nos contornos de grão da ferrita. Outro constituinte presente é a austenita de Widmånstatten. A figura 5.32 apresenta também a presença da austenita intragranular. Essa seqüência de transformação e a formação da austenita de Widmånstatten e intergranular foram discutidas na seção 5.1.

A Figura 5.33 (a) apresenta a transição entre o 2º passe (processo GTAW) e o 3º passe (FCAW) e a figura 5.33 (b) a transição entre o 5º e 6º passe pelo processo FCAW. Pode ser observada uma maior quantidade de austenita nos primeiros cordões de solda. Nas soldagens multipasse, isso pode ser explicado pelo aquecimento e reaquecimento devido à deposição de cordões subsequentes. Além disto, podem existir diferenças na composição química dos metais de adição usados que favoreçam diferentes quantidades de austenita na solda. Em contrapartida, é importante salientar que nesta região submetida a aquecimentos seguidos há maior susceptibilidade de formação de fases intermetálicas que podem causar fragilização <sup>[12]</sup>.

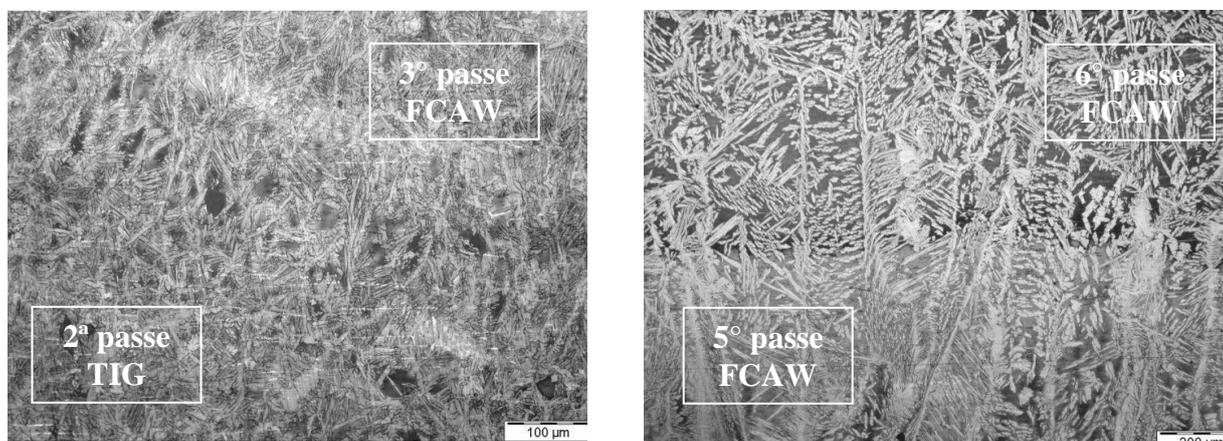


Figura 5.33: (a) interface entre 2º (GTAW) e 3º passe (FCAW) e (b) interface entre 5º e 6º passe (FCAW)

A Figura 5.34 apresenta uma micrografia da ZTA formada em elevadas temperaturas durante o último passe. Observa-se da mesma maneira a região de granulação grosseira (região A), localizada junto à linha de fusão. Com o consumível super duplex e a diferença de contraste devido ao ataque químico, a existência desta região A fica mais evidente do que na análise anterior mostrada no item 5.3.2, onde a zona fundida

era também do aço inoxidável supermartensítico. Observa-se também a região de granulação fina (região B) que se situa um pouco mais afastada da linha de fusão. Todas essas regiões foram bem detalhadas anteriormente no item 5.4.2 e podem também ser estendidas para a caracterização da ZTA na soldagem circunferencial com consumível superduplex.

Na soldagem multipasses, a estrutura da ZTA torna-se ainda mais complexa devido à influência, sobre um dado passe, dos ciclos térmicos dos passes posteriores. As partes das diferentes regiões da ZTA de um passe que são alteradas por passes seguintes, podem ser consideradas como sub-regiões. Essa complexidade não será discutida no presente trabalho.

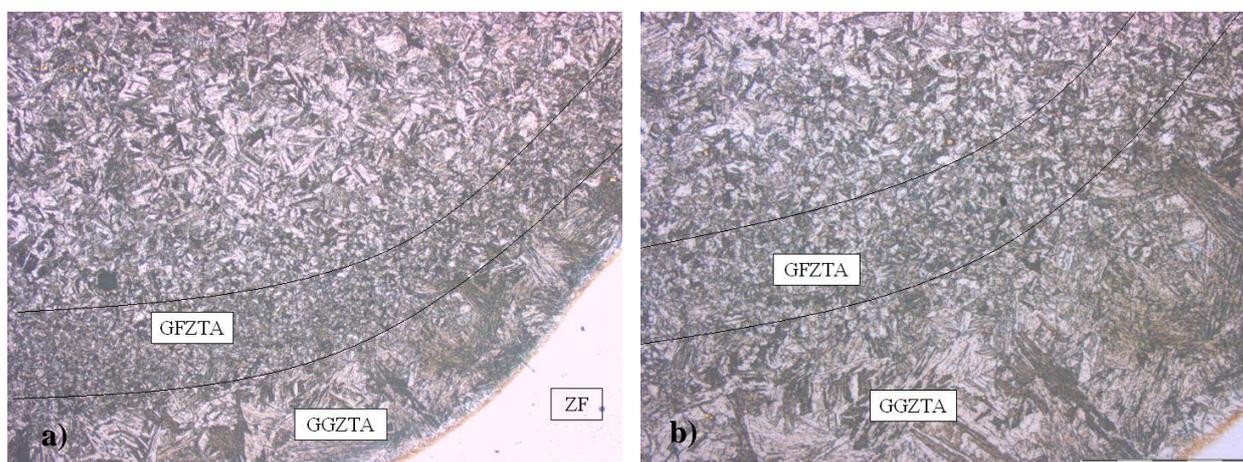


Figura 5.34: Microestrutura da ZTA (a) 100x (b) 200x.

## 5.5 Tenacidade

Os resultados dos ensaios de impacto em todas as regiões da junta estão representados na Figura 5.35. Para as duas temperaturas avaliadas (0°C e -40°C), observa-se um aumento da energia absorvida da zona fundida para o metal de base, sendo que todos os valores estão acima do que é especificado pela DNV-OS-F101<sup>[19]</sup>, que exige que a energia absorvida de cada ponto individual deve ser maior que 45J e a média deve ser maior que 60J a 0°C.

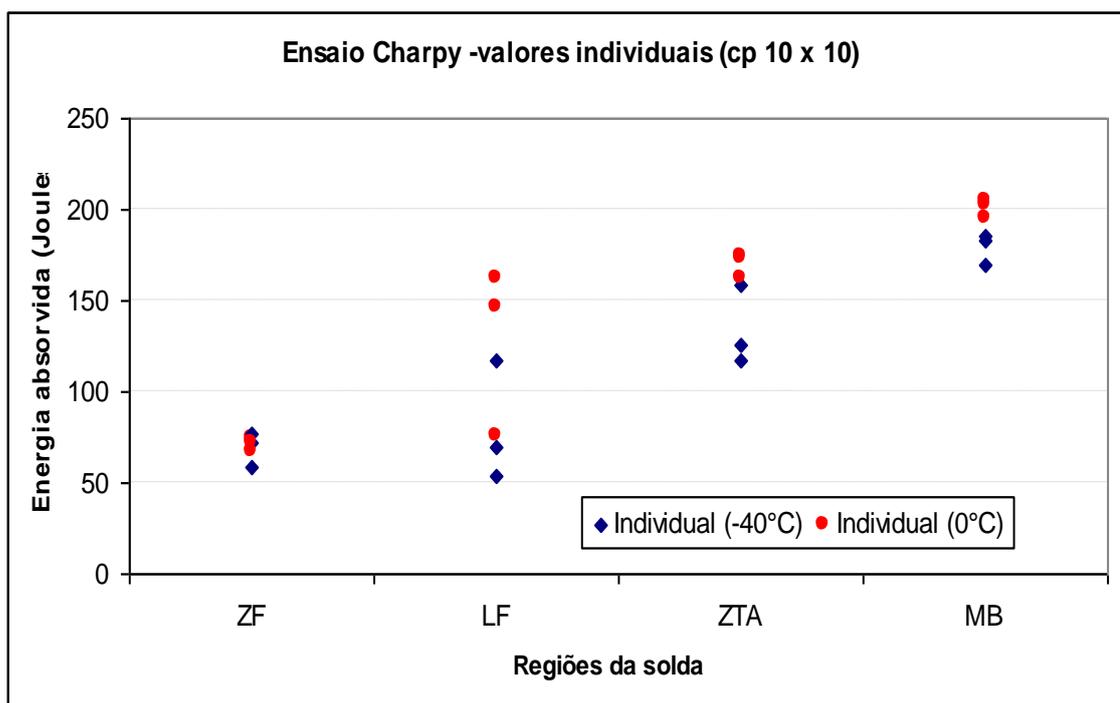


Figura 5.35: Resultado dos ensaios charpy para as diversas regiões da junta.

Nos aços inoxidáveis supermartensíticos ligados ao Ti, os precipitados  $Ti(C,N)$  agem como sorvedouros dos átomos de C e N impedindo a sua presença em solução sólida na austenita e, desta forma reduzindo o endurecimento após a transformação martensítica além de manter uma estrutura fina. Estes efeitos seriam os principais responsáveis pela manutenção de uma boa tenacidade na ZTA e MB<sup>[3]</sup>.

A Figura 5.36 representa a superfície de fratura observada nos corpos de prova de impacto retirados nas ZF e ZTA e ensaiados a  $-40^{\circ}C$ . Em ambas regiões, observa-se a presença de microcavidades (dimples) características de fratura dúctil. Com os altos valores de impactos obtidos, mesmo em temperaturas baixas, e uma superfície de fratura dúctil é pertinente dizer que o material apresenta uma boa capacidade de absorção de energia.

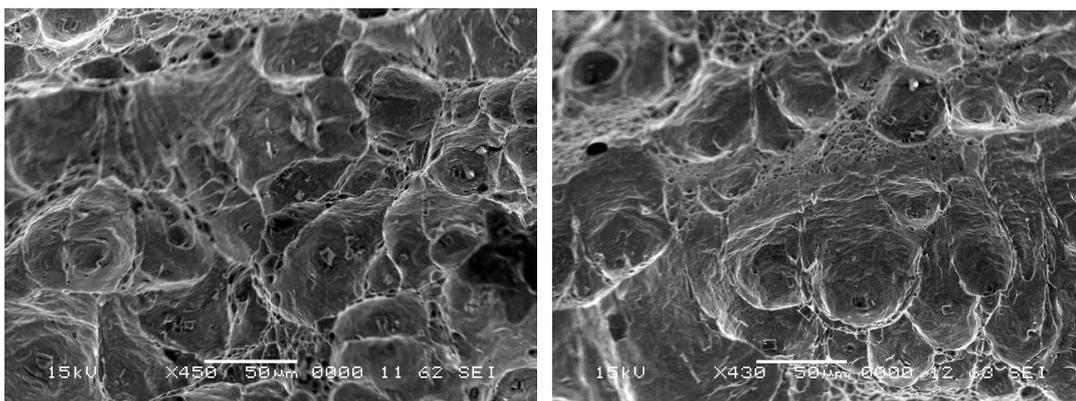


Figura 5.36 : Superfície de fratura do corpo de prova de impacto ensaiado a  $-40^{\circ}\text{C}$ . (a) representa a ZF (b) representa a ZTA.

## 5.6 Microdureza

O perfil de dureza obtido ao longo de toda a junta soldada (MB, ZTA e ZF) é mostrado na Figura 5.37. A região termicamente afetada apresentou maiores valores para dureza em comparação com o metal base e a zona fundida. Resultado similar foi constatado também por Kondo et al<sup>[3]</sup>. Estas duas últimas regiões, apresentaram valores de dureza abaixo de 300 HV, ou seja, em acordo com a especificação da DNV-OS-F101<sup>[19]</sup>.

Na ZTA a dureza atinge um valor máximo de 340 HV. O aumento observado em relação ao metal base pode ser atribuído à formação de martensita não revenida formado a partir de regiões aquecidas acima de  $A_{c1}$  e resfriadas rapidamente. A explicação apresentada no item 5.3 serve também para a solda circunferencial. Os valores encontrados para a solda em chapa e a circunferencial são similares. A presença de uma maior quantidade de carbono em solução sólida pode também ter contribuído para a maior dureza da ZTA. É razoável pensar que, na região da ZTA, logo após a linha de fusão, seja formada uma região de dureza maior devido à maior presença de carbono em solução porque nesta faixa de temperatura uma quantidade relevante dos precipitados pode ter se dissolvido e não se precipitado novamente no resfriamento. Níveis de carbono abaixo de 0,015% (o que é atendido pelo metal base usado) são favoráveis à resistência a corrosão na ZTA sem a necessidade de realização de tratamento térmico após a soldagem <sup>[3]</sup>. Valores de dureza acima de 350 HV não são considerados ideais para se obter uma adequada resistência à corrosão sob tensão <sup>[21]</sup>.

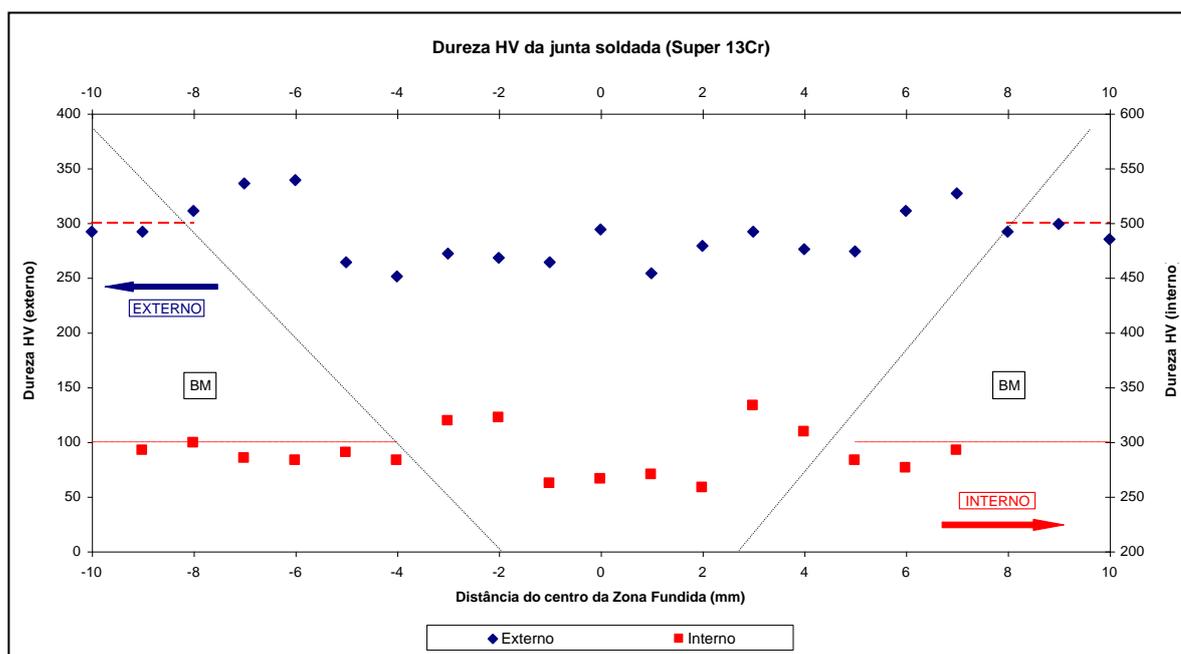


Figura 5.37 : Perfil de dureza no lado interno e externo do cordão de solda.

## 5.7 Tração

Nos ensaios de tração, as fraturas ocorreram sempre no metal base com valores dentro do esperado para esse material (classe X95), como mostrado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Propriedades mecânicas da junta soldada.

Amostra	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)	LE/Rt
1	704	891	23	0,79
2	734	917	23	0,80
3	736	917	21	0,80
DNV	> 550	> 700	> 20	< 0,92

A superfície de fratura de um dos corpos de prova de tração está representada na Figura 5.38. Observa-se a presença de uma fratura completamente dúctil similar à já observada nos corpos de prova de ensaio charpy.

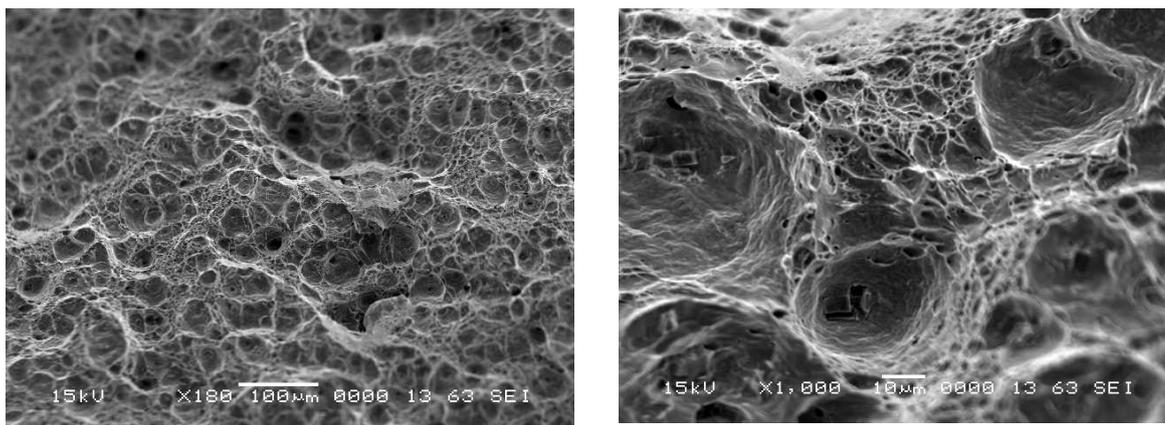


Figura 5.38 : Superfície de fratura do corpo de prova de tração.

### 5.8 Corrosão Sob Tensão (CST)

Os testes para avaliação da resistência a corrosão sob tensão tiveram o objetivo de mapear as condições de aplicação do material. O teste teve a condição fixa 1 psi de H<sub>2</sub>S (0,0689 bar), tensão equivalente a 90% do limite de escoamento mínimo (655 MPa), solução 20,91g/L de CH<sub>3</sub>COONa e foi realizado na temperatura ambiente. O pH da solução (ajustado com ácido acético) foi alterado, com o objetivo de se variar a severidade do mesmo. Estes ensaios têm como finalidade avaliar o comportamento geral da junta soldada em comparação com o metal de base. Todos os testes também foram feitos no metal de base. Estas condições de teste foram estabelecidas em conjunto com a Petrobras, um possível usuário do material. O material que não romper está aprovado no teste, ao contrário dos corpos de prova que falharem ou até mesmo apresentarem trincas após 720 horas de teste.

Os resultados dos testes de corrosão sob tensão são mostrados na figura 5.39. No primeiro ensaio o pH da solução foi ajustado para 3,5. Os três corpos de prova testados romperam com menos de 720 horas sendo reprovados. Como planejado no item 4.4.4, o pH foi ajustado para 4 tornando o meio um pouco menos severo. No segundo ensaio, os corpos de prova também foram reprovados. Os corpos de prova não romperam mas apresentaram trincas ao longo do cordão de solda. O pH foi novamente ajustado para 4,5 conforme a última opção do planejamento, deixando o meio ainda menos severo. Nestas condições, os corpos de prova não romperam e não apresentaram trincas, considerados então aprovados no teste para esta condição.

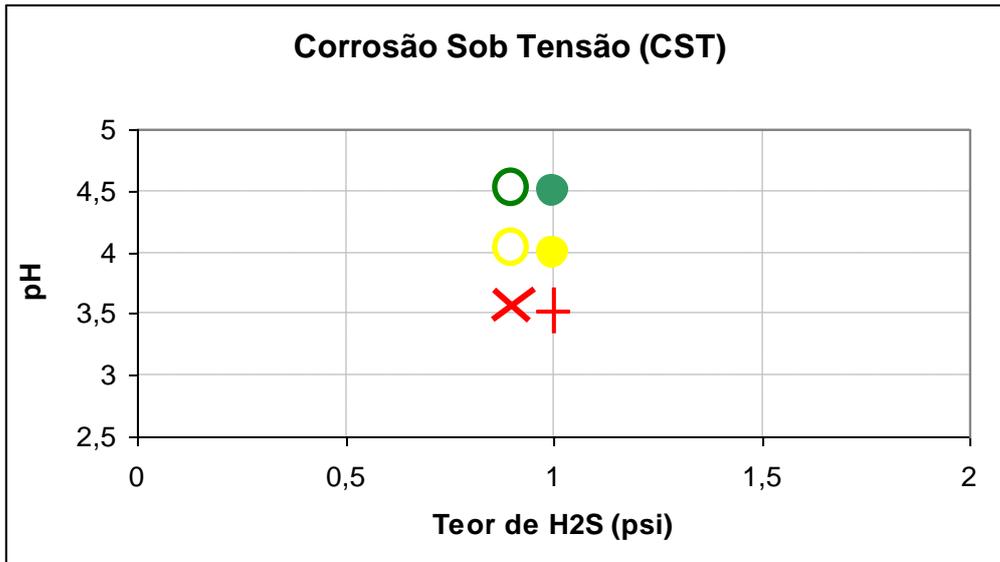


Figura 5.39: Resultado dos testes de corrosão sob tensão

Os círculos preenchidos mostram os resultados para os corpos de prova soldados enquanto os círculos abertos mostram os resultados para o metal base. Os testes mostram que o material soldado com GTAW no passe de raiz e FCAW nos passes de enchimento, ambos com o consumível Super Duplex (ver item 4.2.3), apresentaram um comportamento similar ao metal base em relação à resistência a corrosão podendo ser usado em condições não muito severas de aplicação.

A figura 5.40 mostra a trinca ocorrida em um corpo de prova testado com pH 4. O material foi reprovado no teste devido à presença de trincas nas três amostras. As falhas são semelhantes em todos os corpos de prova.

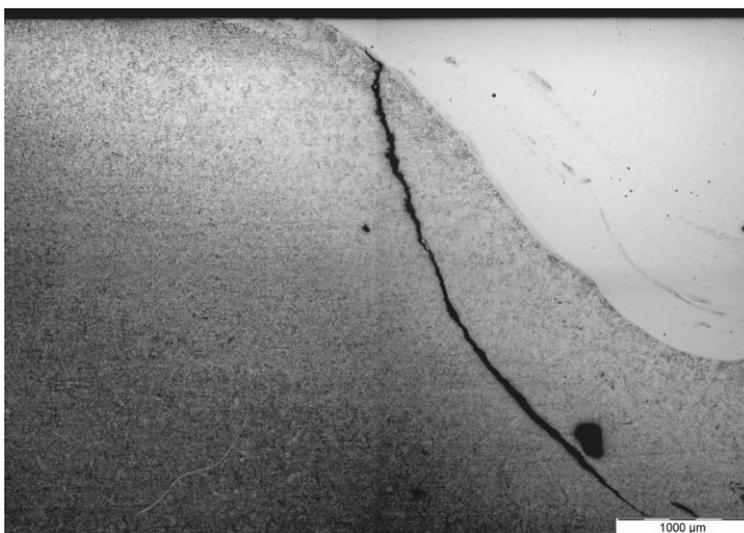


Figura 5.40: Micografia óptica da trinca iniciada na ZTA – 50 x.

Todos os corpos de prova apresentaram trincas após o teste na região da ZTA, próximo a linha de fusão, como mostrado nas figuras 5.41 e 5.42. As trincas propagaram até o metal de base na região mediana da parede do tubo. Todas as trincas têm característica intergranular. Isso pode ser considerado como resultado de uma possível sensitização. A microestrutura da ZTA do aço supermatensítico, como discutido anteriormente, apresenta uma região de granulação grosseira, próxima à linha de fusão, associada com a ferrita delta (ver item 5.4). A precipitação de carbonetos nos contornos da fase ferrita  $\delta$  causa empobrecimento de cromo na vizinhança, fazendo com que o material fique suscetível à corrosão intergranular. Essa também é uma das explicações encontradas na literatura <sup>[18,22,23]</sup>.

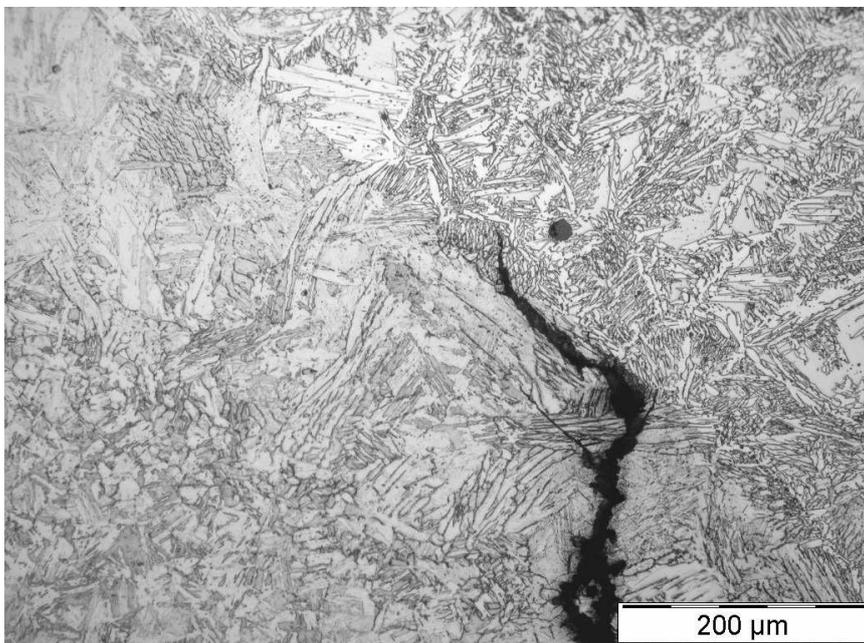


Figura 5.41: Micrografia óptica da trinca iniciada na ZTA – 200x.

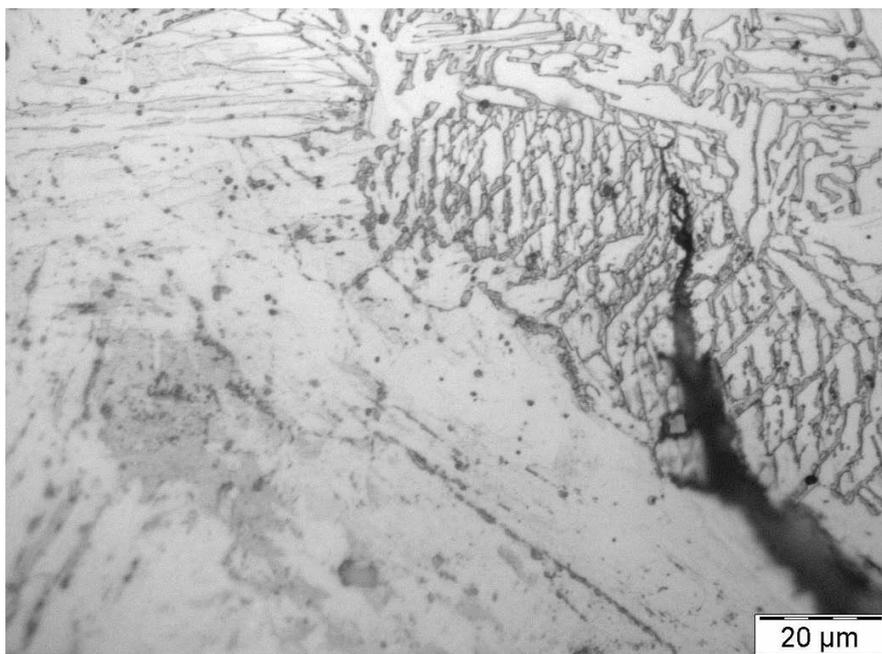


Figura 5.42: Micografia optica da trinca iniciada na ZTA – 1000x.

Para aplicações em ambientes mais agressivos, evitando a corrosão intergranular, alguns trabalhos <sup>[22, 23]</sup> sugerem o tratamento térmico após soldagem. Esse tratamento deve ser feito a aproximadamente 650°C durante 5 minutos. Esse tratamento é efetivo na eliminação de carbonetos de cromo nos contornos de grão da ZTA onde se percebe o início da propagação da fratura intergranular. A influência do tratamento térmico após soldagem não foi estudada no presente trabalho e está colocada como sugestão para trabalhos futuros (ver item 7).

## 6. CONCLUSÃO

Os estudos do aço inoxidável supermartensítico no software Thermo-Calc forneceram informações importantes para uma caracterização da formação da ZTA em juntas soldadas deste aço. Quatro regiões com diferentes características foram identificadas com auxílio do software.

- Na região A, ocorre a transformação completa do material em ferrita  $\delta$  durante o ciclo térmico de soldagem. Esta transformação ocorre acima de cerca de 1390 °C e é acompanhada por um forte crescimento de grão. A austenita resultante da decomposição da ferrita  $\delta$  ocorre em diferentes morfologias, como a alotriomorfa, intragranular e a austenita de Widmånstatten.
- A Região B apresenta, entre cerca de 1224 °C e 1390 °C, a transformação parcial da austenita em ferrita, formando, assim, uma região bifásica ( $\gamma + \delta$ ). Com um tamanho de grão menor, a região B foi parcialmente ferritizada durante o aquecimento com crescimento de grão limitado.
- Na Região C ocorre a austenitização completa no aquecimento entre cerca de 716 °C e 1224 °C. No resfriamento, a austenita se transforma novamente em martensita (não revenida).
- Na região D, foi observada uma microestrutura com as mesmas características do metal base. Isso mostra que não ocorreu nenhuma transformação de fases durante o ciclo térmico nesta região.

O perfil de dureza para os três níveis de energia de soldagem testados foi similar. Valores de dureza mais altos na ZTA em relação ao metal base foram atribuídos à formação de martensita não revenida (“martensita fresh”). Os valores estão no patamar de 330 HV nas regiões A, B e C e decrescem após a ZTA para patamares de 280HV que é o valor da dureza média do metal base.

As juntas soldadas pelo processo GTAW (passe de raiz) e FCAW (passe de enchimento) com o consumível superduplex apresentaram um bom desempenho em relação às suas propriedades mecânicas. Os resultados de limite de escoamento,

resistência a tração, dureza e impacto estão de acordo com as especificações da DNV-OS-F101 OFFSHORE STANDARD. As fraturas observadas nos corpos de prova de tração e impacto apresentaram presença de dimples, o que caracteriza a fratura como dúctil.

A caracterização microestrutural da zona fundida (neste caso de aço superduplex) também apresentou a austenita em diferentes morfologias: Widmanstätten; alotriomorfa e intragranular. Nos últimos passes, observa-se uma maior quantidade de ferrita devido ao reaquecimento pelos passes subsequentes. A ZTA da solda circumferencial apresenta características similares às regiões descritas no estudo das soldas depositadas sobre chapa.

Os ensaios de corrosão mostraram resultados satisfatórios para a junta soldada em comparação com metal base. Os ensaios realizados com pH 3,5 e 4,0 foram reprovados porque os corpos de prova romperam ou apresentaram trincas. Essas trincas têm característica intergranular com provável origem na região ZTA. Os ensaios realizados com pH 4,5 foram aprovados sem rompimento ou presença de trincas nas amostras. Isso confirma a possibilidade de aplicação do material na mesma condição do teste, ou seja, aplicação em condições menos severas.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São sugestões para trabalhos futuros as que se seguem:

- Realizar estudos de maior complexidade, envolvendo a cinética de transformação de fases para melhor detalhamento da ZTA do aço inoxidável supermartensítico, principalmente para as regiões formadas em baixas temperaturas. Como ferramenta computacional é possível usar o software DICTRA ou o módulo SHEIL do Thermo-Calc.
- Repetir os ensaios para um grau mais baixo do aço inoxidável supermartensítico (grau X80). Melhores propriedades relacionadas à tenacidade e resistência a corrosão são esperados. Além disso, esta foi uma demanda da Petrobras, possível usuário do material.
- Avaliar a influência do tratamento térmico pós-soldagem nas propriedades mecânicas e principalmente na resistência a corrosão sob tensão da junta soldada.
- Avaliar também a soldagem da proteção catódica para complementação do trabalho. Na aplicação line pipe os materiais são revestidos e é exigido a soldagem de um eletrodo de proteção na junta garantindo que o material não sofrerá problemas de corrosão. Essa solda foi responsável por uma falha de grandes proporções, em 2000, gerando problemas em 285 km de condutores lançados no mar do norte. Este aspecto deve, portanto, ser bem avaliado para uma real aplicação do material.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- 1 – RODRIGUES, C.A.D., DI LORENZO, P.L., SOKOLOWSKI, A., BARBOSA, B.C.A., ROLLO, C.J.M.D.A. Desenvolvimento do Aço Supermartensítico Microlgado ao Titânio. 60° Congresso Anual da ABM. 2005.
- 2 – CARROUGE, D. Study of the Microstructure Developing in the HAZ of a Range of Supermartensitic Stainless Steels. Londres: University of Cambridge, 2002. 195p. (Tese, Doutorado em Philosophy in Natural Sciences).
- 3 – KONDO, K., OGAWA, K., AMAYA, H., UEDA, M., OHTANI, H. Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Flowline. International Offshore and Polar Engineering Conference. 2002.
- 4 – LEAL, F.,. Influência do Tamanho de Grão Austenítico na Resistência a Corrosão Sob Tensão de Aços para Aplicação Sour Service. Dissertação de Mestrado, 2007.
- 5 – KOLUKISA, S. The Effect of the Welding Temperature on the Weldability in Diffusion Welding of Martensitic (AISI 420) Stainless Steel with Suctile (spheroidal graphite-nodular) Cast Iron, *Journal of Materials Processing Technology*, v.186, n.1-3, p33-36, mai 2007.
- 6 – XU, W., MARTIN, D.S., RIVERA DÍAZ DEL CASTILHO, P.E.J., VAN DER ZWAAG, S. Modelling and Characterization of Chi-phase Grain Boundary Precipitation During Aging of Fe-Cr-Ni-Mo Stainless steels. *Materials Science & engineering A* 467, p 23-42, 2007.
- 7 – LAGE, M.G. Microestrutura e Deformação a Quente de um Aço DIN X20CR13 na Laminação de Tubos sem Costura. Dissertação de mestrado, UFMG, dezembro 2008.
- 8 – CARROUGE, D., BHADSHIA, H.K.D.H., WOOLLIN, P. Effect of  $\delta$ -ferrite on Impact Properties of Supermartensitic Stainless Steel Heat Affected Zones. *Science and Technologie Welding and joining*, v.9, N° 2, p 377-389, 2004.

- 9 – KONDO, K., AMAYA, H., OHMURA, T., MORIGUCHI, K. Effect of Cold Work on Retained Austenite and on Corrosion Performance in Low Carbon Martensitic Stainless Steels. Corrosion 2003. Paper 03094.
- 10 – MOREIRA, E.B. Soldagem de estruturas pesadas de aço inoxidável ferrítico. Dissertação de mestrado, UFMG, abril 2009.
- 11 – ONORO., Martensite Microstructure of 9-12%Cr Steels Welds Metals. Journal of Materials Processing Technologies, p.137-142, 180 – 2006.
- 12 – MODENESI, P.J., MARQUES, P.V., SANTOS, D.B. Introdução à Metalurgia da Soldagem, 2006.
- 13 – LIMA, L.I.L., Metodologia para Avaliação da Corrosão da Zona Termicamente Afetada de Aço Inoxidável Ferrítico AISI 439 Soldado. Dissertação de mestrado, UFMG, abril 2007.
- 14 – MODENESI, P.J. Soldabilidade dos aços inoxidáveis. Coleção tecnologia da soldagem. v.1, p14-16, p 64-65, 2001.
- 15 – PERDIGÃO, S.C., Ciclos térmicos de soldagem. Metalurgia ABM, vol 38, nº295, junho 1982.
- 16 – MIYATA, Y., KIMURA, T., KOSEKI, T. Martensitic Stainless Steel Seamless Linepipe with Superior Weldability and CO<sub>2</sub> Corrosion Resistance. Corrosion 1997. Paper 19.
- 17 – OLSEN, S., BORVIK, L., ROVIK, G. Corrosion testing of Supermartensitic weldments with matching consumables. Corrosion 2000. Paper 00129.
- 18 – ROVERE, C.A.D., RIBEIRO, C.R., KURI, S.E. Suscetibilidade à corrosão intergranular e juntas soldadas de aço inoxidável Super 13Cr. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, novembro 2006.

19 – OFFSHORE STANDARD DNV-OS-F101. Submarine Pipeline Systems. Outubro, 2007.

20 – NACE STANDARD TM0177-96, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S environmental, 1996.

21 – SRINIVASAN,P,B., SHARKAWY, S, W., DIETZEL,W. Hydrogen assisted stress-cracking behavior of electron beam welded supermartensitic stainless steel weldments. Material Science and Engineering. A 385 (2004) pag 6-12.

22 – AMAYA, H., TANIYAMA, A., OGAWA, K. Effect of alloying element on intergranular stress corrosion cracking susceptibility of Super martensitic Stainless Steel welded joints in Sweet environment. Nace international. 2007.

23 – WOOLLIN, P., Understanding and Avoiding Intergranular Stress Corrosion Cracking of Welded Supermartensitic Stainless Steel. Corrosion 2007. Paper 07094.

24 – MARTIN, D., S., RIVERA DIAZ DELL CASTILLO, P.E.J., PEEKSTOK, E., VAN DER ZWAAG, S., A new etching route for revealing the austenite grain boundaries in an 11,4% Cr precipitation hardening semi austenitic stainless steel. Materials Characterization 58 (2007) p. 455-460.

25 – AKSELSSEN, O.M., RORVIK, G., KVAALE, P.E., EIJK, C.V.D. Microstructure-property relationships in HAZ of new 13%Cr Martensitic stainless steel. Welding Journal 2004. p160-167.

26 ROSENTHAL, D., The theory of moving sources of heat and its application to metal treatments, Trans. ASME, 1946, 68, p. 849-866.

27 GRONG, O. Metallurgical Modelling of Welding, The Institute of Materials, Londres, 1997, cap. 1.

28 – AQUINO, J.M., DELLA ROVERE, C.A., KURI, S.E., Localized corrosion susceptibility of supermartensitic stainless steel in welded joints. NACE international, 2008. Vol 64, Nº 1.

29 – WELDING HANDBOOK. American Welding Society. Vol1, pag.116-156.

30 – LADANOVA, E., SOLBERG, J.K., ROGNE, T. Carbide Precipitation in HAZ multipass welds in titanium containing and titanium free supermartensitic stainless steel. Part 1 – Proposed precipitation mechanisms. Corrosion engineering, Science and Technologies. June 2006, pag 143.