

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

**EFEITO DO TEOR DE MOLIBDÊNIO NA MICROESTRUTURA DE JUNTAS
SOLDADAS EM LIGAS Fe-Cr-Mo**

Rodrigo Freitas Guimarães

FORTALEZA – CE
MARÇO DE 2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

**EFEITO DO TEOR DE MOLIBDÊNIO NA MICROESTRUTURA DE JUNTAS
SOLDADAS EM LIGAS Fe-Cr-Mo**

Proponente: Rodrigo Freitas Guimarães

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu

Co-Orientador: Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda

FORTALEZA – CE
MARÇO DE 2011

À Deus.

À meus pais Verani e Luiza.

À minha esposa Susana.

Às minhas filhas **Giovanna** e **Marianna**.

Aos meus irmãos Glendo e Sâmya.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida.

Aos orientadores Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu e Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda, pela amizade, orientação, apoio e incentivo importantes não somente neste trabalho, mas para a vida.

Ao professor Dr. Jesualdo Pereira Farias por ter permitido o meu ingresso na pesquisa, sendo meu orientador tanto na graduação quanto no mestrado.

Ao professor Dr. Marcelo Ferreira Mota por todo o seu apoio desde a época do mestrado.

Ao professor Dr. Marcelo José Gomes da Silva pelo incentivo e companheirismo durante todo o doutorado.

Ao professor Dr. Cleiton Carvalho e ao Professor Dr. Willys Machado Aguiar, amigos e colegas de doutorado, pelo incentivo e apoio dado durante toda a minha carreira desde a época de graduação.

Ao professor Dr. Lindberg Lima Gonçalves pela coordenação do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, pelos ensinamentos durante o curso, em especial ao professor Dr. Walney Silva Araújo e ao professor Dr. Elineudo Pinho de Moura.

Aos professores Evaldo e Felipe do Laboratório de Máquinas Operatrizes, pelo apoio e disponibilização dos equipamentos.

Aos amigos do Laboratório de Caracterização de Materiais/LACAM – UFC, em especial ao Doutorandos Flávio Herculano, Nélio e Cristiane, ao Mestrando Victor Moitta e aos bolsista e colaboradores Natanael, Yuri, Demontier, Leonardo e Jardel.

A todos o colegas de Pós-graduação.

A todos bolsistas e amigos do ENGESOLDA-UFC, em especial, a Nathália, Rafaela, Marcela, Camila e Flaviana.

Aos alunos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, IFCE - Campus Maracanaú, Fernando Henrique, Halyson Gomes e Natasha Lopes que contribuíram de forma efetiva para a realização deste trabalho.

Aos amigos de profissão do IFCE - Campus Maracanaú, Adriano, Celso, Ciro, Fábio, Fred, Geraldo, José Daniel, Luiz Daniel, Nélio, Oliveira, Pedro Pedrosa, Samuel e Venceslau, por todo apoio e incentivo dado ao longo destes anos.

À Petrobras/CENPES pelo apoio e pelo material fornecido, importantes na realização deste trabalho.

À CAPES e FUNCAP pelo suporte financeiro, através do auxílio ao projeto de pesquisa.

G98e Guimarães, Rodrigo Freitas

Efeito do teor de Molibdênio na microestrutura de juntas soldadas em ligas Fe-Cr-Mo / Rodrigo Freitas Guimarães. – Fortaleza, 2011.

204f. ; il. Color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu

Co-orientador: Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda

Área de concentração: Metalurgia



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

PARECER DA COMISSÃO DE TESE DE DOUTORADO
RODRIGO FREITAS GUIMARÃES

EFETO DO TEOR DE MOLIBDÊNIO NA MICROESTRUTURA DE JUNTAS
SOLDADAS EM LIGAS Fe-Cr-Mo

A Comissão de Tese composta pelos professores Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará, Amaldo Pereira Farias, da Universidade Federal do Ceará, Hélio Coelho de Miranda, da Universidade Federal do Ceará, Hélio Goldenstam, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e André Luiz Vasconcelos da Costa e Silva da Universidade Federal Fluminense, consideram o candidato:

Aprovado

Não Aprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da
Universidade Federal do Ceará, em 15 de fevereiro de 2011.


Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Presidente e Orientador


Prof. Dr. Amaldo Pereira Farias
Membro


Prof. Dr. Hélio Coelho de Miranda
Membro


Prof. Dr. Hélio Goldenstam
Membro


Prof. Dr. André Luiz Vasconcelos da Costa e Silva
Membro

SUMÁRIO

Resumo.....	xx
Abstract.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO GERAL E METAS.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Aços Cr-Mo.....	5
3.2 Aços Inoxidáveis.....	6
3.3 Aço Inoxidável Ferrítico AISI 444.....	10
3.3.1 Caracterização do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 444.....	13
3.3.2 Fragilização do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 444.....	14
3.4 Efeito dos elementos de liga.....	17
3.5 Sistema Fe-Cr.....	19
3.6 Propriedades mecânicas.....	21
3.6.1 Transição Dúctil-Frágil (TTDF).....	22
3.6.2 Fragilização a 475°C.....	23
3.6.3 Precipitação de fases intermetálicas.....	26
3.6.4 Fragilização a altas temperaturas.....	29
3.6.5 Ductilidade das regiões soldadas.....	29
3.6.6 Fragilização pelo crescimento de Grão.....	30
3.7 Resistência à corrosão.....	30
3.8 Soldabilidade.....	32
3.9 Procedimentos de soldagem.....	37
3.9.1 Processo de soldagem TIG.....	40
3.9.2 Processo de soldagem MIG/MAG.....	41
4 MATERIAIS & MÉTODOS.....	44

4.1	Materiais.....	44
4.1.1	Ligas de aço.....	44
4.1.2	Consumíveis para a soldagem.....	45
4.1.3	Equipamentos empregados para o tratamento térmico e a caracterização do material de base e das regiões da solda.....	45
4.1.4	Equipamentos empregados durante as soldagens.....	46
4.2	Metodologia.....	47
4.2.1	Ensaio Preliminar de Corrosão Naftênica.....	47
4.2.2	Estudo termodinâmico do sistema Fe-Cr-Mo.....	48
4.2.3	Solubilização das ligas Fe-Cr-Mo.....	49
4.2.4	Caracterização microestrutural das ligas solubilizadas.....	49
4.2.5	Caracterização das propriedades mecânicas.....	49
4.2.6	Soldagem autógena.....	50
4.2.7	Caracterização das regiões da solda.....	52
4.2.8	Soldagem com adição de material.....	52
4.2.9	Caracterização metalúrgica.....	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1	Ensaio Preliminares de Corrosão Naftênica.....	55
5.2	Estudo Termodinâmico do Sistema Fe-Cr-Mo.....	57
5.3	Caracterização microestrutural das ligas solubilizadas.....	68
5.4	Ensaio mecânicos.....	70
5.4.1	Ensaio de Microdureza.....	70
5.4.2	Ensaio de tração.....	72
5.4.3	Ensaio de impacto Charpy-V.....	79
5.5	Soldagem Autógena.....	86
5.5.1	Caracterização Microestrutural.....	86
5.5.2	Caracterização da Microdureza.....	109
5.6	Soldagem com adição de material.....	120

5.6.1	Caracterização Microestrutural	123
5.6.2	Caracterização da Microdureza	151
5.7	Considerações Finais.....	160
6	CONCLUSÕES.....	162
6.1	Ensaio de Corrosão Naftênica	162
6.2	Estudo Termodinâmico do Sistema Fe-Cr-Mo.....	162
6.3	Caracterização Microestrutural das Ligas Solubilizadas.....	162
6.4	Caracterização das Propriedades Mecânicas das Ligas Solubilizadas 163	
6.5	Ensaio de Soldagem	164
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	166
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	168

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Microestrutura típica do aço inoxidável ferrítico AISI 444. Tamanho de grão ASTM 6 a 8 (Catálogo Acesita - site).	12
Figura 2. (a) AISI 444 como recebido. Aumento 50x. (b) EDX (MARCELINO NETO, 2004).	13
Figura 3. (a) AISI 444 como recebido. Aumento 200x. (b) EDX das precipitações (MARCELINO NETO, 2004).	14
Figura 4 .Comportamento da dureza normalizada (NASCIMENTO, 2004).	15
Figura 5. Variação do grau de sensitização do aço AISI 444 com o tempo de envelhecimento (NASCIMENTO, 2004).	15
Figura 6. Espectro de análise por energia dispersiva de raios-X de uma amostra de aço AISI 444 submetida a um tratamento térmico de 475°C por 100 horas (NASCIMENTO, 2004).	16
Figura 7. Variação da dureza com o tempo de envelhecimento a 400 e 475°C do aço AISI 444 (SOUZA, 2004).	16
Figura 8. Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (BHADESHIA E HONEYCOMBE, 2006).	20
Figura 9. Campo de estabilidade de α' no diagrama Fe-Cr (GROBNER, 1973).	24
Figura 10. Influência do tempo de envelhecimento a 475°C na dureza nas ligas Fe-Cr (WILLIAMS E PAXTON, 1957).	25
Figura 12. Precipitação de fase sigma (σ) e chi (χ) em um aço inoxidável duplex (KIM E KWON, 1999).	28
Figura 13. Aspecto da fase de laves precipitada em aço inoxidável austenítico com 1,7%Nb e envelhecido por 25 horas a 800°C (PADILHA E GUEDES, 1995).	28
Figura 13. Morfologia da fase mu (YANG <i>et al.</i> , 2006).	28
Figura 15. Taxa de corrosão dos metais de base tratados a 300 °C (SILVA, 2004).	32

Figura 15. Desenho esquemático apresentando as diversas regiões formadas durante o ciclo térmico de soldagem (GRONG, 1994). Sistema Ni-Cr com 70%Fe. ...	34
Figura 16. Diagrama de Schaeffler (LUZ, 2002).....	35
Figura 17. Diagrama proposto por DeLong para predição de microestruturas. (DeLong, 1974).....	35
Figura 18. Diagrama WRC-1992 (KOTECKI, 1999).	36
Figura 19. Diagrama de constituintes WRC-1992 com a região de formação de martensita (KOTECKI, 1999).....	36
Figura 20. Diagrama WRC-1992 modificado por Kotecki (2000).....	37
Figura 21. Soldagem TIG. (a) Detalhe da região do arco. (b) Equipamento usual. (MODENESI, 1996).	41
Figura 22. Esquema do processo MIG/MAG (Adaptado de Miranda, 2002). ...	42
Figura 23. Equipamento utilizado para realização de soldagem automática....	47
Figura 24. Desenho esquemático dos corpos de prova para os ensaios de tração.....	50
Figura 25. Desenho esquemático dos corpos de prova para os ensaios de impacto.	50
Figura 26. Geometria da junta soldada sem adição de material.	51
Figura 27. Desenho esquemático ilustrando a deposição dos cordões.	53
Figura 28. Geometria da junta a ser soldada com adição de material.	53
Figura 29. Taxa de corrosão naftênica na fase líquida comparativa com o aço carbono.....	57
Figura 30. Diagrama Fe-Cr.	58
Figura 31. Diagrama Fe-Cr com 2,4% de molibdênio.....	59
Figura 32. Diagrama Fe-Cr com 2,5% de molibdênio.....	59
Figura 33. Diagrama Fe-Cr com 5,3% de molibdênio.....	59
Figura 34. Diagrama Fe-Cr com 7,3% de molibdênio.....	60
Figura 35. Diagrama Fe-Cr com 9,3% de molibdênio.....	60
Figura 36. Redução do percentual de cromo no campo de existência da austenita (Ferro- γ) com o aumento do teor de molibdênio.....	61

Figura 37. a) Diagrama de fases com variação do teor de molibdênio, considerando 9,5% de cromo. b) Aumento no diagrama de fases da Figura 37a, mostrando a presença da fase α' .	62
Figura 38. Diagrama de fase para liga A1 (17,6 Cr – 5,3 Mo).	63
Figura 39. Diagrama de fase para liga B1 (15,6 Cr – 5,3 Mo).	63
Figura 40. Diagrama de fase para liga E1 (9,5 Cr – 5,3 Mo).	64
Figura 41. Diagrama de fase para liga E2 (9,5 Cr – 7,3 Mo).	64
Figura 42. Diagrama de fase para liga E3 (9,6 Cr – 9,3 Mo).	65
Figura 43. Diagrama da liga A1 (17,6 Cr - 5,3 Mo) com a fração de massa das fases presentes em função da temperatura.	65
Figura 44. Diagrama da liga B1 (15,6 Cr - 5,3 Mo) com a fração de massa das fases presentes em função da temperatura.	66
Figura 45. Diagrama da liga E1 (9,5 Cr - 5,3 Mo) com a fração de massa das fases presentes em função da temperatura.	66
Figura 46. Diagrama da liga E2 (9,5 Cr - 7,3 Mo) com a fração de massa das fases presentes em função da temperatura.	66
Figura 47. Diagrama da liga E3 (9,6 Cr - 9,3 Mo) com a fração de massa das fases presentes em função da temperatura.	67
Figura 48. Efeito dos teores de cromo e molibdênio na temperatura de solubilização das ligas Fe-Cr-Mo.	67
Figura 49. Ligas solubilizadas. Aumento: 100X. a) Liga A1 (17Cr5Mo). b) Liga B1 (15Cr5Mo). c) Liga E1 (9Cr5Mo). d) Liga E2 (9Cr5Mo). e) Liga E3 (9Cr5Mo).	69
Figura 50. Microscopia ótica com aumento de 1000 X das ligas solubilizadas. a) Liga A1 (17Cr5Mo). b) Liga B1 (15Cr5Mo). c) Liga E1 (9Cr5Mo). d) Liga E2 (9Cr5Mo). e) Liga E3 (9Cr5Mo).	70
Figura 51. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 solubilizadas.	71
Figura 52. Valores de Limite de Escoamento para os diferentes teores de elementos das ligas. a) Variação do teor Cr (5% de Mo). b) Variação do teor de Mo (9% de Cr).	75
Figura 53. Valores de Limite de Resistência à Tração para os diferentes teores de elementos das ligas. a) Variação do teor Cr (5% de Mo). b) Variação do teor de Mo (9% de Cr).	76

Figura 54. Valores de Limite de Ruptura para os diferentes teores de elementos das ligas. a) Variação do teor Cr (5% de Mo). b) Variação do teor de Mo (9% de Cr). 77

Figura 55. Valores de alongamento percentual para os diferentes teores de elementos das ligas. a) Variação do teor Cr (5% de Mo). b) Variação do teor de Mo (9% de Cr). 78

Figura 56. Energia absorvida após ensaio de impacto Charpy-V na temperatura de 22 °C. a) Variação do teor de Cr. b) Variação do teor de Mo. 80

Figura 57. Aspecto da fratura dos corpos de prova Charpy-V (22 °C). a) Liga A1 (17Cr5Mo). b) B1 (15Cr5Mo). c) Liga E1 (9Cr5Mo). d) Liga E2 (9Cr7Mo). e) Liga E3 (9Cr9Mo). 81

Figura 58. Comparativo energia absorvida após ensaio de impacto Charpy-V nas temperaturas de 22 °C e 60 °C. a) Variação do teor de Cr. b) Variação do teor de Mo. 83

Figura 59. Energia absorvida após ensaio de impacto Charpy-V na temperatura de 60 °C. a) Variação do teor de Cr. b) Variação do teor de Mo. 84

Figura 60. Aspecto da fratura dos corpos de prova Charpy-V (60 °C). a) Liga A1 (17Cr5Mo). b) B1 (15Cr5Mo). c) Liga E1 (9Cr5Mo). d) Liga E2 (9Cr7Mo). e) Liga E3 (9Cr9Mo). 85

Figura 61. Aspecto da fratura dos corpos de prova Charpy-V da Liga E3 (100 °C). Energia Absorvida média de 39 J. 86

Figura 62. Influência da variação do teor de cromo ou molibdênio sobre o tamanho de grão ASTM. a) Variação de cromo. b) Variação de Molibdênio. 89

Figura 63. Influência da energia de soldagem sobre o tamanho de grão ASTM. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3. 90

Figura 64. Influência da Es/TE sobre o tamanho de grão ASTM. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3. 91

Figura 65. Micrografias da ZF da liga A1. Aumento 50X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5. 93

Figura 66. Micrografias da ZAC da liga A1. Aumento 100X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5. 94

Figura 67. Micrografias da ZF da liga B1. Aumento 50X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5. 95

Figura 68. Micrografias da ZAC da liga B1. Aumento 100X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.....	96
Figura 69. Micrografias da ZF da liga E1. Aumento 50X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.....	97
Figura 70. Micrografias da ZAC da liga E1. Aumento 100X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.....	99
Figura 71. Diagrama de fase para liga A1 (17,6 Cr – 5,3 Mo).....	100
Figura 72. Diagrama de fase para liga B1 (15,6 Cr – 5,3 Mo).....	100
Figura 73. Diagrama de fase para liga E1 (9,5 Cr – 5,3 Mo).....	100
Figura 74. Diagrama de fase para liga E2 (9,5 Cr – 7,3 Mo).....	101
Figura 75. Diagrama de fase para liga E3 (9,6 Cr – 9,3 Mo).....	101
Figura 76. EBSD da liga E1, aumento de 4000 x.	102
Figura 77. Microscopia ótica da martensita observada na liga E1. a) Aumento 200X. b) Aumento 1000X.	102
Figura 78. Microestrutura dos precipitados observados nas regiões após a solda da Liga E1. a) Aumento de 500X. b) Aumento de 4000X.....	103
Figura 79. Análise de composição química das regiões após o metal de solda da liga E1. a) Precipitado (Figura 78a). b) Matriz da liga E1.....	103
Figura 80. Micrografias da ZF da liga E2. Aumento 50X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.....	104
Figura 81. Micrografias da ZAC da liga E2. Aumento 100X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.....	105
Figura 82. Micrografias da ZF da liga E3. Aumento 50X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.....	106
Figura 83. Micrografias da ZAC da liga E3. Aumento 100X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.....	107
Figura 84. Micrografias das ligas após soldagem autógena. Aumento 1000X. a) Liga A1 Condição T2. b) Liga B1 Condição T5. c) Liga E1 Condição T1. d) Liga E2 Condição T4. e) Liga E3 Condição T2.	108

Figura 85. Influência da variação do teor de cromo ou molibdênio sobre a microdureza da ZAC após soldagem autógena. a) Variação de cromo. b) Variação de Molibdênio.	110
Figura 86. Influência da energia de soldagem sobre a microdureza da ZAC após soldagem autógena. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.	112
Figura 87. Influência da técnica de energia sobre a microdureza da ZAC após soldagem autógena. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.	113
Figura 88. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro T1.	114
Figura 89. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro T2.	114
Figura 90. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro T3.	114
Figura 91. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro T4.	115
Figura 92. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro T5.	115
Figura 93. Variação do teor de Cr na microdureza das ligas, parâmetro T5. .	116
Figura 94. Variação do teor de Mo na microdureza das ligas, parâmetro T3.	116
Figura 95. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga A1 soldada sem adição de material.	117
Figura 96. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga A1 soldada sem adição de material.	117
Figura 97. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga B1 soldada sem adição de material.	118
Figura 98. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga B1 soldada sem adição de material.	118
Figura 99. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga E1 soldada sem adição de material.	118
Figura 100. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga E1 soldada sem adição de material.	119
Figura 102. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga E2 soldada sem adição de material.	119
Figura 103. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga E2 soldada sem adição de material.	119

Figura 104. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga E3 soldada sem adição de material.	120
Figura 104. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga E3 soldada sem adição de material.....	120
Figura 106. Macrografia após a soldagem com adição de material da liga A1, parâmetro M2.	121
Figura 106. Macrografia após a soldagem com adição de material da liga B1, parâmetro M2.	121
Figura 107. Macrografia após a soldagem com adição de material da liga E1, parâmetro M2.	122
Figura 108. Macrografia após a soldagem com adição de material da liga E2, parâmetro M2.	122
Figura 110. Macrografia após a soldagem com adição de materia da liga E3, parâmetro M2.	122
Figura 110. Influência da variação do teor de cromo ou molibdênio sobre o tamanho de grão ASTM. a) Variação de cromo. b) Variação de Molibdênio.	125
Figura 111. Influência da energia de soldagem sobre o tamanho de grão ASTM. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.....	126
Figura 112. Influência da técnica de energia sobre o tamanho de grão ASTM. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.....	127
Figura 113. Micrografia da solda com adição de material da liga A1, parâmetro M1. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	128
Figura 114. Micrografia da solda com adição de material da liga A1, parâmetro M2. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	128
Figura 115. Micrografia da solda com adição de material da liga A1, parâmetro M3. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	129
Figura 116. Micrografia da solda com adição de material da liga A1, parâmetro M4. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	129
Figura 117. Micrografia da solda com adição de material da liga A1, parâmetro M5. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	129
Figura 118. Micrografia da solda com adição de material da liga B1, parâmetro M2. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	130

Figura 119. Micrografia da solda com adição de material da liga B1, parâmetro M5. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	130
Figura 120. Micrografia da solda com adição de material da liga E1, parâmetro M1. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	131
Figura 121. Micrografia da solda com adição de material da liga E1, parâmetro M4. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	131
Figura 122. Micrografia da solda com adição de material da liga E1, parâmetro M5. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	131
Figura 123. Micrografia da solda com adição de material da liga E2, parâmetro M1. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	132
Figura 124. Micrografia da solda com adição de material da liga E2, parâmetro M5. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	132
Figura 125. Micrografia da solda com adição de material da liga E3, parâmetro M1. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	132
Figura 126. Micrografia da solda com adição de material da liga E3, parâmetro M3. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	133
Figura 127. Micrografia da solda com adição de material da liga E3, parâmetro M5. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.....	133
Figura 128. Micrografia dos precipitados da liga A1 após soldagem MIG. Aumento 1000 X. Ataque: Vilella. a) Parâmetro M1. b) Parâmetro M3.....	134
Figura 129. Micrografia dos precipitados da liga B1 após soldagem MIG. Aumento 1000 X. Ataque: Vilella. a) Parâmetro M3. b) Parâmetro M4.....	134
Figura 130. Micrografia dos precipitados da liga E1 após soldagem MIG. Aumento 1000 X. Ataque: Vilella. a) Parâmetro M2. b) Parâmetro M4.....	134
Figura 131. Micrografia dos precipitados da liga E2 após soldagem MIG. Aumento 1000 X. Ataque: Vilella. a) Parâmetro M4. b) Parâmetro M5.....	135
Figura 132. Micrografia dos precipitados da liga E3 após soldagem MIG. Aumento 1000 X. Ataque: Vilella. a) Parâmetro M2. b) Parâmetro M3.....	135
Figura 133. Elementos de liga presentes na Fase χ obtidos por simulação computacional para a liga A1.	136
Figura 134. Elementos de liga presentes na Fase χ obtidos por simulação computacional para a liga B1.	137

Figura 135. Elementos de liga presentes na Fase χ obtidos por simulação computacional para a liga E1.	137
Figura 136. Elementos de liga presentes na Fase χ obtidos por simulação computacional para a liga E2.	138
Figura 137. Elementos de liga presentes na Fase χ obtidos por simulação computacional para a liga E3.	138
Figura 138. Elementos de liga presentes na Fase σ obtidos por simulação computacional para a liga A1.	138
Figura 139. Elementos de liga presentes na Fase σ obtidos por simulação computacional para a liga B1.	139
Figura 140. Elementos de liga presentes na Fase σ obtidos por simulação computacional para a liga E1.	139
Figura 141. Elementos de liga presentes na Fase σ obtidos por simulação computacional para a liga E2.	139
Figura 142. Elementos de liga presentes na Fase σ obtidos por simulação computacional para a liga E3.	140
Figura 143. Elementos de liga presentes na Fase μ obtidos por simulação computacional para a liga A1.	140
Figura 144. Elementos de liga presentes na Fase μ obtidos por simulação computacional para a liga B1.	141
Figura 145. Elementos de liga presentes na Fase μ obtidos por simulação computacional para a liga E1.	141
Figura 146. Elementos de liga presentes na Fase μ obtidos por simulação computacional para a liga E2.	141
Figura 147. Elementos de liga presentes na Fase μ obtidos por simulação computacional para a liga E3.	142
Figura 148. Elementos de liga presentes na Fase M23C6 obtidos por simulação computacional para a liga A1.	142
Figura 149. Elementos de liga presentes na Fase M23C6 obtidos por simulação computacional para a liga B1.1	142

Figura 150. Elementos de liga presentes na Fase M23C6 obtidos por simulação computacional para a liga E1.	143
Figura 151. Elementos de liga presentes na Fase M23C6 obtidos por simulação computacional para a liga E2.	143
Figura 152. Elementos de liga presentes na Fase M23C6 obtidos por simulação computacional para a liga E3.	143
Figura 153. Elementos de liga presentes na Fase M6C obtidos por simulação computacional para a liga E1.	144
Figura 154. Elementos de liga presentes na Fase M6C obtidos por simulação computacional para a liga E2.	144
Figura 155. Elementos de liga presentes na Fase M6C obtidos por simulação computacional para a liga E3.	145
Figura 156. Análise do precipitado observado na liga A1 parâmetro M5. a) MEV. b) EDX.	146
Figura 157. Análise do precipitado observado na liga B1 parâmetro M3. a) MEV. b) EDX.	146
Figura 158. Análise do precipitado observado na liga B1 parâmetro M3. a) MEV. b) EDX.	147
Figura 159. Análise do precipitado observado na liga E1 parâmetro M1. a) MEV. b) EDX.	148
Figura 160. EDX da matriz da liga E1.	148
Figura 161. Análise do precipitado observado na liga E1 parâmetro M1. a) MEV. b) EDX.	149
Figura 162. Análise do precipitado observado na liga E2 parâmetro M3. a) MEV. b) EDX.	149
Figura 163. Análise do precipitado observado na liga E3 parâmetro M3. a) MEV. b) EDX.	150
Figura 164. Influência da variação do teor de cromo ou molibdênio sobre a microdureza da ZAC após soldagem autógena. a) Variação de cromo. b) Variação de Molibdênio.	152
Figura 165. Influência da energia de soldagem sobre a microdureza da ZAC após soldagem autógena. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.	153

Figura 166. Influência da Es/TE sobre a microdureza da ZAC após soldagem autógena. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.....	154
Figura 167. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro M1.	155
Figura 168. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro M4.	155
Figura 169. Variação do teor de Cr na microdureza das ligas, parâmetro M2.	156
Figura 170. Variação do teor de Mo na microdureza das ligas, parâmetro M3.	156
Figura 171. Efeito dos parâmetros de soldagem no perfil de microdureza da liga A1 soldada com adição de material.	157
Figura 172. Efeito dos parâmetros de soldagem no perfil de microdureza da liga E1 soldada com adição de material.	157
Figura 173. Efeito dos parâmetros de soldagem no perfil de microdureza da liga E2 soldada com adição de material.	157
Figura 174. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga B1 soldada com adição de material.	158
Figura 175. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga E3 soldada com adição de material.	159
Figura 176. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga A1 soldada com adição de material.....	159
Figura 177. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga E1 soldada sem adição de material.....	159

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Materiais utilizados nos principais componentes de turbina a gás (WRIGHT <i>et al.</i> , 2004).....	6
Tabela 2. Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos (WELDING HANDBOOK, 1991).....	9
Tabela 3. Propriedades mecânicas típicas dos aços inoxidáveis (Catálogo Acesita - site).....	11
Tabela 4. Propriedades físicas típicas dos aços inoxidáveis (Catálogo Acesita - site).....	12
Tabela 5. Propriedades mecânicas típicas do aço inoxidável ferrítico AISI 444 (Catálogo Acesita - site).	13
Tabela 6. Valores da dureza do material, inicialmente envelhecido por 1000 horas a 400°C, depois do tratamento de dissolução da fase α' (SOUZA, 2004).	17
Tabela 7. Valores da dureza do material, inicialmente envelhecido por 1000 horas a 475°C, depois do tratamento de dissolução da fase α' (SOUZA, 2004).	17
Tabela 8. Tabela com exemplos de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos nas condições de recozidos com seus respectivos limites de resistência, de escoamento e alongamento (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).....	21
Tabela 9. Tabela com limites de resistência, de escoamento e alongamento do aço ferrítico 9Cr-1Mo (ALAMO <i>et al.</i> , 2007).	22
Tabela 10. Efeito dos elementos de liga na resistência a corrosão em ligas Fe-Cr (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).	31
Tabela 11. Composição das ligas Fe-Cr-Mo fabricadas em lingotes de 5 kg (% em massa).....	44
Tabela 12. Composição química (% em massa) das ligas Fe-Cr-Mo.....	45
Tabela 13. Composição química dos eletrodos segundo fabricante (% em massa).....	45
Tabela 14. Propriedades Mecânicas dos eletrodos (temperatura 20 °C).	45

Tabela 15. Relação entre os níveis de corrente, tensão e a velocidade de soldagem.....	51
Tabela 16. Relação entre os níveis de corrente e velocidade de soldagem em um mesma energia para os cordões de enchimento das juntas.....	53
Tabela 17. Parâmetros de soldagem empregados nos cordões depositados na raiz da juntas.	53
Tabela 18. Composição química dos lingotes ensaiados.....	56
Tabela 19. Taxa de corrosão (T.C.) das ligas ensaiadas.	57
Tabela 20. Efeito do teor de molibdênio na solubilidade do cromo na austenita (Ferro- γ)	61
Tabela 21. Temperatura de solubilização ($^{\circ}\text{C}$) das ligas Fe-Cr-Mo.	67
Tabela 22. Percentual das fases identificadas através de EBSD das ligas solubilizadas.	68
Tabela 23. Propriedades mecânicas das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 obtidas após ensaio de tração à temperatura ambiente (22°C).....	73
Tabela 24. Nível de significância considerando o efeito da variação do teor de cromo (α_{Cr}) e a variação do teor de molibdênio (α_{Mo}) sobre as propriedades de resistência à tração.	74
Tabela 25. Valores de energia ebsorvida no ensaio de impacto Charpy-V à 22°C	79
Tabela 26. Valores de energia ebsorvida no ensaio de impacto Charpy-V à 60°C	82
Tabela 27. Efeito da técnica de energia (TE) e da energia de soldagem (E_s) no tamanho de grão (TG) da ZAC das ligas estudadas após a soldagem TIG.....	87
Tabela 28. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de cromo sobre o tamanho de grão ASTM da ZAC das ligas após a soldagem autógena.	88
Tabela 29. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de molibdênio sobre o tamanho de grão ASTM da ZAC das ligas após a soldagem autógena.....	88
Tabela 30. Percentual das fases identificadas através do EBSD da Figura 76.	102

Tabela 31. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de cromo sobre a microdureza da ZAC das ligas estudadas. 109

Tabela 32. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de molibdênio sobre a microdureza da ZAC das ligas estudadas. 109

Tabela 33. Efeito da técnica de energia (TE) e da energia de soldagem (E_s) no tamanho de grão (TG) da ZAC das ligas após a soldagem MIG. 123

Tabela 34. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de cromo sobre o tamanho de grão ASTM da ZAC das ligas após a soldagem MIG. 124

Tabela 35. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de molibdênio sobre o tamanho de grão ASTM da ZAC das ligas após a soldagem MIG. 124

Tabela 36. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de cromo sobre a microdureza da ZAC das ligas após soldagem MIG. 151

Tabela 37. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de molibdênio sobre a microdureza da ZAC das ligas após soldagem MIG. 151

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- AISI - "American Iron and Steel Institute".
- ASME - "American Society of Mechanical Engineers".
- ASTM - "American Society for Testing and Materials".
- AWS - "American Welding Society".
- CCC - Cúbica de corpo centrado.
- CCEN - corrente contínua eletrodo negativo.
- CCEP - corrente contínua eletrodo positivo.
- CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello.
- CFC - Cúbica de face centrada.
- DBCP - distância bico de contato peça.
- DPEP - distância ponta do eletrodo peça.
- EDX - espectroscopia dispersiva de raio-X.
- EBSD - difração de elétrons retroespalhados.
- Es - energia de soldagem.
- Ferro- α - ferrita.
- Ferro- γ - austenita.
- FN - "ferrite number".
- HB - unidade de medida de dureza Brinell.
- HRB - unidade de medida de dureza Rockwell B.
- HV - unidade de medida de dureza Vickers.
- I - corrente de soldagem.
- IAT - índice de acidez total.
- MEV - microscópio eletrônico de varredura.
- MET - microscopia eletrônica de transmissão.
- MAG - "Metal Active Gas".

MIG - "Metal Inerte Gas".

MO - microscópio ótico.

MS - metal de solda.

NBR - Norma Brasileira.

PERC - polarização eletroquímica de reativação cíclica.

TE - técnica de energia.

TG – tamanho de grão

TIG - "Tungsten Inert Gas".

TTDF - temperatura de transição dúctil-frágil.

U - tensão de soldagem.

V - velocidade de soldagem.

Valim - velocidade de alimentação.

Vg - vazão de gás argônio.

XRD - difração de raios-X.

ZAC - zona afetada pelo calor.

ZF - zona fundida.

ZL - zona de ligação,

α_{Cr} - nível de significância considerando a variação do teor de cromo.

α_{Mo} - nível de significância considerando a variação do teor de molibdênio.

α' - ferrita rica em cromo.

σ - fase sigma.

χ - Fase chi.

μ - fase mu.

Guimarães, R. F., 2005, “Efeito do Teor de Molibdênio na Microestrutura de Juntas Soldadas em Ligas Fe-Cr-Mo”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, CE.

RESUMO

O elevado índice de acidez presente no petróleo processado na indústria do setor Petróleo e Gás Natural exige dos diversos equipamentos, uma elevada resistência à corrosão. Dentre os materiais empregados nos equipamentos destacam-se os aços Cr-Mo e os aços inoxidáveis austeníticos com adição de molibdênio. Estes aços não tem apresentado rendimento satisfatório quando em operação nestes equipamentos. A utilização de aços inoxidáveis ferríticos vem crescendo significativamente com o avanço tecnológico e com a adição de elementos de liga tem-se obtido aços com maiores resistência mecânica e a corrosão, aliado a uma boa soldabilidade. Desta forma o objetivo deste trabalho é estudar o efeito do teor de molibdênio na resistência a corrosão naftênica, nas alterações microestruturais, propriedades mecânicas e soldabilidade em novas ligas Fe-Cr-Mo. Com base nos teores de elementos presentes foram levantados diagramas de fase para identificar as fases e os tratamentos térmicos a fim de determinar as melhores combinações de cromo e molibdênio. Amostras das ligas solubilizadas foram retiradas para a caracterização por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura a fim de verificar se o tratamento de solubilização foi capaz de promover a obtenção de uma microestrutura completamente ferrítica. Através da realização de ensaios dureza, tração e impacto foram determinadas as propriedades mecânicas das ligas experimentais. Foram realizadas soldagens sem e com adição de material empregando os processos TIG e MIG. Foi feita análise de tamanho de grão da ZAC das ligas, caracterização microestrutural das regiões da solda e levantamento da microdureza. Os resultados obtidos mostraram que as ligas Fe-Cr-Mo apresentaram uma microestrutura ferrítica na condição solubilizada, com grãos grandes e propriedades mecânicas superiores ao de ligas comerciais, onde o molibdênio apresenta um efeito mais significativo no aumento das propriedades mecânicas. O teor de cromo e molibdênio favoreceram a um comportamento frágil das ligas a temperatura ambiente, contudo para uma temperatura superior a 60 °C, as ligas tendem a apresentar um comportamento do tipo dúctil. O tamanho de grão e as propriedades das ligas indicam que as mesmas seriam de difícil soldabilidade. Contudo, foi possível realizar a soldagem das ligas empregando os processos TIG e MIG. Além da microestrutura ferrítica, as ligas apresentaram a formação de carbonetos do tipo M₆C e M₂₃C₆ após a realização das soldagens.

Palavras chaves: Molibdênio, Propriedades Mecânicas e Soldagem.

Guimarães, R. F., 2005, “Effect of the Molybdenum Content in the Microstructure of Fe-Cr-Mo Alloy Welded”, Dr. Thesis Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE.

ABSTRACT

The high level of naphthenic acidity present in oils processed in refineries requires a high corrosion resistance of equipment and ducts. Among materials used in the Petroleum industry we highlight the Cr-Mo steels and austenitic stainless steel with molybdenum in their composition. These steels have not shown satisfactory performance when in contact with Petroleum rich in naphthenic acid. Iron-Chromium steels with Mo in their composition have become an alternative to this application. The main objective of this work was to study the effect the increasing of molybdenum content on the naphthenic corrosion resistance, microstructural changes, mechanical properties and weldability of Fe-Cr-Mo with Mo content higher than used in commercial alloys. Pseudo-binary diagrams for different compositions of Fe-Cr-Mo alloys were made to identify, phases and possible heat treatments. Solubilized samples of different alloy compositions were characterized by optical microscopy and scanning electron microscopy. Mechanical properties of experimental alloys were determined the through hardness, tensile and impact tests. Welds were carried out with and without addition of material using TIG and MIG processes. HAZ grain size of alloys and microstructural characterization of welded regions and the microhardness survey were performed. The results showed that the alloys Fe-Cr-Mo showed a ferritic microstructure in the solubilized condition, with large grains and mechanical properties superior to commercial alloys. The molybdenum increases naphthenic corrosion resistance and has a significant effect in the mechanical properties. The increase of chromium and molybdenum contents favored a brittle behavior of alloys at room temperature. The studied alloys tend to exhibit a ductile behavior when tested at temperatures exceeding 60 °C. At a first glance, grain size and mechanical properties of the alloys indicated that it would be difficult to weld these alloys. However, it was possible to perform the welding of alloys using TIG and MIG processes. This work deals with phases and carbides that precipitate when welding with different parameters.

Key words: Molybdenum, Naphthenic Corrosion, Mechanical Properties and Welding.

1 INTRODUÇÃO

A extração de petróleo tem papel de destaque na economia brasileira. Somente a principal empresa brasileira do setor é responsável por cerca de 6% do PIB brasileiro e por investimentos consideráveis no mercado nacional. Todavia, o Setor Petróleo e Gás Natural muitas vezes carece de informações técnicas e científicas para enfrentar diversos problemas associados à extração, transporte e processamento do petróleo.

Atualmente, destaca-se entre os principais problemas, a extração de petróleo com elevado índice de acidez, o que exige dos diversos tipos de equipamentos, uma elevada resistência à corrosão, em especial a corrosão causada pela ação dos ácidos naftênicos (PÉREZ, 2005). Particularmente, este problema é agravado pelo fato das unidades existentes terem sido projetadas para processar petróleos de baixo índice de acidez total (IAT), característico do petróleo explorado há alguns anos atrás.

A realidade atual é que as novas jazidas de petróleo apresentam índices de acidez cada vez mais elevados. O processamento de petróleos de alta acidez é economicamente atrativo, o que torna fundamental a procura por novos materiais para fabricar componentes que suportem estes elevados índices de acidez na extração e processamento do petróleo.

A corrosão naftênica é provocada por compostos oxigenados, da família dos ácidos carboxílicos. Segundo a literatura, quando o valor da acidez do petróleo for superior a 0,5, este petróleo contém uma quantidade de ácidos naftênicos suficiente para causar um potencial problema de corrosão (BABAIAN-KIBALA *et al.*, 1993; MEDVEDEVA, 2000). Quando o petróleo é submetido a temperaturas entre 230 e 400°C maior é a probabilidade de ocorrer a corrosão naftênica, com a máxima taxa de corrosão ocorrendo na temperatura de 370 °C (BABAIAN-KIBALA *et al.*, 1993).

Os métodos de controle da corrosão frequentemente usados são a seleção de petróleo com baixo índice de acidez naftênica ou uso de materiais mais resistentes à corrosão naftênica. A escolha do material para resistir à corrosão naftênica varia com a velocidade, a turbulência, a temperatura do hidrocarboneto e a concentração de ácidos, entre outros. De uma forma geral e em ordem crescente de resistência a corrosão naftênica, os materiais mais utilizados são:

- aço carbono para baixa severidade;

- aço cromo-molibdênio e aços inoxidáveis austeníticos sem adição de molibdênio para média severidade;
- aços austeníticos com adição de molibdênio para grande severidade.

Baseados nestes materiais são fabricados praticamente todos os equipamentos de processo das refinarias de petróleo utilizados na presença de corrosão naftênica, contudo, existem componentes específicos que operam em condições extremamente severas e sofrem ataques pela corrosão naftênica. Exemplos destes componentes são os tubos de fornos de destilação de petróleo e os “linings” usados nas torres de destilação, muitas vezes empregados na condição como soldado, o que normalmente ocasiona alterações na microestrutura e propriedades destes aços.

Os fornos e tubos de fornos de destilação de petróleo são projetados conforme as normas API-560 e API-530. A principal classe de materiais empregados nos tubos de fornos são os aços liga do tipo Cr-Mo. Estes materiais apresentam boa resistência à alta temperatura e a corrosão por sulfetos, entretanto, tem-se verificado em algumas refinarias de petróleo o ataque pela corrosão naftênica na presença de fluídos com altas velocidades e turbulências (exemplo: saída de tubos de forno causado pela vaporização das frações de destilados de petróleo).

Já os aços inoxidáveis austeníticos com adição de molibdênio, por exemplo, os aços tipo AISI 316 e 317, são resistentes aos meios de alta agressividade naftênica, todavia, não são utilizados em fornos de destilação porque a temperatura de operação do forno está dentro da faixa de precipitação de carbonetos, levando a uma diminuição da resistência à corrosão e risco de falha durante a operação.

Uma alternativa para a recuperação destes equipamentos seria a aplicação de do aço inoxidável ferrítico AISI 444, que apresenta resistência à corrosão comparável à do aço AISI 316L, possui resistência à corrosão sob tensão superior e coeficiente de expansão térmica mais próximo do coeficiente do próprio material das torres de destilação. Seus elevados teores de cromo proporcionam melhor resistência à oxidação e a ausência de níquel resulta em boas propriedades em meios contendo enxofre em elevadas temperaturas. Os seus baixos teores de carbono e nitrogênio proporcionam um aumento considerável tanto na tenacidade como na soldabilidade, embora, a tenacidade caia para maiores espessuras, além de ter um baixo custo quando comparado aos aços austeníticos (GUIMARÃES, 2005).

Estudos mostraram que a exposição do aço inoxidável ferrítico AISI 444 a temperaturas em torno de 400°C podem causar a fragilização e um consequente aumento na temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF), prejudicando a sua aplicação nas condições de operação do setor Petróleo e Gás Natural (GUIMARÃES, 2005).

Considerando-se a importância estratégica do refino de óleos cada vez mais pesados, torna-se fundamental o estudo do desenvolvimento de novos aços ferríticos, a partir do aço AISI 444 e do aço Cr-Mo, com variações nos teores de cromo e molibdênio que resultem em maiores tenacidade e resistência a corrosão naftênica (GUIMARÃES, 2005).

A utilização de aços inoxidáveis ferríticos vem crescendo significativamente com o avanço tecnológico e com a adição de elementos de liga a fim de obter aços com maior resistência mecânica e a corrosão. Ressalta-se que aços inoxidáveis ferríticos e Cr-Mo com alto teor de molibdênio (superior a 4%) não estão disponíveis no mercado.

Entretanto, o desenvolvimento de novas ligas Fe-Cr-Mo com variações nos teores de cromo e molibdênio deve passar por uma avaliação criteriosa nas suas transformações microestruturais decorrentes do processamento e da fabricação por soldagem que provoquem alterações relevantes no material original. Destaca-se que um dos critérios básicos para a seleção do aço é a sua soldabilidade.

Neste contexto, a partir de demandas provenientes de indústria de petróleo, o Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC) fundiu uma série de novas ligas Fe-Cr-Mo com menores teores de cromo e maiores teores de molibdênio, haja vista que o percentual de molibdênio em aços melhora significativamente a resistência à corrosão naftênica e a redução do cromo, além de facilitar a conformação do material, dificulta a formação da fase α' . No entanto, este benefício potencial do aumento do teor de molibdênio e redução do teor de cromo em aços inoxidáveis ferríticos foi pouco estudado e praticamente não existem informações técnicas para ligas similares considerando suas características metalúrgicas e a soldabilidade das mesmas.

2 OBJETIVO GERAL E METAS

O objetivo geral deste trabalho é estudar o efeito do teor de molibdênio sobre as alterações microestruturais, propriedades mecânicas e soldabilidade em novas ligas Fe-Cr-Mo.

Especificamente, para as novas ligas Fe-Cr-Mo, pretende-se atingir as seguintes metas ao final deste trabalho:

- estudar e analisar o comportamento termodinâmico para previsão das fases presentes utilizando um programa computacional;
- determinar os tratamentos térmicos para se obter as melhores combinações dos elementos de liga que favoreçam a soldagem;
- caracterizar a microestrutura e as propriedades mecânicas das ligas após os tratamentos térmicos;
- identificar as principais transformações metalúrgicas decorrentes da soldagem através da variação do nível de energia, com e sem a adição de material;
- determinar as propriedades mecânicas das ligas após as soldagens com e sem adição de material;
- avaliar a soldabilidade das ligas através da determinação de parâmetros de operação mais adequados considerando os processos de soldagem por fusão TIG e MIG/MAG.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços Cr-Mo

Desde 1940 os aços ferríticos Cr-Mo (2,25Cr-1Mo até os 9Cr-1Mo) vêm sendo utilizados em grande escala em componentes que operam a altas temperaturas como vasos de pressão e geradores de vapor (CUNHA, 2006).

Os aços ferríticos Cr-Mo são amplamente utilizados tanto na indústria de geração de energia (plantas termelétricas) quanto na indústria petroquímica (unidades de hidrocraqueamento, hidrotreatamento e sistemas de recuperação de calor) e na indústria química por apresentarem praticamente a mesma resistência à ciclagem térmica a um custo inferior ao dos aços inoxidáveis. Atualmente a utilização dos aços Cr-Mo convencionais ocorre em condições críticas de temperatura e pressão, para essa classe de material. Estes apresentam perda considerável de resistência à fluência quando submetidos a temperaturas e pressões de trabalho superiores a 550°C e 22MPa, respectivamente. Na última década aços ferríticos modificados foram empregados em plantas de geração de energia do Japão e da Europa e as condições de operação foram elevadas para 593 °C e 30 MPa (CUNHA, 2006).

A Tabela 1 lista os materiais utilizados nos principais componentes de uma turbina a gás. Para aplicações a 565 °C a carcaça é geralmente feita de aço Cr-Mo (1%Cr-MoV) convencional, mas esta seleção é alterada para aços ferríticos de mais alto teor de cromo para aplicações acima de 600 °C. Atualmente para temperaturas superiores a 600°C, o projeto das carcaças requer a utilização de Inconel 625 no lugar dos aços 12%Cr no interior. No entanto, institutos de pesquisa afirmam que aços ferríticos martensíticos como os 12%Cr-W estão em desenvolvimento para que num futuro próximo os mesmos já estejam qualificados para operar nas condições de temperaturas de projeto de 620°C e 34 MPa de pressão. Para temperaturas superiores a 620°C as ligas de níquel inconel 617 modificado, assim como Inconel 740, predominam podendo chegar até mesmo a 760 °C como temperatura de operação (WRIGHT *et al.*, 2004).

Os aços ferríticos Cr-Mo juntamente com os aços inoxidáveis austeníticos e as ligas de níquel, vêm sendo empregados a altas temperaturas. Contudo, dentre as famílias de aços dito resistentes a altas temperaturas a escolha pelos aços ferríticos Cr-Mo se destaca devido ao seu baixo coeficiente de dilatação térmica (CUNHA, 2006).

Tabela 1. Materiais utilizados nos principais componentes de turbina a gás (WRIGHT *et al.*, 2004).

Componente	566 °C	620 °C	700 °C	760 °C
Carcaça (Válvulas, cilindros)	Cr-MoV 10Cr-MoVNb	9-10%Cr-W 12Cr-W(Co) Cr-MoWVNbN	CF8C+ CCA617 Inconel 625 IN718	CCA617 Inconel 740H
Roletes	422 9-12%Cr-MoV Nimonic 80A IN718	9-12%Cr-MoV A286 IN718	Nimonic 263 Nimonic 105 Nimonic 115 Waspalloy IN718	Nimonic 105 Nimonic 115 U700 U710 U720
Rotores/ Discos	1Cr-MoV 12Cr-MoVNbN 26NiCr-MoV11 5	9-12%Cr-WCo 12Cr-MoWVNbN	CCA617 Inconel 625 Haynes 230 Inconel 740	CCA617 Inconel 740
Extratores/ Paletas	10Cr-MoVNbN	9-12%Cr-WCo	Liga de Níquel	Liga de Níquel
Tubos/Dutos	T22/P22	T92/092	CCA617	Inconel 740

As ligas de níquel, apresentadas na Tabela 1 são materiais preferenciais para aplicações em temperaturas superiores a 700 °C por apresentarem coeficiente de expansão térmica adequado, porém para temperaturas em torno de 600 °C não são competitivos em termos de custo se comparado com os aços Cr-Mo. Para esta faixa de temperaturas os aços ferríticos Cr-Mo têm se mostrado como sendo economicamente atrativos. Nas aplicações em altas temperaturas até 620°C os aços ferríticos apresentam a melhor relação custo/benefício (CUNHA, 2006).

3.2 Aços Inoxidáveis

As ligas de aço inoxidáveis são aços com boa resistência a corrosão, contendo de 10 a 30% de cromo e carbono máximo com 1,2%, com ou sem a presença de outros elementos de liga. Poucas ligas Fe-Cr contêm cromo com mais de 30% ou ferro com menos de 50%. Estes aços conseguem boa resistência à corrosão devido à formação, na superfície de uma camada passiva de óxido rica em cromo invisível e aderente, formada devido à presença do oxigênio. Se esta camada de óxido for removida, a liga Fe-Cr estará sujeita ao ataque corrosivo (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994; CAMPBELL, 1992; DAVISON, 1999; METALS HANDBOOK, 1990; SEDRICKS, 1996; KERBER E TVERBERG, 2000; NEWMAN, 2001).

Essa camada passiva apresenta como características básicas (RAMOS, 1978):

- volatilidade praticamente nula;

- alta resistividade elétrica;
- difícil transporte catiônico;
- boa aderência, boa plasticidade;
- baixa solubilidade;
- pequena porosidade.

A taxa com que estes aços desenvolvem sua camada de óxido depende do percentual de cromo presente no aço (WELDING HANDBOOK, 1991). Esta camada protetora é formada espontaneamente pela exposição do metal ao ar ou, mais rapidamente, pelo uso de um tratamento de passivação, que consiste na imersão do material, por poucos minutos, em uma solução de ácido nítrico (10 a 50%) (MODENESI *et al.*, 1992). Contudo, estes aços podem tornar-se susceptíveis à corrosão devido a dissolução da camada passivadora (COSTA E SILVA E MEI, 2006). Fenômenos como sensitização e a presença de íons cloreto que podem romper a camada passivadora em falhas localizadas, contribuindo para a perda da resistência à corrosão (POURBAIX, 1974).

Outros elementos podem ser adicionados para melhorar as características (controlar a microestrutura e/ou melhorar suas propriedades) destes aços, que incluem níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994).

A seleção de aços inoxidáveis pode ser feita com base na resistência à corrosão, nas características da fabricação, na disponibilidade, nas propriedades mecânicas em escalas de temperatura específicas e no custo do produto. Entretanto, a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas são geralmente os fatores mais importantes para selecionar uma classe para uma dada aplicação (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994). A combinação destes fatores favorece a ampla utilização dos aços inoxidáveis (PADILHA, 1994).

Com o passar dos anos, os aços inoxidáveis estabeleceram-se firmemente como materiais para utensílios de cozinha, equipamento para o uso em indústrias químicas, de petróleo e nas indústrias farmacêuticas e de transporte. Algumas destas aplicações envolvem a exposição do aço inoxidável a temperaturas elevadas ou criogênicas. Os aços inoxidáveis são comumente divididos em cinco grupos: martensíticos, ferríticos, austeníticos, duplex (austeno-ferríticos) e os endurecíveis por precipitação (METALS HANDBOOK, 1990).

Os aços inoxidáveis são classificados e designados pela “American Iron and Steel Institute” (AISI) de acordo com a composição química. Os aços inoxidáveis austeníticos ao Cr-Ni-Mn são da série 2XX, os austeníticos ao Cr-Ni são da série 3XX e os aços inoxidáveis ferríticos ao cromo e os martensíticos pertencem à série 4XX. Os inoxidáveis endurecidos por precipitação são caracterizados com base nos teores de cromo e níquel presentes, onde na série 2XX, o manganês é substituído por níquel (WELDING HANDBOOK, 1991).

Dentre os aços inoxidáveis citados podemos destacar os aços inoxidáveis ferríticos que são ligas Fe-Cr com suficiente quantidade de cromo ou cromo mais outros elementos estabilizantes da ferrita, tais como alumínio, nióbio, molibdênio e titânio, para inibir a formação de austenita (Ferro- γ) no aquecimento (WELDING HANDBOOK, 1991). Os aços inoxidáveis ferríticos são de interesse dos engenheiros projetistas porque eles fornecem aproximadamente a mesma resistência à corrosão oferecida pelos aços austeníticos, mas a um menor custo devido aos baixos teores de níquel presente, e melhor resistência a corrosão sob tensão em meios contendo cloretos (POTGIETER E CORTIE, 1991; PLUMTREE E GULLBERG, 1980, TOMARI *et al.*, 1982). Todavia, os ferríticos são de uso mais restrito que os austeníticos, pois, possuem baixas ductilidade e soldabilidade (SMITH, 1993; DEVINE, RITTER E DRUMMOND, 1981; PICKERING, 1976).

Estes aços também apresentam o fenômeno da fragilização a 475°C. Este fenômeno traduz-se por aumento de dureza e queda da ductibilidade que é atribuída à formação da fase α' (CHIAVERNI, 1988; FONTANA, 1986; STREICHER, 2000).

A composição química de alguns aços inoxidáveis ferríticos é apresentada na Tabela 2.

Para superar os problemas de baixa ductilidade dos aços inoxidáveis ferríticos padrões, novos ferríticos com teores muito baixos de carbono e nitrogênio têm sido desenvolvidos, reultando em uma melhora na soldabilidade.

As ligas de baixo cromo (11%Cr), 405 e 409, o último sendo mais largamente usado, têm boa resistência à corrosão e oxidação, sendo de fácil fabricação a baixo custo (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994).

As ligas de cromo intermediário (16 a 18%Cr), 430 e 434, são usadas para ornamentos automotivos e utensílios de cozinha. Essas ligas não são tão fáceis de fabricar como as de baixo cromo, devido a sua baixa tenacidade e soldabilidade (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994).

As ligas de alto cromo (19 a 30%Cr), 442 e 446, são usadas para aplicações que exigem um alto nível de resistência à corrosão e oxidação. Normalmente, contêm alumínio ou molibdênio e têm baixíssimos teores de carbono. Elementos estabilizadores como titânio e nióbio podem ser adicionados para prevenir a sensibilização e melhorar as condições de soldabilidade (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994).

Tabela 2. Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos (WELDING HANDBOOK, 1991).

Tipo	Composição Química (% em massa)							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Outros
405	0,08	1,00	1,00	11,5 - 14,5		0,04	0,03	0,10 - 0,30 Al
409	0,08	1,00	1,00	10,5 -		0,045	0,045	Ti min - 6x%C
430	0,12	1,00	1,00	16,0 - 18,0		0,04	0,03	
434	0,12	1,00	1,00	16,0 - 18,0		0,04	0,03	0,75 - 1,25 Mo
442	0,20	1,00	1,00	18,0 - 23,0		0,04	0,03	
444	0,025	1,00	1,00	17,5 - 19,5	1,00	0,04	0,03	1,75 - 2,5 Mo; 0,035N Max; (Cb+Ta) min - 0,2+4(%C+%N)
446	0,20	1,50	1,00	23,0 - 27,0		0,04	0,03	0,25N
26-1	0,06	0,75	0,75	25,0 - 27,0	0,50	0,04	0,020	0,75 - 1,50 Mo; 0,020 - 1,0Ti; 0,04N; 0,2Cu

Existem três gerações de aços inoxidáveis ferríticos. A primeira geração (tipos 430, 442 e 446) contém somente cromo como estabilizador da ferrita (Ferro- α) e notadamente carbono. Eles estão sujeitos à corrosão intergranular depois da soldagem a menos que um tratamento térmico posterior a soldagem seja realizado (WELDING HANDBOOK, 1991). Esta geração apresenta baixa tenacidade. A liga protótipo é o tipo 430, tipicamente com 0.12% max C - 17%Cr. Para temperaturas próximas a 1030°C, ferrita (Ferro- α) e austenita (Ferro- γ) podem coexistir. O resfriamento pode causar aparecimento de carbonetos. A aproximadamente 920°C a austenita (Ferro- γ) desaparecerá e somente ferrita (Ferro- α) e carbonetos restarão à temperatura ambiente, sob condições de equilíbrio (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994).

Pode parecer um equívoco chamar esta primeira geração de ferrítica, por causa da austenita (Ferro- γ) que aparece a elevadas temperaturas. Esta austenita (Ferro- γ) tem um efeito benéfico de retardar o crescimento de grão, que afeta a fragilidade. Contudo, esta austenita (Ferro- γ) tende a se transformar em martensita sob condições de soldagem (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994).

A segunda geração de aços inoxidáveis ferríticos (tipos 405 e 409) tem menores teores de cromo, carbono e nitrogênio, mas tem forte presença de elementos formadores de ferrita (Ferro- α) na fusão. O protótipo dessa segunda geração é o tipo 409, tipicamente 0,04%C – 11%Cr – 0,5%Ti. O titânio e o nióbio se combinam tanto com o carbono como com o nitrogênio, formando carbonetos e nitretos, deixando o cromo livre na solução e diminuindo a quantidade de carbono na solução sólida. Os vários carbonetos e nitretos produzidos pela adição de estabilizantes auxiliam na resistência ao crescimento de grão na segunda geração de aços inoxidáveis ferríticos. Esses aços são altamente ferríticos, embora na soldagem ou tratamento térmico possa resultar em uma pequena quantidade de martensita. Esta geração tem melhores características de fabricação do que a primeira geração, mas, também apresentam baixa tenacidade (WELDING HANDBOOK, 1991).

A terceira geração de aços inoxidáveis ferríticos surgiu por volta de 1970 com o advento de técnicas mais eficientes de descarbonetação, na produção desses aços. Os níveis de carbono e nitrogênio são baixos, tipicamente 0,02% ou menos, e os estabilizadores, como titânio e/ou nióbio, são frequentemente adicionados para se combinar com alguns elementos intersticiais livres. Os tipos 444 (18Cr-2Mo) e 26-1 (26Cr-1Mo) são exemplos desta geração. A liga protótipo é o tipo 444 (18Cr-2Mo). Geralmente, estes aços não são susceptíveis a corrosão intergranular depois da soldagem. Eles têm a sua tenacidade melhorada e boa resistência tanto para a corrosão por “pitting” em ambientes com cloreto, quanto para trinca de corrosão sob tensão (LESLIE, 1991, ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

3.3 Aço Inoxidável Ferrítico AISI 444

O aço inoxidável ferrítico AISI 444 combina uma resistência à corrosão superior a do aço inoxidável austenítico AISI 304 com todas as vantagens que os aços inoxidáveis ferríticos têm sobre os austeníticos, como, por exemplo, a imunidade à corrosão sob tensão, sem falar na ausência do níquel, o que torna o aço mais competitivo no mercado. Essa é uma das ligas com baixo teor de intersticiais mais baratas e mais utilizadas. Apresenta propriedades próximas às dos aços ferríticos convencionais, mas com temperatura de transição menor (HAMMOND, 1981).

Na Tabela 3 são mostradas as propriedades mecânicas típicas dos aços inoxidáveis ferríticos 439 e 444 e dos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316. Todas as propriedades estão de acordo com a norma ASTM A-240 (Catálogo Acesita).

Tabela 3. Propriedades mecânicas típicas dos aços inoxidáveis (Catálogo Acesita - site).

Aço	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Limite de Escoamento 0,2% (MPa)	Alongamento (%)	Dureza HRB
439	445	280	37	74
444	497	337	32	83
304	700	300	54	85
316	620	300	52	85

Towers (1983) e Ohashi *et al.* (1980), em um ensaio de impacto Charpy-V em corpo de prova reduzido verificaram que a energia absorvida apresenta valores diferentes das amostras de seção normal. Uma redução na espessura resulta no aumento da TTDF para os aços inoxidáveis ferríticos.

As fraturas encontradas nas amostras de ensaio de impacto Charpy-V podem ser do tipo dúctil ou frágil. A fratura dúctil ocorre devido à formação e coalescência de microcavidades, formando uma superfície com cavidades hemisféricas ou parabólicas conhecidas como “dimples” ou “alvéolos”. A fratura frágil se propaga continuamente ao longo de planos cristalinos paralelos, que se unem formando degraus que tendem a convergir no sentido da propagação local da trinca, produzindo um aspecto característico de “rivers” ou facetas de clivagem (CELTIN, 1988).

As principais propriedades físicas do aço inoxidável ferrítico AISI 444 são apresentadas na Tabela 4, bem como, para o aço inoxidável ferrítico AISI 439 e para os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e 316 (Catálogo Acesita).

O Coeficiente de Expansão Térmica Médio e a Condutividade Térmica estão diretamente ligados a maior resistência à corrosão sob tensão, isto é, os aços inoxidáveis ferríticos apresentam menores valores de coeficiente de expansão térmica e maior condutividade térmica que os aços austeníticos fazendo com que sejam menos suscetíveis às tensões internas que podem ocorrer quando submetidos a variações de temperaturas em meios corrosivos.

Na Figura 1 é mostrada a microestrutura típica dos aços inoxidáveis ferríticos estabilizados com titânio e nióbio (AISI 444). O ataque foi realizado com reagente Vilella por 1,5 minutos e aumento de 1000X.

O aço inoxidável ferrítico 444 é protegido contra a sensitização devido aos baixos teores de carbono e nitrogênio e por ser estabilizado com a adição de titânio e nióbio; esta liga não é suscetível à corrosão intergranular.

Tabela 4. Propriedades físicas típicas dos aços inoxidáveis (Catálogo Acesita - site).

Aço	Coeficiente de Expansão Térmica Médio			Condutividade Térmica	
	0 – 100°C $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$	0 – 315°C $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$	0 – 538°C $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$	a 100°C W/m.K	a 500°C W/m.K
304	17,2	17,8	18,4	16,2	21,5
316	15,9	16,2	17,5	16,2	21,5
439	10,4	11,0	11,4	24,2	-
444	10,0	10,6	11,4	26,8	-
Aço	Densidade g/cm^3	Módulo de Elasticidade GPa	Calor Específico $\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$	Resistividade Elétrica nW.m	Permeabilidade Magnética (aproximada)
304	8,0	193	500	720	1,02
316	8,0	193	500	740	1,02
439	7,7	200	460	630	-
444	7,8	200	420	620	-

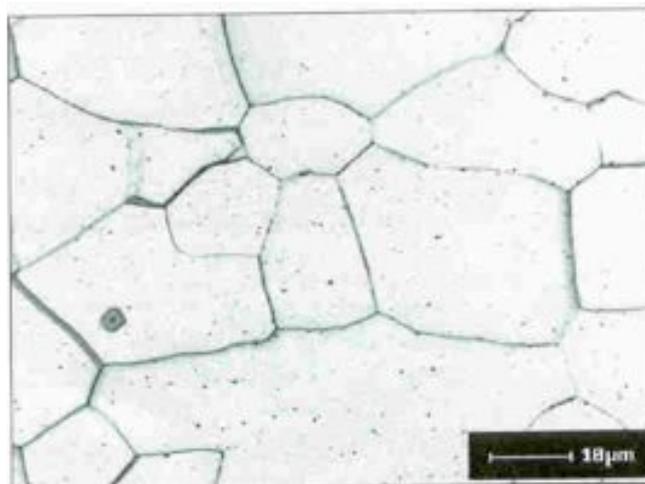


Figura 1. Microestrutura típica do aço inoxidável ferrítico AISI 444. Tamanho de grão ASTM 6 a 8 (Catálogo Acesita - site).

3.3.1 Caracterização do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 444

Na Tabela 5 são mostradas as propriedades mecânicas típicas do aço inoxidável ferrítico 444.

Tabela 5. Propriedades mecânicas típicas do aço inoxidável ferrítico AISI 444 (Catálogo Acesita - site).

Aço	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Limite de Escoamento 0,2% (MPa)	Alongamento (%)	Dureza HRB
444	518	446	28	88

Souza (2004) verificou através de ensaios de dureza Brinell e medida de tamanho de grão ASTM, que o aço AISI 444 apresentou valor de dureza em torno de 199 HB e o tamanho de grão ASTM 6,5. O trabalho mostrou que o aço inoxidável ferrítico AISI 444 apresentou um tamanho de grão grande para a condição recebida.

Na Figura 2(a), tem-se a microestrutura do aço inoxidável ferrítico AISI 444 como recebido e na Figura 2(b) é mostrado sua análise dispersiva de raio-X (EDX). Observa-se que o aço inoxidável ferrítico AISI 444 tem como principais elementos o ferro e o cromo (MARCELINO NETO, 2004).

Foi verificado ao longo da matriz ferrítica e de alguns contornos de grão, Figura 3(a), a presença de precipitados identificados como carbonitretos de titânio, após a análise por Análise dispersiva de Raios- X (EDX), como pode ser observado na Figura 3(b) (MARCELINO NETO, 2004). A presença de carbonetos de titânio era esperada uma vez que o aço AISI 444 é estabilizado com este elemento, favorecendo a formação de carbonetos e carbonitretos de titânio.

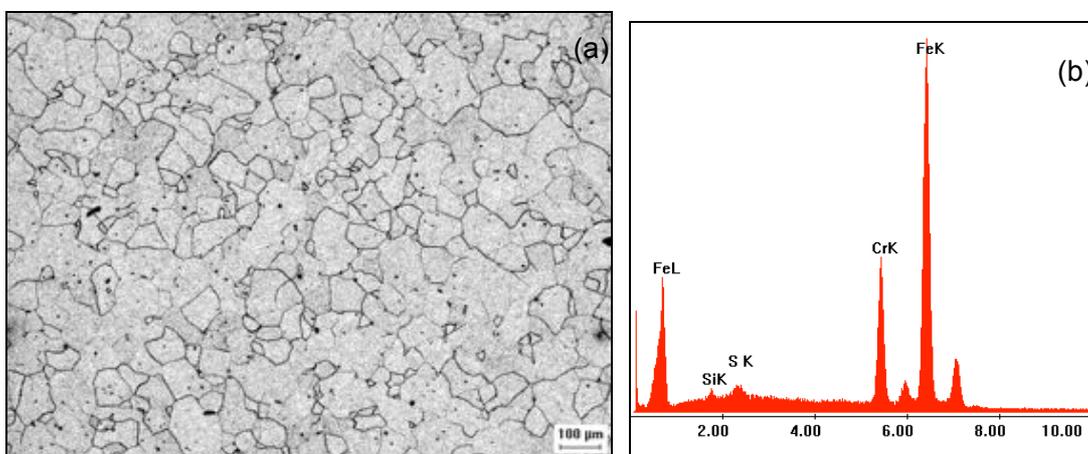


Figura 2. (a) AISI 444 como recebido. Aumento 50x. (b) EDX (MARCELINO NETO, 2004).

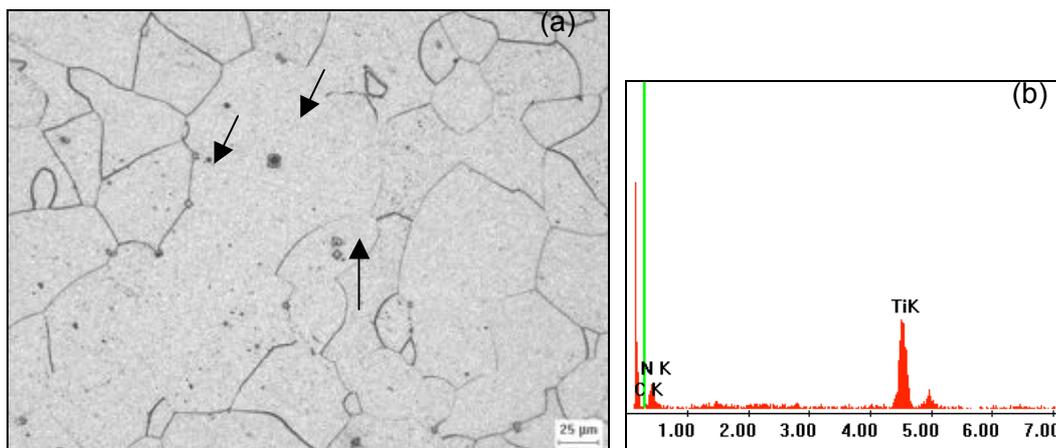


Figura 3. (a) AISI 444 como recebido. Aumento 200x. (b) EDX das precipitações (MARCELINO NETO, 2004).

3.3.2 Fragilização do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 444

Nascimento (2004), após exposição do aço AISI 444 a temperatura de 475°C em tempos variando de 0 até 1000 horas, fez a medição da dureza Brinell das amostras tratadas, bem como do material como recebido. Na Figura 4 é mostrado o comportamento da dureza normalizada para o valor inicial (H_{co}) do material não tratado a 475°C, em função do tempo de fragilização, onde a dureza aumentou significativamente com o tempo, chegando a 36% do valor inicial (amostra tratada por 1000 horas). Este aumento deve estar associado a variações na microestrutura do material, como a precipitação de fase α' , que modificam as propriedades mecânicas do mesmo.

A Figura 5 mostra os resultados obtidos pelo ensaio EPR-DL para todas as condições estudadas por Nascimento (2004). Observa-se que para tempos a partir de 10 horas a razão I_r/I_a foi superior a 0,05, valor esse utilizado para caracterizar se um material encontra-se sensitizado ou não.

A exposição do aço AISI 444 à temperatura de 475°C, causa acentuadas modificações na sua dureza e resistência a corrosão, para períodos de exposição a partir de 100 horas, caracterizando a fragilização do material (Figura 4 e Figura 5) (NASCIMENTO, 2004).

Nascimento (2004) verificou através de EDX realizado na amostra de 100 horas (Figura 6), a presença de picos de oxigênio, além dos elementos próprios do material, reforçando a evidência de oxidação. A presença de oxigênio caracteriza o início de um processo de oxidação.

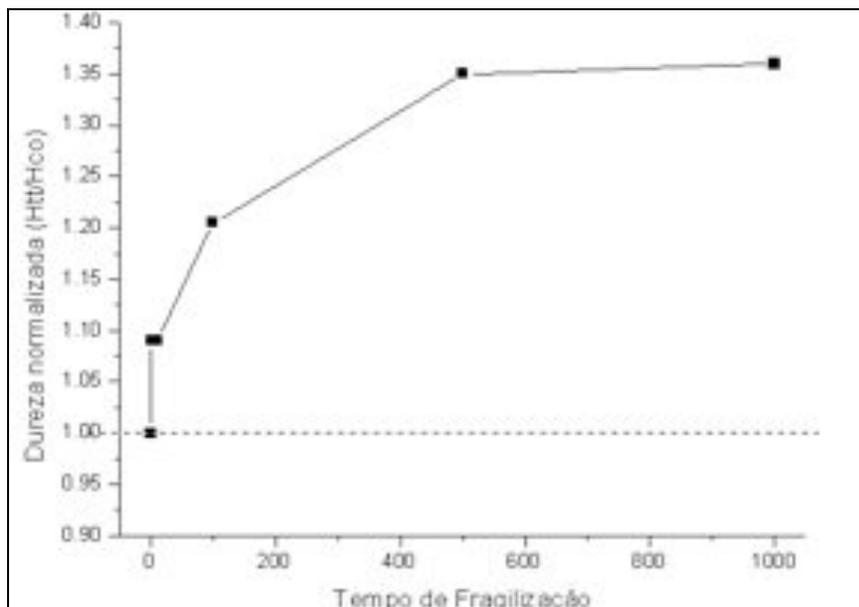


Figura 4 .Comportamento da dureza normalizada (NASCIMENTO, 2004).

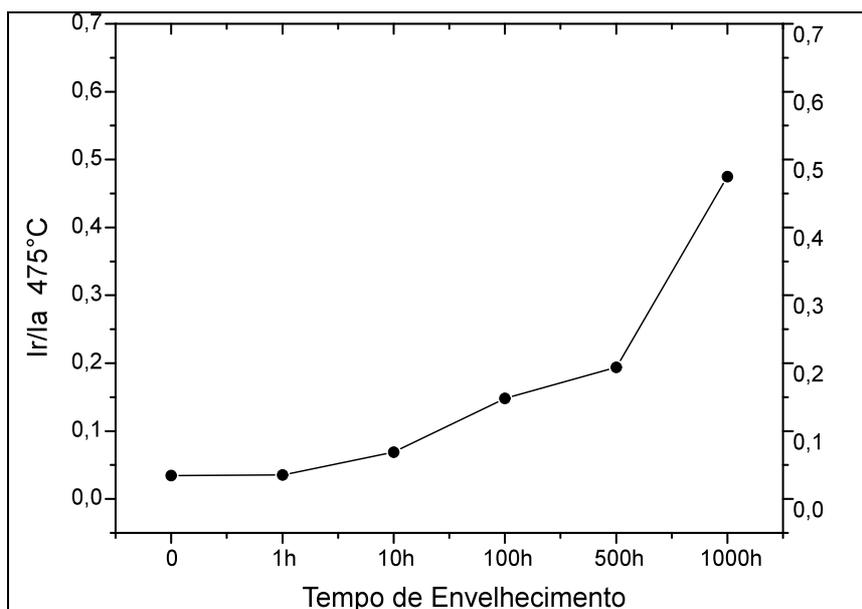


Figura 5. Variação do grau de sensitização do aço AISI 444 com o tempo de envelhecimento (NASCIMENTO, 2004).

Em um outro estudo realizado por Souza (2004) foi verificado, após tratamento de envelhecimento a 400 e 475°C, um aumento na dureza até 500 horas. Como pode ser observado na Figura 7, as amostras envelhecidas a 475°C apresentaram maiores valores de dureza que as amostras a 400°C, onde a cinética de precipitação da fase rica em cromo (α') é mais rápida e intensa.

Neste mesmo trabalho (SOUZA, 2004) foram realizados tratamentos térmicos no intuito de dissolver a fase α' e com isso se conseguir a recuperação das

propriedades mecânicas do material não envelhecido. Com os tratamentos de dissolução (depois de 1000 horas a 400 e 475°C) foi possível obter o material com uma dureza similar ao material como recebido como se pode ser visto na Tabela 6 e na Tabela 6. O tratamento com resfriamento lento (ao forno), dependendo do tamanho da torre de destilação, pode ser uma alternativa para recuperação do material em campo, nunca esquecendo das limitações de tratamentos térmicos *in situ*.

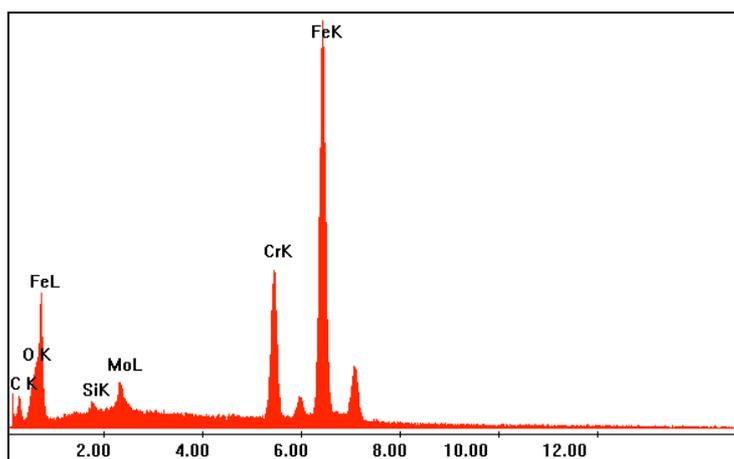


Figura 6. Espectro de análise por energia dispersiva de raios-X de uma amostra de aço AISI 444 submetida a um tratamento térmico de 475°C por 100 horas (NASCIMENTO, 2004).

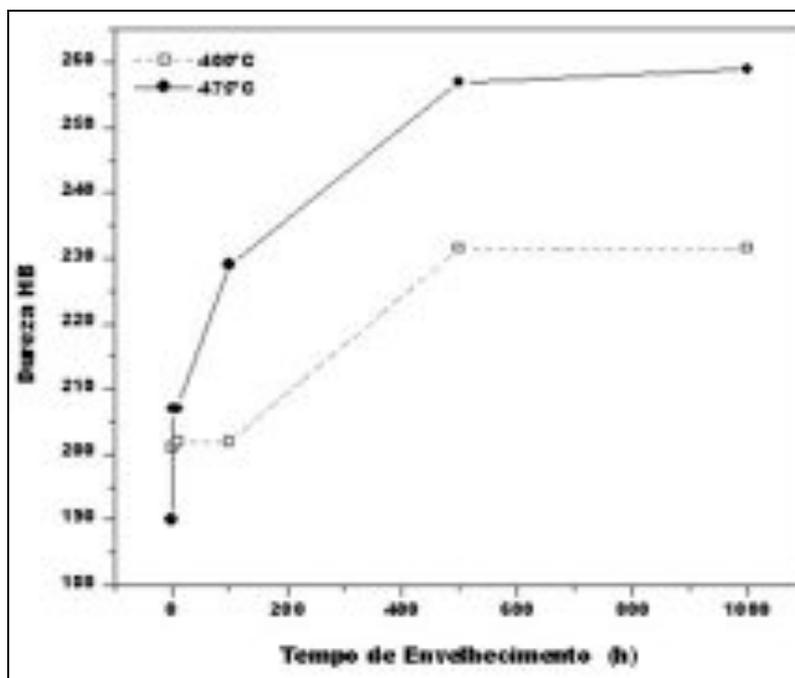


Figura 7. Variação da dureza com o tempo de envelhecimento a 400 e 475°C do aço AISI 444 (SOUZA, 2004).

Tabela 6. Valores da dureza do material, inicialmente envelhecido por 1000 horas a 400°C, depois do tratamento de dissolução da fase α' (SOUZA, 2004).

Temperatura °C	Tempo (h)	Resfriamento	Durezas (HB)
570	1/2	Forno	191
		Água	187
	1	Forno	200
		Água	194
675	1/6	Forno	191
		Água	188
	1/3	Forno	177
		Água	174

Tabela 7. Valores da dureza do material, inicialmente envelhecido por 1000 horas a 475°C, depois do tratamento de dissolução da fase α' (SOUZA, 2004).

Temperatura °C	Tempo (h)	Resfriamento	Dureza (HB)
570	1/2	Forno	199
		Água	189
	1	Forno	197
		Água	190
675	1/6	Forno	190
		Água	180
	1/3	Forno	182
		Água	180

3.4 Efeito dos elementos de liga

Os elementos de ligas nos aços podem alterar as propriedades físicas e mecânicas das fases presentes e dependendo dos elementos combinados, estes podem apresentar propriedades ligeiramente diferentes. Alguns elementos normalmente adicionados e suas respectivas características são apresentadas a seguir.

Ferro (Fe) – Atua diretamente no mecanismo de resistência por solução sólida. Aumenta a solubilidade do carbono no níquel, melhorando assim a resistência a altas temperaturas (ASM HANDBOOK, 1993b).

Carbono (C) – É encontrado em quantidades mínimas e sua principal atuação é na precipitação de carbonetos, devido à reação com outros elementos de liga presentes. Estes carbonetos podem ter efeito benéfico ou não, de acordo com o tipo e a morfologia do mesmo (ASM HANDBOOK, 1993a). Elemento com forte poder sobre a formação de austenita. Ele age no diagrama de equilíbrio expandindo o campo austenítico (SOUZA, 1989; LAFFLER, 1999).

Cromo (Cr) – Elemento ferritizante que, dependendo do teor presente, promove a formação da camada passivadora, constituída por uma película de óxido de cromo (Cr_2O_3) fortemente aderida à superfície. Aumenta a resistência à corrosão em ambientes contendo ácido nítrico (HNO_3) e ácido crômico (H_2CrO_4). Aumenta a resistência à corrosão por vapores sulfurosos a altas temperaturas. Em termos microestruturais, participa da formação de carbonetos de cromo. Aumenta a endurecibilidade do material (ASM HANDBOOK, 1993b, SEDRICKS, 1996; SOUZA, 1989; LAFFLER, 1999; CHIAVERINI, 1988).

Níquel (Ni) – Altera a estrutura cristalográfica da liga, conferindo maior ductilidade, resistência mecânica, soldabilidade, e tornando o aço não magnético. Além disso, associado ao cromo, favorece o aumento da resistência à corrosão (SEDRICKS, 1996; SOUZA, 1989; LAFFLER, 1999).

Molibdênio (Mo) – Aumenta a resistência a atmosferas ácidas não oxidantes, à corrosão localizada e a resistência à altas temperaturas. Participa da formação de carbonetos. Ele atua na formação de uma microestrutura ferrítica, assim como o cromo. Proporciona um aumento da resistência mecânica e promove a formação de fases secundária nos aços ferríticos, austeníticos e duplex, além de torná-los mais duros (ASM HANDBOOK, 1993b; ASM HANDBOOK, 1993c; HIGGINS, 1982; SOUZA, 1989; LAFFLER, 1999; EDSTRÖM E LJUNDBERG, 1964).

Manganês (Mn) – Sua principal função é anular o efeito de impurezas perniciosas nos aços, como exemplo, o oxigênio e o enxofre. Pequenas quantidades deste elemento, associadas a presença de níquel, melhoram substancialmente a resistência mecânica (HIGGINS, 1982; BRIANT *et al.*, 1982; HULL *et al.*, 1967).

Silício (Si) – Melhora a resistência à oxidação a altas temperaturas. Aumenta a endurecibilidade dos aços e a resistência de aços de baixo teor em liga (HIGGINS, 1982; ARMIJO, 1968; CHIAVERINI, 1988).

Nitrogênio (N) – Juntamente com o cromo e molibdênio, é usado para dar maior resistência à corrosão. Adições de nitrogênio (0,1 a 0,3%) aumentam significativamente a resistência à corrosão por pite (SEDRICKS, 1996; AIDAR, 1996).

Titânio (Ti) e Nióbio (Nb) – Apresentam uma importante função na manutenção da inoxidabilidade. Evitam a ocorrência da combinação do carbono com o cromo, evitando assim perda de resistência à corrosão. Além disso, pelo mesmo motivo, a soldabilidade é favorecida com a adição desses elementos (SEDRICKS, 1996; FOLKARD, 1984).

Alumínio (Al) – melhora a resistência à oxidação a altas temperaturas; seu comportamento é semelhante ao silício, porém o excesso deste elemento dissolvido na ferrita (Ferro- α) fragiliza o material. Restringe o crescimento de grão (HIGGINS, 1982; CHIAVERINI, 1988).

3.5 Sistema Fe-Cr

Em uma primeira aproximação, as ligas Fe-Cr são estruturalmente simples. A temperatura ambiente, eles consistem de uma solução sólida de cromo em ferro com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Como esta solução pode conter muito pouco carbono e nitrogênio (elementos intersticiais) dissolvidos, estes elementos estão presentes principalmente na forma de precipitados de carbonetos e nitretos de cromo. Como o cromo é o elemento fundamental destes aços, o seu estudo pode se iniciar pelo diagrama de equilíbrio Fe-Cr (Figura 8), particularmente na sua porção de menores teores de cromo (DEMO, 1977; MODENESI *et al.*, 1992; VILLAFUERTE E KERR, 1992).

Neste diagrama, alguns pontos podem ser ressaltados (MODENESI *et al.*, 1992):

- o cromo é um elemento alfacênio, isto é, que estabiliza a ferrita (Ferro- α) e tende a reduzir ou suprimir o campo de existência da austenita (Ferro- γ);
- devido a esta propriedade, a faixa de temperatura de existência da austenita (Ferro- γ) diminui rapidamente para teores superiores a 7% de cromo e, para teores acima de 13%, a austenita (Ferro- γ) não mais se forma;
- para teores de cromo entre cerca de 12 e 13%, o material pode sofrer somente uma transformação parcial, permanecendo bifásico (Ferro- α + Ferro- γ) entre temperaturas de 900 e 1200°C.

Contudo, estas considerações são válidas somente para ligas binárias Fe-Cr puras. Elementos gamagênicos, particularmente carbono e nitrogênio, causam a expansão do campo de existência da austenita (γ) para maiores teores de cromo (MODENESI *et al.*, 1992).

Assim, dependendo das quantidades de elementos alfa-gênicos e gamagênicos, ligas Fe-Cr com teores de cromo muito superiores a 13% poderão sofrer uma transformação parcial a alta temperatura (tipicamente entre 900 e 1200°C) e apresentar nesta faixa de temperaturas uma estrutura bifásica (austenita + ferrita). Esta austenita (Ferro- γ) apresenta alta temperabilidade e pode ser facilmente transformada em martensita durante o resfriamento. Entretanto, se o aço tiver a adição de certos elementos estabilizantes da austenita (Ferro- γ), como níquel e manganês, a formação da martensita pode ser inibida e o aço apresentará, à temperatura ambiente, uma estrutura austeno-ferrítica. Estes aços são conhecidos como austeno-ferríticos ou duplex (MODENESI *et al.*, 1992).

Como já discutido, a quantidade de austenita (Ferro- γ) que pode se formar em uma liga Fe-Cr depende de sua composição. Uma estrutura completamente não transformável é favorecida por maiores teores de cromo, menores teores de intersticiais e pela presença de elementos com alta afinidade ao carbono e nitrogênio (como nióbio e titânio, por exemplo). Assim, em um aço com 17% de cromo, teores de intersticiais superiores a 0,03% já possibilitam a formação de austenita (Ferro- γ). Pequenas adições de nióbio e titânio (inferiores a 1%) podem suprimir esta formação (MODENESI *et al.*, 1992).

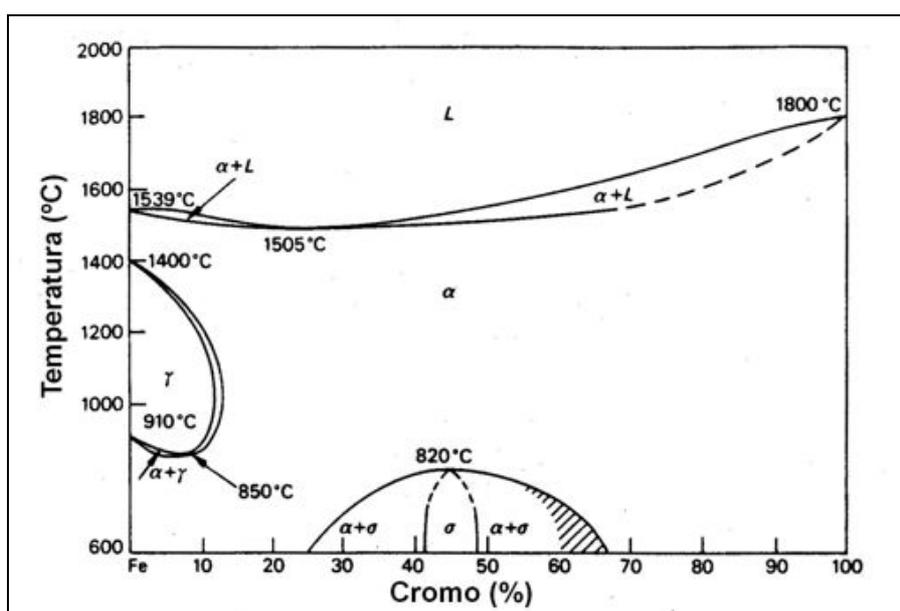


Figura 8. Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (BHADESHIA E HONEYCOMBE, 2006).

A maior desvantagem da utilização de algumas ligas Fe-Cr tem sido a perda da ductilidade e da resistência à corrosão após exposição a temperaturas elevadas, como em soldagem e em certos tratamentos térmicos. Outros problemas com estes aços (fragilização a 475°C e por fase sigma - σ) são menos comuns porque requerem tempos de exposição relativamente longos a temperaturas moderadas para sua ocorrência. Contudo, caso o material não apresente boa resistência à corrosão e boa ductilidade na condição soldada, sua utilidade como material de construção fica severamente limitada (LINK E MARSHALL, 1952; MODENESI *et al.*, 1992).

A severa fragilização e perda de resistência à corrosão de ligas Fe-Cr, quando submetidas a temperaturas elevadas, e sua baixa tenacidade na condição soldada dependem, em grande parte, do seu teor de elementos intersticiais. Pesquisas realizadas a partir dos anos 60 resultaram no desenvolvimento de uma série de ligas ferríticas com melhores características de ductilidade, soldabilidade e resistência à corrosão. Estas ligas estão baseadas na redução dos teores de intersticiais a valores muito baixos (por exemplo, inferiores a 0,04%), na estabilização conjunta com nióbio e titânio e na adição de certa quantidade de molibdênio, para melhorar sua resistência à corrosão (MODENESI *et al.*, 1992).

3.6 Propriedades mecânicas

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam limites de resistência mais baixos quando comparado com os aços inoxidáveis austeníticos. Contudo possuem limites de escoamento semelhantes ou superiores aos austeníticos (Tabela 8).

Tabela 8. Tabela com exemplos de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos nas condições de recozidos com seus respectivos limites de resistência, de escoamento e alongamento (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

Material (AISI)	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)
430	415	205	20
304	515	205	40
316	515	205	35

Na Tabela 9 são apresentadas as propriedades mecânicas do aço ferrítico 9Cr-1Mo.

Tabela 9. Tabela com limites de resistência, de escoamento e alongamento do aço ferrítico 9Cr-1Mo (ALAMO *et al.*, 2007).

Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)
562	447	23

Não é possível melhorar as propriedades mecânicas dos aços ferríticos por meio de tratamentos térmicos. Porém, pode-se conseguir um pequeno aumento do limite de resistência por meio do trabalho a frio. Os aços ferríticos apresentam menores taxas de encruamento em relação os aços austeníticos.

3.6.1 Transição Dúctil-Frágil (TTDF)

Uma propriedade muito importante do aço é a sua tenacidade, avaliada através da resistência ao impacto, ou seja, a quantidade de energia absorvida pelo material até a sua ruptura.

A tenacidade dos aços é usualmente avaliada, qualitativamente, através de ensaios de impacto, Izod ou Charpy, a várias temperaturas. A partir destes ensaios, obtém-se um parâmetro conhecido como temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF), abaixo da qual, o material apresenta uma baixa resistência ao impacto. A temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF) aumenta com o aumento dos teores de cromo nas ligas ferríticas (SEDRICKS, 1996).

Vários outros fatores podem afetar essa temperatura, como a espessura do material, o tamanho de grão e a presença e quantidade de certos elementos de liga (SEDRICKS, 1996).

O tamanho de grão é importante na determinação da temperatura de transição dúctil-frágil, com grãos de tamanho menor favorecendo a valores mais baixos dessa temperatura, ou seja, o aço aumenta a sua ductilidade. Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam uma TTDF bem definida, mais elevada que a temperatura dos aços carbono, associada, principalmente, ao efeito do cromo dissolvido na matriz (PICKERING, 1976; DIETER, 1981; PROTIVA E SAFEK, 1989).

O tamanho de grão de aços completamente ferríticos pode ser reduzido por laminação a frio e recozimento de recristalização (SEDRICKS, 1996).

As baixas temperaturas de transição dúctil-frágil em seções mais finas têm sido a principal vantagem para o aumento da utilização de alguns inoxidáveis superferríticos. Níquel e cobre abaixam a TTDF para uma dada espessura. A adição de níquel, além de diminuir a TTDF, aumenta a resistência à corrosão de aços superferríticos em meios ácidos redutores. Contudo, ele também possibilita o aparecimento de corrosão sob tensão em cloreto de magnésio e promove a formação de fase sigma (σ), chi (χ) e Laves (SEDRICKS, 1996).

De acordo com Faria *et al.* (2001), em um estudo realizado para avaliar o efeito dos teores de cromo e molibdênio na tenacidade de ligas inoxidáveis ferríticas estabilizadas soldadas pelo processo MIG, foi verificado que a TTDF para o metal de base aumenta com a adição de cromo e molibdênio. O aço inoxidável ferrítico com 18% de cromo e 2% de molibdênio está entre os aços que apresentaram uma zona afetada pelo calor (ZAC) mais tenaz entre os aços inoxidáveis estudados (17%Cr e 0%Mo, 17%Cr e 1%Mo, 17%Cr e 2%Mo, 18%Cr e 0%Mo, 18%Cr e 1%Mo e 18%Cr e 2%Mo).

A tenacidade dos aços inoxidáveis ferríticos, em geral, e do metal de solda, em particular, pode ser melhorada pela redução dos teores de intersticiais (MODENESI *et al.*, 1992).

Outros estudos indicam que a quantidade de (C+N) nos aços inoxidáveis ferríticos pode definir como se encontrará a temperatura de transição do material. Caso se deseje um material com temperatura de transição abaixo da temperatura ambiente, ou seja, que apresente-se dúctil e tenaz na temperatura ambiente, é necessário que mantenha a quantidade de (C+N) < 0,015%, caso contrário, a temperatura de transição se encontra acima da temperatura ambiente (LESLIE, 1991).

3.6.2 Fragilização a 475°C

Os aços inoxidáveis ferríticos contendo teores de cromo acima de 12%, estão sujeitos a fragilização quando aquecidas por um determinado intervalo de tempo na faixa de 370 °C a 550 °C. A fragilização ocorre mais rapidamente em torno de 475 °C, sendo que o tempo necessário para seu início pode variar de duas até milhares de horas (CORTIE E POLLAK, 1995). Este fenômeno, chamado de Fragilização a 475°C, aumenta o limite de ruptura do material e a dureza e diminui a ductilidade, a resistência ao impacto, a resistividade elétrica e a resistência à corrosão (BECKET, 1938; HEGGER, 1951; HOAQUAN, 1987; TAVARES *et al.*, 2001; VAN ZWIETEN E BULLOCH, 1993). Os efeitos na microestrutura são menores, os contornos de grão,

quando atacados quimicamente, aparecem mais largos e o interior do grão mais escuro (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

Numerosas teorias têm sido propostas para explicar essa fragilização. O problema ocorre com aços ferríticos e duplex, mas não com aços austeníticos (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

A teoria mais aceita diz que esse tipo de fragilização ocorre devido à precipitação de uma fase α' muito rica em cromo, que endurece e fragiliza o aço (FISHER *et al.*, 1953).

A precipitação ocorre por um mecanismo de nucleação e crescimento nas ligas contendo mais baixo cromo (14 a 18%Cr) (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994; SEDRICKS, 1996; FOLKARD, 1988).

Em ligas com mais alto cromo (27 a 39%Cr), a precipitação de α' (Figura 9) ocorre por decomposição espinoidal, ou seja, a ferrita (Ferro- α) é decomposta em uma ferrita (Ferro- α) pobre e em outra rica em cromo (α'), inicialmente sem interface definida entre as duas regiões (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994; SEDRICKS, 1996; FOLKARD, 1988).

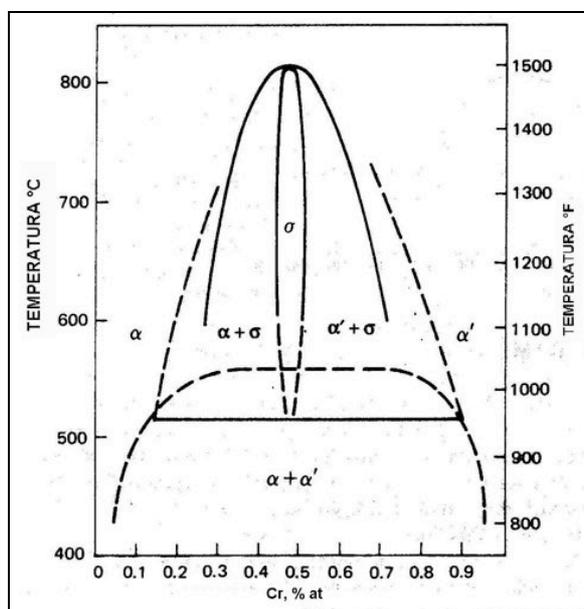


Figura 9. Campo de estabilidade de α' no diagrama Fe-Cr (GROBNER, 1973).

Com relação à composição química, o aumento do teor de cromo, a presença de elementos intersticiais e do molibdênio e titânio aceleram a formação de α' . O carbono reduz a tendência a fragilização a 475°C pela formação de carbonetos de cromo, resultando na perda de cromo da matriz ferrítica. (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994; SEDRICKS, 1996; FOLKARD, 1988).

Outros estudos observaram que existe também a dependência da temperatura de envelhecimento. Por exemplo, uma liga Fe-30Cr se decompõe por decomposição espinoidal na temperatura de 475°C formando α' esférica e por nucleação e crescimento a 550°C, com forma de discos (LAGNEBORG, 1967). Uma liga Fe-20Cr se decompõe por nucleação e crescimento a 470°C, enquanto nas ligas Fe-30Cr, Fe-40Cr, Fe-50Cr se decompõem espinoidalmente na mesma temperatura.

O envelhecimento dos aços inoxidáveis ferríticos a 475°C tem sido apresentado como a causa para um rápido aumento na taxa de endurecimento entre 20 e 120 horas devido a uma precipitação homogênea. A taxa de envelhecimento é muito mais lenta com a continuação do envelhecimento de 120 a 1000 horas. Durante este período os precipitados crescem. O envelhecimento além de 1000 horas produz um pequeno aumento em dureza devido a estabilidade dos precipitados, que não crescem mais do que cerca de 30 nm (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994).

A fragilização a 475°C pode ocorrer ou ser agravada quando o aço inoxidável ferrítico é soldado (BUSSINGER, 1978; GROBNER, 1973).

Na Figura 10 é mostrado um exemplo da variação da dureza de ligas Fe-Cr com o tempo de envelhecimento a 475°C.

O fenômeno de fragilização a 475°C é reversível. As ligas fragilizadas podem ter suas propriedades recuperadas pelo reaquecimento por meio de tratamentos térmicos, em temperaturas acima de 550°C, ou na temperatura de 675°C, ou acima por alguns minutos (ZAPFFE, 1951; BLACKBURN E NUTTING, 1964).

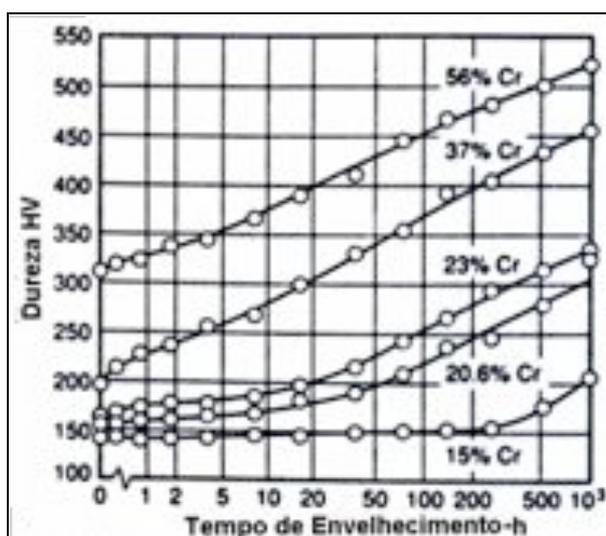


Figura 10. Influência do tempo de envelhecimento a 475°C na dureza nas ligas Fe-Cr (WILLIANS E PAXTON, 1957).

3.6.3 Precipitação de fases intermetálicas

Nos aços ferríticos pode ocorrer à precipitação de fases intermetálicas sigma (σ), chi (χ) e laves. A precipitação destas fases pode resultar em perda de resistência a corrosão e problemas de fragilização (KIM E KWON, 1999; RAVINDRANATH E MALHOTRA, 1995).

Nos aços ferríticos de mais baixos teores de cromo, quando expostos por longos períodos a altas temperaturas, entre 510 °C e 850 °C, a fase sigma (σ) forma muito lentamente e torna-se um grande problema. Essa fase é um composto intermetálico, de composição nominal Fe-Cr e célula unitária tetragonal, que é duro (equivalente em alguns casos a 940 HV) e não magnético. A precipitação desta fase é acompanhada por um aumento de dureza e intensa perda de ductilidade, tenacidade e resistência a corrosão, especialmente quando estas são medidas à temperatura ambiente (BRANDI, 1992; PECKNER E BERNSTEIN, 1977; RAYNOR E RIVLIN, 1985; SEDRICKS, 1996).

O aumento nos teores de cromo e molibdênio favorece não somente a formação da fase sigma (σ), mas também das fases chi (χ), laves e mu (μ). Os altos teores de cromo e molibdênio tornam a classe dos superferríticos particularmente propensa à formação de precipitados intermetálicos. Após tratamento térmico ou soldagem de superferríticos, são necessárias altas taxas de resfriamento para evitar a precipitação destes intermetálicos. Um reaquecimento até 1050°C dissolverá estes intermetálicos (SEDRICKS, 1996).

A fase chi (χ) possui estrutura cúbica ordenada, com composição Fe – 25%Cr – 2%Ni – 15-20%Mo – 1%Mn. A fase chi (χ), como a sigma (σ) é também frágil e indesejável num aço inoxidável por comprometer tanto a tenacidade quanto a resistência à corrosão. Sua presença é sempre associada à presença de fase sigma (σ), particularmente no envelhecimento entre 600 e 700°C por períodos de 6 a 10 horas (JACKSON *et al.*, 1993).

A fase do tipo laves é um composto intermetálico que pode ocorrer com composições químicas bastante complexas. Machado e Padilha (2003) citam que elementos como molibdênio, titânio e nióbio favorecem a formação de fase laves, e que a presença de silício e nióbio podem favorecer a formação de fase de laves do tipo (Fe, Ni, Cr)₂(Nb, Si). A precipitação da fase de laves se dá, normalmente, nos contornos de grão, o que produz um empobrecimento de molibdênio, titânio e nióbio nos mesmos (OHASHI *et al.*, 1980). Ela também pode acarretar perda de ductilidade e causar um considerável endurecimento por precipitação (PADILHA, 1994), tendo

como principal problema a fragilidade a temperatura ambiente (STEIN, 2004). O silício diminui a solubilidade do molibdênio na ferrita (Ferro- α) e aumenta o coeficiente de atividade do molibdênio e do ferro na ferrita (Ferro- α), acelerando a precipitação da fase de laves (KUNIMITSU *et al.*, 1991; MACHADO E PADILHA, 2003). Tratamentos térmicos em ligas com 17% de cromo e 2% de molibdênio e 18% de cromo e 2% de molibdênio favorecem o surgimento da fase laves (SANTANDRÉA, 1999).

A Figura 11 apresenta a morfologia das fases sigma (σ) e chi (χ), enquanto na Figura 12 é mostrada a morfologia da fase laves.

A fase mu (μ) é um composto intermetálico duro e frágil que aparece em vários sistemas envolvendo metais de transição. Pode aparecer em ligas ferrosas em que metais refratários (Nb, Ta, Mo, W) agem como elementos endurecedores. Esta fase é prejudicial porque induz a queda no percentual de elementos presentes na matriz. A fase apresenta uma morfologia agulhada que pode favorecer ao surgimento de trincas (JOUBERT, 2001 apud JOUBER, 2004; JOUBERT, 2003 apud JOUBER, 2004).

Em superligas de níquel tem sido relatado o surgimento desta fase prejudicando as suas propriedades como a resistência da matriz (KONG E CHEN, 2004 apud YANG *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2002 apud YANG *et al.*, 2006; RAE *et al.*, 2005 apud YANG *et al.*, 2006). Essa diminuição na resistência da matriz foi observada durante ensaios de fluência, e pode explicar a redução da resistência à ruptura em temperatura mais elevada, devido à presença da fases mu (SIMONETTI E CARON, 1998 apud YANG *et al.*, 2006; YULIN E YUNRONG, 2005 apud YANG *et al.*, 2006).

A fase mu (μ) pode apresentar morfologia em forma agulhada, globular, de bastão ou bloco (RAE E REED, 2001 apud YANG *et al.*, 2006; EVANS *et al.*, 2004 apud YANG *et al.*, 2006).

As características da fase mu (μ) não foram totalmente elucidadas, exceto por sua natureza fragilizante. A fase mu (μ) com morfologia em forma de agulha apresenta alta ductilidade em ensaios de tração à temperatura ambiente YANG *et al.*, 2006).

Yang *et al.* (2006) estudando a formação da fase mu (μ) em superligas de níquel verificou que a mesma apresentou na sua composição alto teor de tungstênio, molibdênio e cobalto com simetria romboédrica.

Neste trabalho, Yang *et al.* (2006) submeteu a liga estudada a uma temperatura de 950 °C por um longo período de 1000 h onde o produto de transformação mais visível foi uma fase em forma de agulha além de carbonetos (Figura 14).

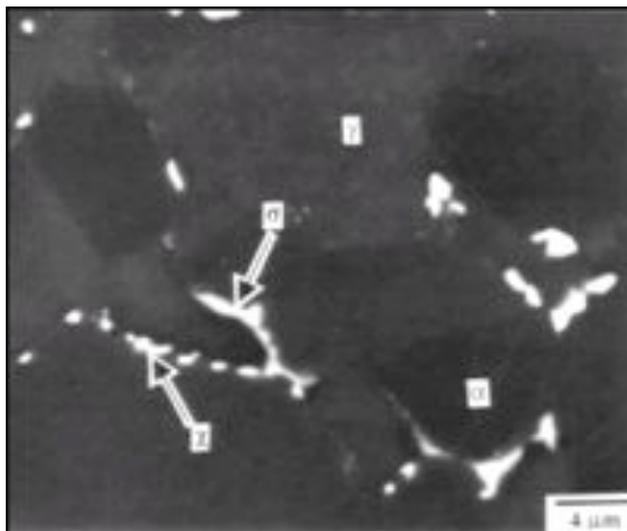


Figura 11. Precipitação de fase sigma (σ) e chi (χ) em um aço inoxidável duplex (KIM E KWON, 1999).

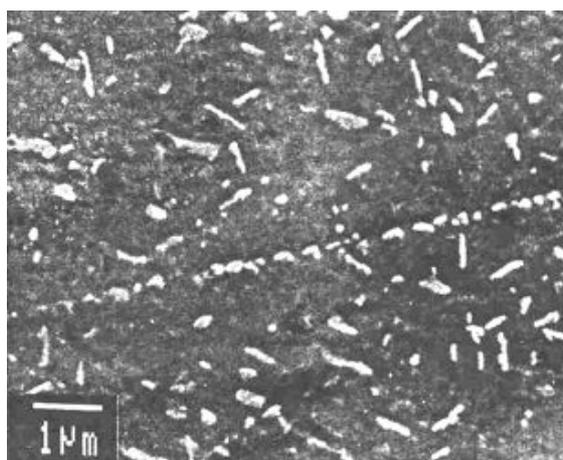


Figura 12. Aspecto da fase de laves precipitada em aço inoxidável austenítico com 1,7%Nb e envelhecido por 25 horas a 800°C (PADILHA E GUEDES, 1995).

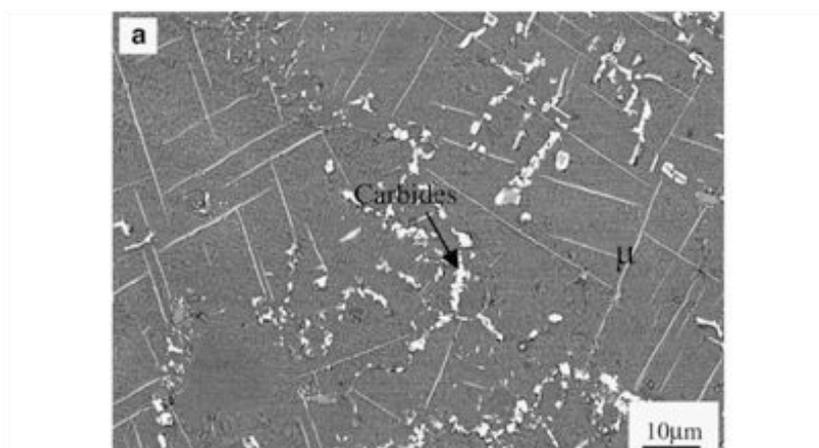


Figura 13. Morfologia da fase mu (YANG *et al.*, 2006).

3.6.4 Fragilização a altas temperaturas

Deve ser notado que aquecendo os aços inoxidáveis ferríticos com moderados ou altos teores de elementos intersticiais acima de 1000°C e resfriados para a temperatura ambiente, pode resultar em extrema perda na tenacidade e ductilidade a temperatura ambiente. Este efeito, chamado de “fragilização a altas temperaturas”, pode ser causado pela precipitação de carbonetos (SEDRICKS, 1996).

A fragilização a altas temperaturas é associada a precipitação de carbonetos e nitretos ricos em cromo nos contornos de grão. Este tipo de fragilização é agravada em processos como soldagem e tratamentos térmicos a altas temperaturas (SMITH, 1993).

Esse tipo de sensitização provoca fragilização do material e pode torná-lo susceptível a corrosão intergranular. O aço no estado sensitizado deve ser recozido na faixa de 650 °C e 900 °C, pois nesta temperatura o cromo é capaz de se difundir na estrutura CCC da ferrita (Ferro- α) e, dessa forma, os gradientes de composição química são equilibrados. Entretanto, como este tratamento não dissolve os precipitados intergranulares, o efeito fragilizante deles não é eliminado (TAVARES, 1997).

Desta forma, novos aços inoxidáveis ferríticos com altos teores de cromo e baixos teores de carbono e nitrogênio têm sido desenvolvidos para tentar contornar o problemas de fragilização a alta temperatura (SMITH, 1993).

3.6.5 Ductilidade das regiões soldadas

A maior dificuldade associada com a soldagem de aços ferríticos é a perda de ductilidade das regiões soldadas. Quatro fatores podem contribuir para essa perda de ductilidade: (a) crescimento de grão, (b) fragilização a 475°C, (c) fragilização a altas temperaturas por carbonetos, e, em menor grau, (d) a formação das fases sigma (σ), chi (χ) e laves. Estes quatro fatores são favorecidos pelo aumento nos teores de cromo nos aços ferríticos.

A ductilidade das regiões soldadas e a resistência à corrosão são inversamente relacionadas. Assim, os ferríticos com mais baixos teores de cromo podem ser mais facilmente soldados, mas os seus baixos teores de cromo reduzem a resistência à corrosão. Os tipos de aços inoxidáveis ferríticos com teores mais altos de cromo, como 442 e 446, completamente ferríticos, são particularmente suscetíveis a fragilização a altas temperaturas e ao crescimento de grão na solda e na ZAC (zona

afetada pelo calor), logo exibem baixa ductilidade. O tamanho de grão da ferrita (Ferro- α) não pode ser refinado por transformações de fase a altas temperaturas desde que suas composições estão fora do campo austenítico (Ferro- γ), como ilustrado na Figura 8 (SEDRICKS, 1996).

Em alguns casos, eletrodos austeníticos (tipo 308, 309 e 310) são usados na soldagem de 430 e 446. Com a utilização de eletrodos austeníticos, não é necessário o preaquecimento se o aço ferrítico estiver acima de 16°C. Contudo, enquanto eletrodos austeníticos podem produzir soldas com melhor ductilidade e tenacidade, a presença de um material dissimilar pode adversamente afetar a resistência à corrosão e à corrosão sob tensão ou levar a outros problemas associados a diferenças de coeficientes de expansão térmica (SEDRICKS, 1996).

3.6.6 Fragilização pelo crescimento de Grão

Por ser monofásico e devido ao seu tipo de reticulado, o aço ferrítico possui uma elevada mobilidade atômica, que favorece uma maior velocidade de crescimento de grão. A presença de austenita (Ferro- γ) e/ou de partículas de segunda fase [Ti(CN) ou Nb(CN)] causa um retardamento do crescimento do grão (PICKERING, 1976; OHASHI, 1980; PLUMTREE E GULLBERG, 1980; COURTNALL E PICKERING, 1976).

O crescimento irreversível de grão ocorre nos aços inoxidáveis ferríticos em temperaturas acima da faixa de 1100 a 1200 °C, como é o caso de algumas regiões próximas a solda destes aços. Esse material, particularmente os de alto teor de cromo, apresenta grande sensibilidade ao entalhe, com a TTDF situada próximo a temperatura ambiente. Dependendo do nível de tensões residuais, o crescimento de grão pode gerar trincas (BUSSINGER, 1978; GROBNER, 1973).

O problema de crescimento de grão pode ser minimizado pela aplicação de baixas energias de soldagem que reduzem a velocidade de crescimento e a extensão dos grãos (BUSSINGER, 1978). A adição de titânio, nióbio e molibdênio também pode reduzir a formação de grãos grosseiros (FOLKARD, 1988).

3.7 Resistência à corrosão

A resistência à corrosão destas ligas está associada ao fenômeno de passivação, isto é, à formação de uma camada de óxidos mistos (de ferro, de cromo e de outros elementos de liga) na superfície e a dissolução desta camada no meio corrosivo. A formação ou não desta camada, sua impermeabilidade e sua taxa de

dissolução no meio corrosivo, controlarão a resistência à corrosão (COSTA E SILVA E MEI, 2006).

Uma forma muito usual para avaliação da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos quando se encontram sensibilizados (com precipitação de carbonetos de cromo) é utilização de uma técnica eletroquímica, conhecida como técnica de polarização eletroquímica de reativação cíclica - PERC. Técnica esta, que foi aplicada para estudo da fragilização a 475 °C de aços inoxidáveis duplex, já que esta fragilização ocorre devido à precipitação de uma fase rica em cromo (PARK E KWON, 2002).

Os elementos de liga desempenham um papel importante na resistência a corrosão das ligas Fe-Cr. Na Tabela 10, são mostrados alguns elementos de liga e sua influência na resistência a corrosão.

Sekine *et al.* (1991), em um estudo sobre o efeito dos teores de cromo e molibdênio no comportamento corrosivo de aços inoxidáveis ferríticos em uma solução de ácido acético, verificaram que o aumento dos teores destes elementos diminui a taxa de corrosão.

Silva (2004) avaliou a taxa de corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L e dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 444 e AISI 410S imersos em petróleo na temperatura de 300 °C. Como pode ser verificado na Figura 14, Silva concluiu que o aço AISI 444 apresentou menor taxa de corrosão que os aços AISI 316L e AISI 410S tratados nas mesmas condições.

Tabela 10. Efeito dos elementos de liga na resistência a corrosão em ligas Fe-Cr (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

Elemento	Efeito
Cr	Essencial na formação do filme de passivação.
Ni	Promove a repassivação, especialmente em ambientes redutores. Melhora a resistência à corrosão em ácidos minerais. Na quantidade de 8 a 10% diminui a resistência a CST, acima desta faixa recupera a resistência a CST. Aumenta a resistência à iniciação e propagação da corrosão por pites e, por frestas.
Mn	Pode interagir com enxofre e formar sulfeto de manganês. A morfologia e composição desses sulfetos podem ter efeito substancial na resistência a corrosão, principalmente corrosão por pites.
Mo	Combinado com o cromo é muito efetivo na estabilização do filme de passivação na presença de cloretos. Aumenta a resistência à iniciação e propagação da corrosão por pites e, por frestas. Melhora a resistência a corrosão naftênica.
C	Provoca sensibilização.

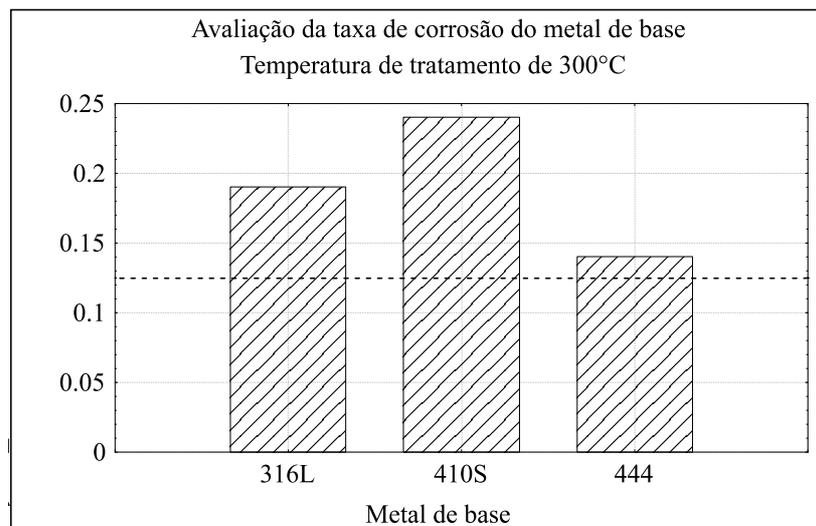


Figura 14. Taxa de corrosão dos metais de base tratados a 300 °C (SILVA, 2004).

3.8 Soldabilidade

As ligas de aço Fe-Cr são considerados materiais de baixa soldabilidade, pois a sua solda é caracterizada por baixas ductilidade e tenacidade, além da sensibilidade à corrosão intergranular. Trincas de solidificação também podem ocorrer na zona fundida. De uma maneira geral a fragilização da solda é mais intensa para aços com maiores teores de cromo e intersticiais, e a sensibilização à corrosão intergranular é maior com maiores teores de intersticiais e menores teores de cromo (KAH E DICKINSON, 1981; MODENESI *et al.*, 1992).

A fragilidade da região da solda é atribuída a três fatores principais (MODENESI *et al.*, 1992):

- formação de uma rede de martensita ao longo dos contornos de grão ferríticos (no caso de ligas com maiores teores de intersticiais);
- granulação grosseira nas regiões de crescimento de grão e na zona fundida (quando esta também for um aço inoxidável ferrítico);
- ocorrência de "fragilização a alta temperatura", uma forma de fragilização relacionada com a reprecipitação de carbonitretos em uma forma muito fina após soldagem.

A corrosão intergranular nas ligas Fe-Cr pode ser minimizada quando baixos teores de elementos intersticiais são utilizados (MODENESI *et al.*, 1992).

As ligas Fe-Cr podem apresentar diferentes considerações referentes à sua soldabilidade devido as várias transformações de fases que ocorrem durante a solidificação e o resfriamento. As regiões da solda podem ser dividida em:

- metal de solda (MS);
- zona de ligação (ZL) e
- zona afetada pelo calor (ZAC).

As regiões da solda presentes nos aços inoxidáveis podem ser verificadas na Figura 15.

O MS é a região que compreende a zona que foi fundida pelo calor da solda, sendo que suas características estão relacionadas ao modo de solidificação e à transformações no estado sólido.

A ZL compreende uma estreita faixa entre o MS e a ZAC, na qual ocorre a fusão parcial do metal. A ZAC é a região do metal de base onde não ocorre fusão, mas que sofre alterações nas suas características metalúrgicas devido ao ciclo térmico de soldagem.

Com o intuito de prever a microestrutura do MS sentiu-se a necessidade de desenvolver ferramentas que auxiliassem os engenheiros na predição da microestrutura em função da composição química das ligas. Uma destas ferramentas é o diagrama de Scheaffler publicado em 1949.

Neste diagrama são indicadas as prováveis microestruturas que podem ser obtidas nos aços inoxidáveis, após um resfriamento rápido partindo de 1050°C até a temperatura ambiente, dependendo da composição química. (Figura 16).

A construção do diagrama de Schaeffler é feita com base em duas equações, a do cromo equivalente (Cr_{eq}) que envolve os elementos de liga ferritizantes, e a do níquel equivalente (Ni_{eq}) relacionando os elementos de liga austenitizantes, conforme está apresentado nas Equações 1 e 2.

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

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

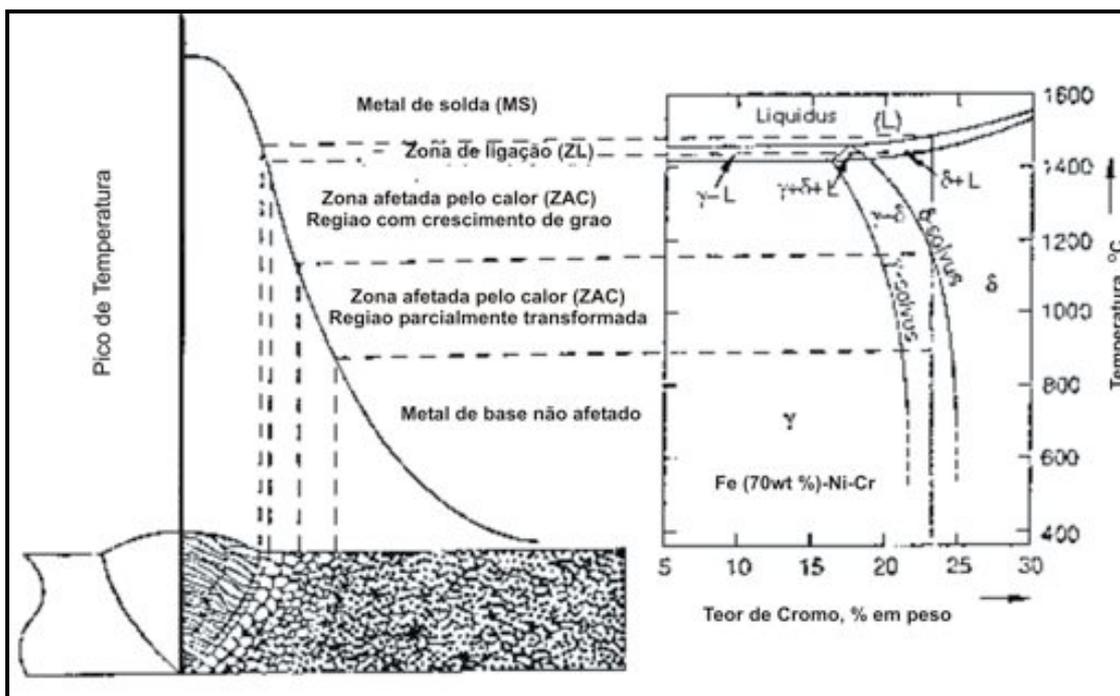


Figura 15. Desenho esquemático apresentando as diversas regiões formadas durante o ciclo térmico de soldagem (GRONG, 1994). Sistema Ni-Cr com 70%Fe.

O diagrama de Schaeffler pode ser usado para prever a microestrutura de metais de solda empregados tanto na soldagem de aços de mesma classe, quanto para a realização de soldagens de ligas dissimilares. Este diagrama relaciona a microestrutura obtida aos principais defeitos que poderão surgir com o processo de soldagem, tais como: fissuração à frio, fissuração à quente, precipitação de fase σ e crescimento de grão.

De acordo com Kotecki e Siewert (1992) o diagrama de Schaeffler não considera o efeito do nitrogênio como estabilizador da austenita (Ferro- γ), e que o tratamento dado ao manganês está incorreto.

Outro fator a ser considerado é sobre a região que apresenta uma predição do percentual de ferrita δ presente em metais de solda, onde Long e DeLong (1973) verificaram que existe um erro de 4% no percentual de ferrita (Ferro- α) indicado pelo diagrama de Schaeffler.

A partir disso, em 1974, DeLong propôs um diagrama que incorpora o efeito do nitrogênio e com a escala do percentual de ferrita (Ferro- α) especificada em termos de uma unidade chamada "ferrite number" (FN), sendo o percentual de ferrita (Ferro- α) para construção do diagrama obtido por métodos magnéticos (DeLong, 1974). Na Figura 17 é apresentado o diagrama de DeLong.

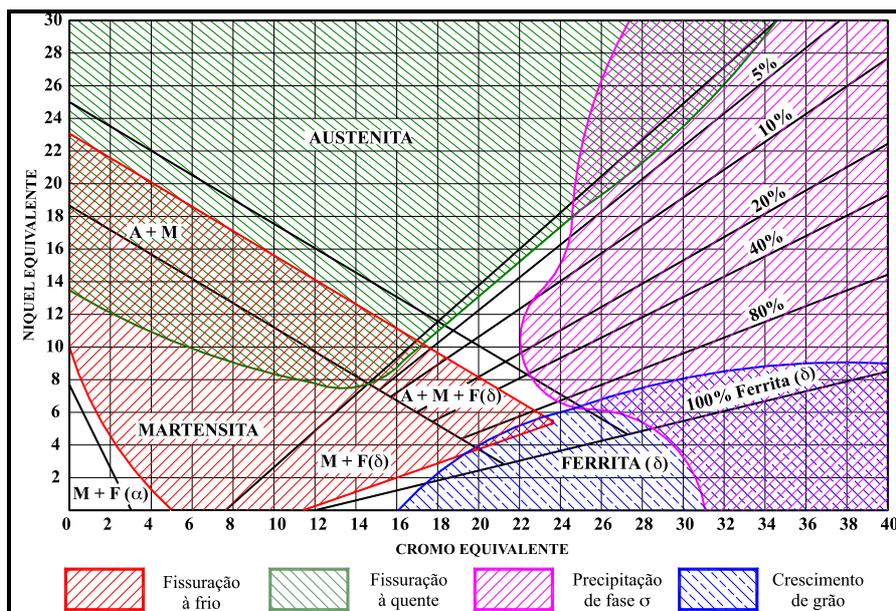


Figura 16. Diagrama de Schaeffler (LUZ, 2002).

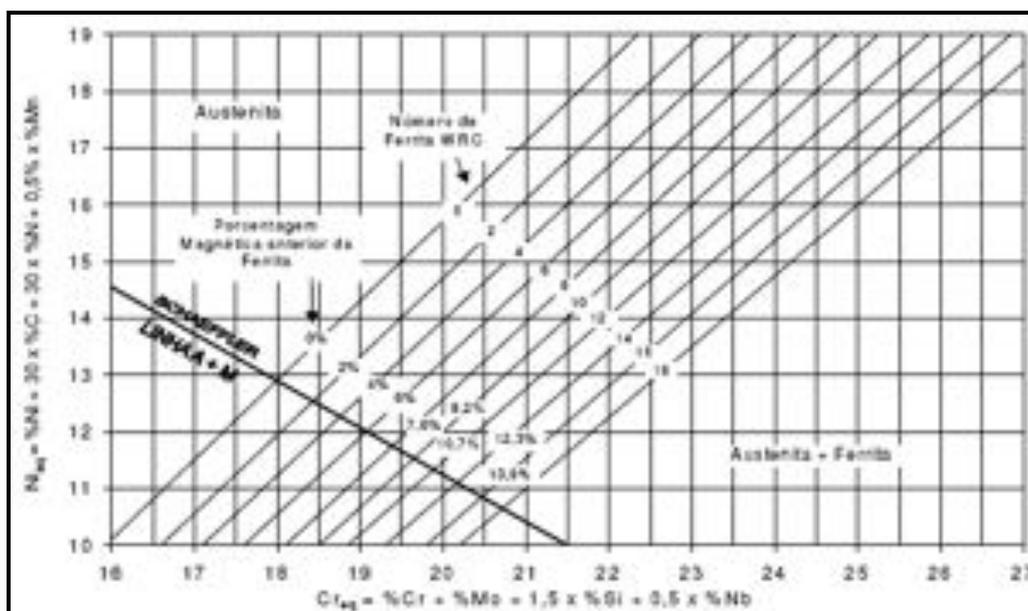


Figura 17. Diagrama proposto por DeLong para predição de microestruturas. (Delong, 1974).

Kotecki e Siewert (1992), publicaram em 1992 o diagrama WRC-1992 (Figura 18) com o objetivo de aprimorar a predição de ferrita δ . Os valores de ferrita δ são expressos em termos de “ferrite number” (FN) expandindo a faixa para o valor máximo de 100 FN.

O diagrama WRC-1992 tem substituído o diagrama de DeLong, inclusive no código ASME (ASME *Boiler and Pressure Vessel Code*, 1995), o qual foi incluído em 1994 (Kotecki, 1998).

Nos casos de soldagem de revestimento e solda dissimilares o diagrama de Schaeffler ainda vem sendo muito empregado por apresentar a região de formação da martensita para MS inoxidáveis (SILVA, 2004).

Kotecki (1999) em seu trabalho apresenta uma complementação ao diagrama WRC-1992 (Figura 19), onde com base em resultados realizados em mais de 100 ligas, de ensaios de flexão, com composições diferentes, foi delimitada a região de formação da martensita. Contudo, o autor cita que os resultados são específicos para ligas com aproximadamente 1% de manganês.

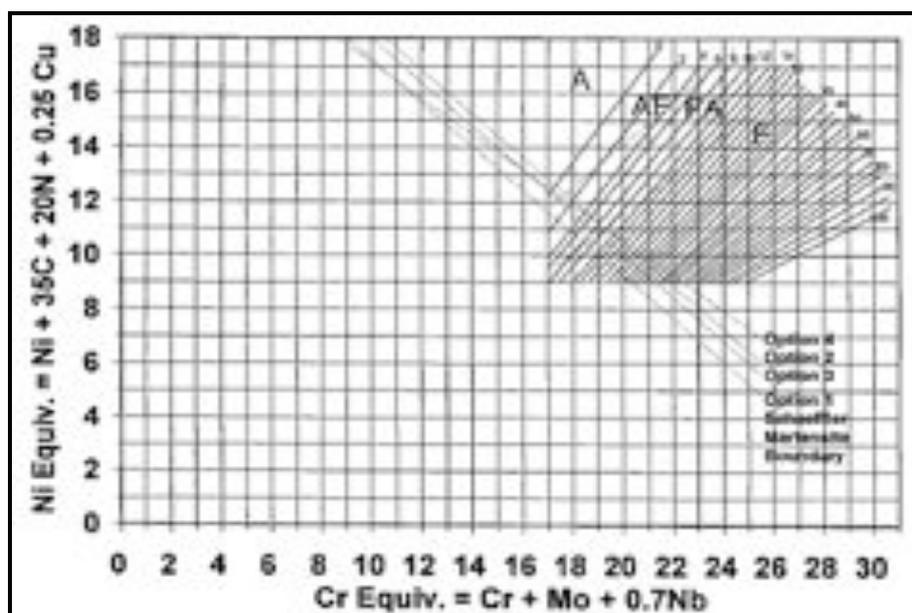


Figura 18. Diagrama WRC-1992 (KOTECKI, 1999).

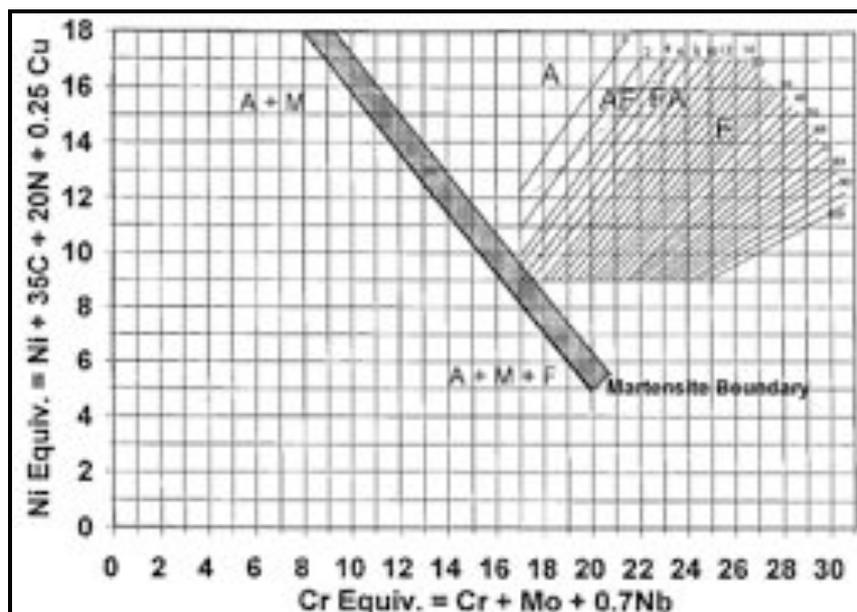


Figura 19. Diagrama de constituintes WRC-1992 com a região de formação da martensita (KOTECKI, 1999).

Kotecki (2000) propôs uma nova modificação para o diagrama WRC-1992, apresentando uma região de formação de martensita como função também do teor de manganês. Com esta modificação, o diagrama WRC-1992 modificado (Figura 20) pode ser usado também para a predição de martensita nos casos de soldagem de revestimento e soldagem de metais dissimilares.

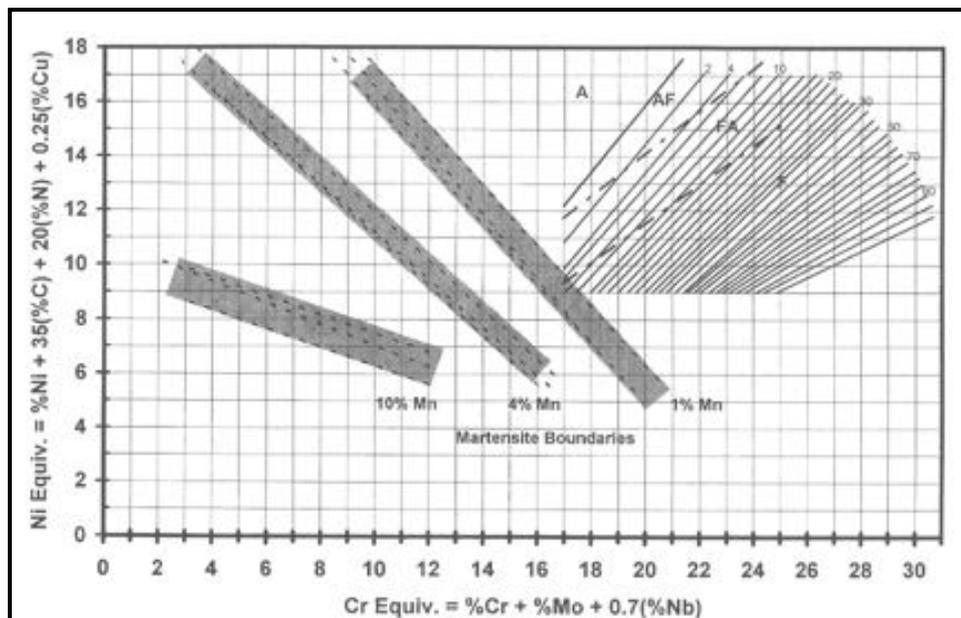


Figura 20. Diagrama WRC-1992 modificado por Kotecki (2000).

3.9 Procedimentos de soldagem

As ligas Fe-Cr apresentam como inconveniente uma relativamente alta temperatura de transição dúctil-frágil. Raramente estes aços são usados em estruturas maciças. Contudo, eles são largamente usados em placas revestidas devido às suas boas propriedades, principalmente contra a corrosão. A possível fragilidade destas ligas pode ser compensada pela ductilidade da chapa de base, que é de aço carbono (BUSSINGER, 1978).

Alguns cuidados podem ser tomados quando da realização da soldagem destes aços (BUSSINGER, 1978):

- uso de baixa energia de soldagem;
- escolha adequada do metal de adição;
- aplicação de tratamento térmico pós-soldagem.

Os problemas provenientes da soldagem destas ligas têm sido minimizados graças ao desenvolvimento de ligas Fe-Cr com baixos teores de elementos intersticiais (0,02% de C e 0,06% de N) e estabilizados ao nióbio e titânio, o que conferem boa ductilidade a esses aços mesmo após a soldagem (BUSSINGER, 1978).

Estes aços, devido a sua excelente resistência a corrosão e a corrosão sob tensão, têm sido largamente aplicados em tubulações. Entre os mais comumente usados estão o 18Cr-2Mo e o 26Cr-1Mo (BUSSINGER, 1978).

O crescimento de grão e a largura da ZAC podem ser reduzidos pela utilização de uma menor energia de soldagem. Portanto, a fragilização da ZAC e do MS pode ser, pelo menos em parte, reduzida pela escolha de um processo e/ou procedimento de soldagem adequados (MODENESI *et al.*, 1992).

As ligas Fe-Cr são mais comumente soldadas pelos processos a eletrodo revestido, MIG/MAG, TIG, plasma, arame tubular e arco submerso, todavia outros processos podem ser utilizados, como soldagem por fricção, resistência elétrica e laser, por exemplo.

O uso de eletrodos de menor diâmetro com baixa corrente de soldagem, propicia um resfriamento mais rápido e, conseqüentemente, menor será a probabilidade de fragilização (BUSSINGER, 1978).

Os metais de adição usados para a soldagem de aços inoxidáveis ferríticos são geralmente de três tipos: (1) de composição semelhante ao metal de base, mas poucos materiais de adição para estes aços são disponíveis; (2) de aço inoxidável austenítico, a diferença entre as microestruturas ferríticas e austeníticas levam a diferentes coeficientes de expansão térmica, podendo causar distorção ou fadiga térmica e; (3) liga de níquel (WELDING HANDBOOK, 1991; HAMMOND E GUNSTONE, 1981).

A aplicação para soldagem dos aços inoxidáveis ferríticos é limitada devido à falta de tenacidade na ZAC. Isso, por sua vez, limita a disponibilidade de metais de adição de composição semelhante (WELDING HANDBOOK, 1991).

Metal de adição de aço inoxidável austenítico ou liga de níquel podem ser usados na soldagem de aços inoxidáveis ferríticos entre si ou entre metais dissimilares. Para a soldagem destes aços com outros tipos de aços inoxidáveis ou com aço carbono ou de baixa liga, metais de adição que possuem uma quantidade relativamente elevada de ferrita, como os tipos 309 e 312 são recomendados. Para a

soldagem entre aços similares ou com aços carbono ou de baixa liga, ligas de níquel podem ser usadas como material de adição (MODENESI *et al.*, 1992).

A utilização de metal de adição austenítico permite a obtenção de uma zona fundida dúctil e tenaz, dispensando a necessidade de realização de um tratamento térmico pós-soldagem. Problemas devido às diferenças de propriedades químicas e físicas (em particular, do coeficiente de expansão térmica) precisam, contudo ser considerados. A utilização de metal de adição austenítico, porém é incapaz de resolver o problema de fragilização da ZAC. Entretanto, pode-se considerar que as propriedades da junta como um todo são melhoradas devido à pequena largura da ZAC e à grande ductilidade da zona fundida (ZF) (MODENESI *et al.*, 1992).

Como as velocidades de resfriamento são muito rápidas, a solidificação ocorre fora do equilíbrio o que pode resultar numa microestrutura à temperatura ambiente constituída por ferrita (Ferro- α) e austenita (Ferro- γ), dependendo da composição química da liga. Neste caso, a ferrita (Ferro- α) presente é descrita como ferrita δ por ser formada em temperaturas elevadas (BILMES *et al.* 1997).

Em geral o metal de adição deve ser estabilizado, ao nióbio e titânio, que também pode conter alumínio para refinar o grão da zona fundida (ZF) (BUSSINGER, 1978).

Um tratamento térmico pós-soldagem entre 650 e 780 °C serve para aliviar as tensões e melhorar as propriedades mecânicas da junta. Nessa faixa de temperatura a difusão ainda é baixa para que o crescimento de grão (que já é grande no MS e na ZAC) preocupe ainda mais. Entretanto deve-se tomar cuidado com a formação de fase sigma (σ), principalmente se o teor de cromo é alto, e no resfriamento com a fragilização dos 475 °C (BUSSINGER, 1978).

Nos aços que apresentam mais alto teor de cromo (430, 444 e 446, por exemplo) deve-se após a soldagem com baixa energia, aquecer a junta a uma temperatura entre 900 e 950°C e resfriar rapidamente, para dissolver toda a fase sigma (σ) que possa ter se formado (BUSSINGER, 1978).

Se a região da solda apresenta uma rede de martensita nos contornos de grão, um tratamento pós-soldagem entre 750 e 850°C pode ser utilizado para revenimento desta martensita. Este tratamento também pode causar um coalescimento dos precipitados, reduzindo a fragilização a alta temperatura. A granulação grosseira da estrutura, entretanto não pode ser refinada (MODENESI *et al.*, 1992).

3.9.1 Processo de soldagem TIG

A soldagem TIG (“Tungsten Inert Gas”) é um processo onde o calor necessário para efetuar a união tem origem em um arco voltaico estabelecido entre um eletrodo não consumível, de tungstênio (W), e a peça à soldar (DELGADO, 2000).

Na Figura 21 tem-se um esquema do processo de soldagem TIG. O seu equipamento básico consiste de uma fonte de energia (CC e/ou CA), tocha com eletrodo de tungstênio, fonte de gás de proteção (Ar ou He) e um sistema para a abertura do arco (geralmente um ignitor de alta frequência). Este ignitor ioniza o meio gasoso, dispensando a necessidade de tocar o eletrodo na peça para a abertura do arco (o que pode causar a mútua contaminação do eletrodo e do metal base). O equipamento para TIG é mais caro e complicado do que o usado na soldagem com eletrodos revestidos (MODENESI, 1996).

O arco voltaico se forma em meio a um gás inerte, que tem a função adicional de proteger tanto o eletrodo quanto o metal fundido, além de facilitar a criação de um caminho ideal para a passagem da corrente de soldagem. A proteção do eletrodo e da zona de fusão é conseguida com a utilização de gases inertes, tais como o argônio (Ar) e o hélio (He) (STREET, 1990; QUITES, 2002).

O potencial de ionização dos gases argônio e hélio são respectivamente 15,7 e 24,5 eV, logo, é mais fácil ionizar argônio do que hélio e a abertura torna-se mais fácil, ao mesmo tempo que a queda de tensão ao longo do arco é menor com este gás. Adicionalmente, desde que argônio é mais pesado do que hélio, ele oferece uma melhor proteção, oferecendo também uma melhor resistência à sopros magnéticos no arco. Com CC direta ou CA, o argônio oferece um efeito de limpeza catódica maior do que o hélio. Todas estas vantagens somadas ao baixo custo relativo deste gás fazem com que ele se torne mais atrativo para uso em TIG do que o hélio (DELGADO, 2000).

Utilizando-se hélio, torna-se possível soldar seções mais espessas e utilizar altas velocidades de soldagem. Utilizando argônio, por outro lado, torna-se possível um melhor controle do comprimento do arco durante soldagens TIG automática (DELGADO, 2000).

O processo TIG é preferido em soldagens de peças finas por permitir menores valores de aporte térmico transferido a peça, podendo ser empregado tanto com quanto sem metal de adição (DELGADO, 2000). As soldas realizadas por este processo são limpas (isenta de respingos), livres de resíduos ou escória, e frequentemente não requerem nenhum tratamento pós-soldagem, mesmo quando usadas para a deposição de metal aporte (AWS VOL 2, 1991; QUITES, 2002).

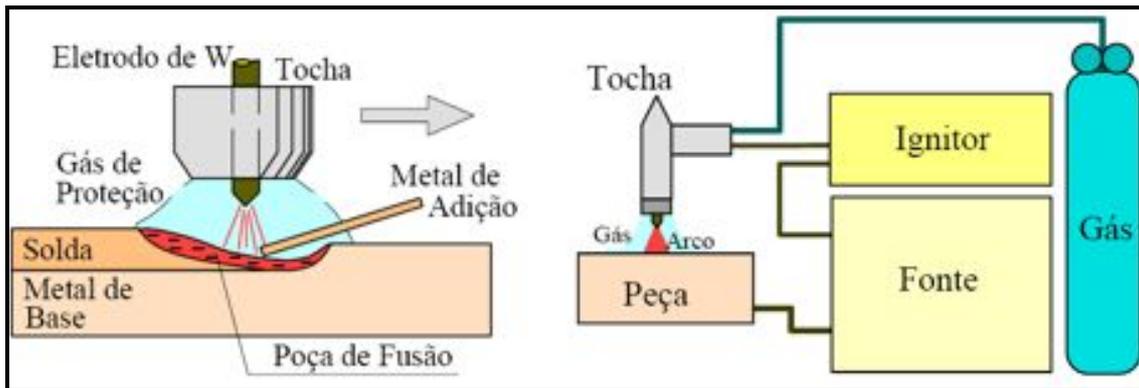


Figura 21. Soldagem TIG. (a) Detalhe da região do arco. (b) Equipamento usual. (MODENESI, 1996).

A desvantagem do processo é sua baixa taxa de deposição que se deve a limitação de corrente, pois excessivas correntes poderiam causar a fusão do eletrodo resultando em inclusões frágeis de tungstênio na poça de fusão (AWS VOL 2, 1991; QUITES, 2002).

A principal vantagem do processo TIG é que as soldas de qualidade elevada podem ser realizadas em quase todos os metais e ligas soldáveis, excetuam-se as ligas de ponto de fusão muito baixo. Uma outra vantagem é que o metal aporte pode ser adicionado à poça de fusão independentemente da corrente do arco, por se tratar de um processo com eletrodo não consumível (AWS VOL 2, 1991).

3.9.2 Processo de soldagem MIG/MAG

O processo de soldagem MIG/MAG utiliza o arco elétrico como fonte de calor para promover a união entre um eletrodo consumível e a peça. Neste um gás ou mistura de gases, que podem ser inertes ou ativos, são responsáveis pela proteção do arco e da região da solda (MACHADO, 1996).

Na Figura 22 tem-se um desenho esquemático do processo MIG/MAG, onde é possível verificar os equipamentos básicos necessários para a realização da soldagem. Nela temos uma fonte de energia, um sistema de alimentação de arame eletrodo, um sistema de fornecimento de gás e um sistema de refrigeração da tocha (AWS VOL1, 1991).

A soldagem realizada pelo processo MIG/MAG pode ser semi-automática ou automática, podendo ser empregada em materiais ferrosos e não ferrosos com uma ampla faixa de espessura. O diâmetro dos eletrodos usados variam entre 0,8 e 2,4 mm. O processo MAG é utilizado apenas na soldagem de materiais ferrosos, tendo

como gases de proteção o CO_2 ou misturas ricas neste gás, enquanto a soldagem MIG pode ser usada tanto na soldagem de ferrosos quanto de não ferrosos, como alumínio, cobre, magnésio, níquel e suas ligas (MARQUES *et al*, 2005).

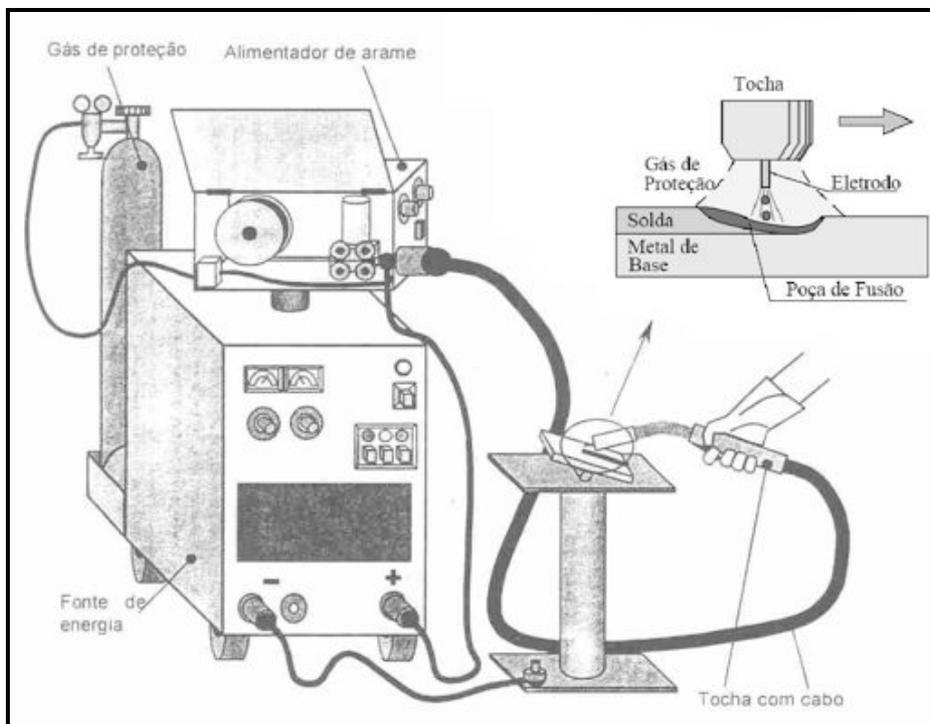


Figura 22. Esquema do processo MIG/MAG (Adaptado de Miranda, 2002).

Dentre as vantagens do processo MIG/MAG tem-se (AWS VOL1, 1991):

- soldagem de todos os metais e ligas comerciais;
- alimentação contínua do eletrodo;
- soldagem em todas as posições;
- elevadas taxas de deposição;
- elevadas velocidades de soldagem;
- obtenção de cordões extensos sem muitas interrupções;
- como não existe escória, mínima limpeza pós-soldagem é exigida;
- permite automatização industrial, possibilitando a utilização de robôs.

Contudo, este processo, apresenta como desvantagens a sua maior sensibilidade à variação dos parâmetros elétricos de operação do arco de soldagem, que influencia diretamente na qualidade do cordão de solda depositado, além da necessidade de um ajuste rigoroso de parâmetros para se obter um determinado conjunto de características para o cordão de solda (MODENESI E AVELAR, 1997).

Dentre os gases de proteção para a soldagem MIG/MAG, os mais utilizados são argônio (Ar), hélio (He), dióxido de carbono (CO₂) e o oxigênio (O₂). É também comumente utilizada a mistura desses gases. A escolha dos gases dependerá da aplicação (MACHADO, 1996).

O argônio, gás inerte, possui maior densidade que o ar, proporciona um arco estável e uma boa proteção da poça de fusão e sua baixa energia de ionização facilita a reignição do arco (AWS VOL1, 1991).

O hélio, assim como o argônio é inerte. Sua densidade é menor que a do ar. Sua alta energia de ionização dificulta a reabertura do arco. Confere à solda grande penetração e possui alto custo e por ser mais leve que o ar necessita de maior vazão, o que acarreta em maior consumo e custo (AWS VOL1, 1991).

O dióxido de carbono é um gás ativo e tem como características uma alta condutibilidade térmica e pequeno núcleo de condução do arco. É aplicado normalmente na soldagem de aço com baixo teor de carbono (NORRISH, 1992).

O oxigênio também é um gás ativo e é utilizado como componente na mistura de gases, sobretudo na soldagem de aços. Tem como características melhorar a estabilidade do arco e diminuir a tensão superficial da gota e da poça de fusão, deixando-a mais fluida, proporcionando a redução de respingos e uma transferência de metal da forma goticular (NORRISH, 1992).

A mistura entre gases visa obter características intermediárias das suas respectivas propriedades. A adição de gases ativos (CO₂ e/ou O₂) aos gases inertes como o argônio tem como objetivo melhorar a estabilidade do arco. Estes elementos também contribuem para o aumento da penetração do cordão de solda (PESSOA, 2007).

4 MATERIAIS & MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Ligas de aço

Foram utilizadas ligas de aço com cinco diferentes percentuais em peso de cromo (9%, 11%, 13%, 15% e 17%) e três variações no teor de molibdênio (5%, 7% e 9%).

Inicialmente foram fabricados 13 (treze) lingotes de aproximadamente 5 kg com as combinações apresentadas na Tabela 11. Os teores de carbono presentes nestas ligas foram menores que 0,05%.

Tabela 11. Composição das ligas Fe-Cr-Mo fabricadas em lingotes de 5 kg (% em massa).

Lingote	Cr	Mo
A1	17	5
A2	17	7
B1	15	5
B2	15	7
C1	13	5
C2	13	7
C3	13	9
D1	11	5
D2	11	7
D3	11	9
E1	9	5
E2	9	7
E3	9	9

Esses lingotes passaram por uma análise química e ensaios para determinar a resistência a corrosão naftênica. A partir dos resultados obtidos foram escolhidas 5 ligas para a confecção de lingotes semi-industriais de 100 kg aproximadamente, os quais foram empregados para realização das atividades experimentais deste trabalho.

As ligas selecionadas foram A1, B1, E1, E2 e E3, cuja composição química está apresentada na Tabela 12. Estas ligas, após forjamento, passaram por um processo de laminação à quente, onde a temperatura de início de laminação foi de 1000 °C. Após a laminação as ligas foram solubilizadas para que, só após, fossem realizados os estudos propriamente dito, confeccionando corpos de prova adequados para cada estudo.

Tabela 12. Composição química (% em massa) das ligas Fe-Cr-Mo.

Liga	C	Mn	Si	Cr	Mo
A1	0,031	0,30	0,39	17,6	5,3
B1	0,031	0,30	0,38	15,6	5,3
E1	0,030	0,37	0,34	9,5	5,3
E2	0,031	0,38	0,37	9,5	7,3
E3	0,041	0,41	0,45	9,6	9,3

4.1.2 Consumíveis para a soldagem

Para a realização das soldagens com adição de material foram empregados arames com 1,2 mm de diâmetro cuja composição química e propriedades mecânicas são mostradas na Tabela 13 e na Tabela 14, respectivamente. A escolha deste eletrodo foi feita com base nos requisitos de excelente qualidade da junta soldada, nos teores de molibdênio e boas propriedades mecânicas. Uma vez que estes eletrodos têm um alto teor de molibdênio, espera-se evitar problemas com a perda de molibdênio do metal de base na realização das soldagens.

Tabela 13. Composição química dos eletrodos segundo fabricante (% em massa).

Eletrodos	C	Si	Mn	P _{máx}	S _{máx}	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	Fe
AWS ERNiCrMo-3 (Inconel 625)	<0,03	0,2	0,2	0,015	0,015	22,0	>60,0	9,0	3,5	< 0,20	< 1,0

Tabela 14. Propriedades Mecânicas dos eletrodos (temperatura 20 °C).

Eletrodos	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)	Tenacidade (J)	Dureza Vickers (HV)
AWS ERNiCrMo-3 (Inconel 625)	430	670	42	150	220

4.1.3 Equipamentos empregados para o tratamento térmico e a caracterização do material de base e das regiões da solda

Para realização dos tratamentos térmicos foi utilizado um forno industrial tipo mufla.

Os equipamentos utilizados para a realização da preparação das amostras para as análises microestruturais são listados a seguir.

- Serra de fita.
- Lixadeira e politriz.
- Máquina para embutimento.
- Lixas, panos de polimento e pastas de diamante.
- Reagentes e vidrarias em geral.

Os equipamentos e dispositivos utilizados para a caracterização das amostras estão listados.

- Microscópio ótico com sistema de aquisição (MO).
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV).
- Dispositivo de energia dispersiva de raios-X (EDX).
- Dispositivo de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD).
- Microdurômetro de bancada.
- Máquina universal para ensaios de tração.
- Máquina de ensaio de impacto.

4.1.4 Equipamentos empregados durante as soldagens

Na realização das soldagens empregaram-se os seguintes equipamentos:

- Fonte eletrônica multiprocesso para soldagem TIG com corrente máxima de 450 A.
- Fonte eletrônica multiprocesso para soldagem MIG/MAG com corrente máxima de 550 A.

- Sistema de aquisição de dados dos sinais de tensão e corrente operando em frequência de 9600 Hz (Figura 23).
- Equipamento de deslocamento automático Tartilope V1 para a soldagem TIG.
- Robô industrial para deslocamento automático da tocha de soldagem com incerteza de $\pm 0,1$ mm no posicionamento (Figura 23).



Figura 23. Equipamento utilizado para realização de soldagem automática.

4.2 Metodologia

As diversas etapas deste trabalho serão descritas a seguir.

4.2.1 Ensaio Preliminar de Corrosão Naftênica

Com o intuito de selecionar 5 (cinco) ligas mais interessantes para os estudos propriamente ditos deste trabalho, corpos de prova das ligas apresentadas na Tabela 11 foram submetidos a testes de corrosão naftênica no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello - CENPES/Petrobras.

Os ensaios de corrosão naftênica foram realizados em autoclave (pressão de 30 psi) na presença de petróleo no estado líquido com alto IAT (índice de acidez total igual a 3,6) e velocidade de 1500 rpm.

Os corpos de prova foram usinados com acabamento de lixa 600 e jateados com jato de areia. As ligas ensaiadas foram:

- Ligas experimentais A1, C3, D3, E1 e E3 (Tabela 11).
- Aço ABNT 1020 e o aço 9Cr-1Mo.
- Aço inoxidável autêntico AISI 316.

O aço ABNT 1020 foi utilizado como referência nos ensaios de corrosão por ser um aço de menor resistência a corrosão. Já os aços 9Cr-1Mo, e AISI 316 são aços empregados na indústria do setor Petróleo e Gás Natural.

Foi realizada inspeção visual com aumento de 6 (seis) vezes em cada corpo de prova para certificação de ausência das imperfeições, afim de evitar resultados duvidosos após a realização dos ensaios de corrosão naftênica.

Em seguida, foram realizadas medição de área total e pesagem em balança de precisão (0,1 mg). Foi utilizado um peso de referência de aço inoxidável AISI 316 durante as pesagens, de modo a minimizar eventuais erros durante este procedimento.

Para finalizar, os corpos de prova foram desengordurados com acetona, secos ao ar e devidamente guardados em dessecador até o momento dos testes.

Os ensaios de corrosão naftênica foram realizados no CENPES/Petrobras, e após a realização dos mesmos os corpos de prova foram encaminhados ao laboratório de corrosão da COPPE/UFRJ para a determinação das taxas de corrosão uniforme.

As taxas de corrosão uniforme foram determinadas segundo a norma ASTM G1, com ciclos de imersão de 30s, utilizando-se solução de Clark para o aço carbono e 9Cr, e solução de ácido nítrico a 60 °C para o aço AISI 316.

4.2.2 Estudo termodinâmico do sistema Fe-Cr-Mo

O projeto de ligas de engenharia é um processo oneroso e que demanda bastante tempo, assim qualquer tentativa na intenção de minimizar este tempo como o uso de um software para simular as ligas a serem desenvolvidas e antever problemas é de muito interesse, pois pode resultar na economia de tempo e recursos.

Utilizando um programa termodinâmico, THERMOCALC (banco de dados TCFE6), foram levantados diagramas de fase com base nos teores das ligas apresentadas na Tabela 12, que apresentam teores de cromo entre 9% e 17% e molibdênio de 5% a 9%, identificando as fases e os tratamentos térmicos para obter

as melhores combinações de cromo e molibdênio que possam favorecer a sua soldagem. Através destes diagramas pretende-se analisar a influência do elemento molibdênio no sistema Fe-Cr e, assim, tentar determinar as possíveis limitações da utilização de uma determinada composição de liga.

4.2.3 Solubilização das ligas Fe-Cr-Mo

Levantados os diagramas da liga Fe-Cr-Mo, foram selecionadas as melhores condições para a realização dos tratamentos de solubilização para cada uma das ligas (Tabela 12) em função dos diferentes teores de cromo e molibdênio presentes nas ligas. Os tratamentos de solubilização foram realizados para eliminar as possíveis fases precipitadas presentes nas ligas após a laminação a quente.

O tratamento de solubilização consistiu no aquecimento, em forno, das ligas em uma determinada temperatura onde só exista a fase ferrítica, mantida nesta temperatura por um período de 15 minutos seguido de resfriamento rápido em água até a temperatura ambiente.

4.2.4 Caracterização microestrutural das ligas solubilizadas

Amostras das ligas solubilizadas foram retiradas para a caracterização através de exames metalográficos, por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios-X (EDX) e difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) a fim de verificar se o tratamento de solubilização foi capaz de promover a obtenção de uma microestrutura completamente ferrítica para as ligas estudadas.

Para a realização das análises microestruturais, as amostras foram atacadas com reagente Vilella (1g de ácido pícrico, 100 ml de álcool etílico e 5 ml de ácido clorídrico) (VOORT *et al.*, 1992).

4.2.5 Caracterização das propriedades mecânicas

A realização dos ensaios mecânicos visou determinar as propriedades mecânicas das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 (apresentadas na Tabela 12) através da realização de ensaios de dureza, tração e impacto.

As medições de dureza, baseadas na norma ASTM E384-89, foram feitas nas amostras em que foram realizadas as análises microestruturais.

Corpos de prova de seção quadrada foram usinados na direção de laminação para a realização de ensaios de tração a temperatura ambiente de acordo com a norma NBR 6152 e ASTM E 8 – 03, conforme está apresentado na Figura 24.

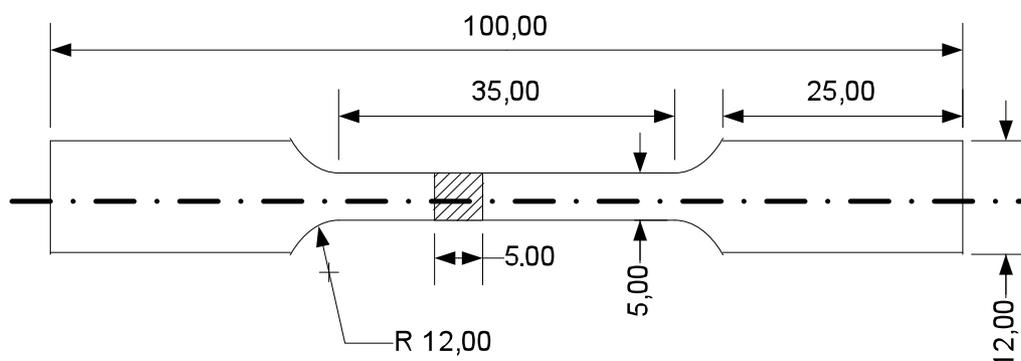


Figura 24. Desenho esquemático dos corpos de prova para os ensaios de tração.

Foram confeccionados corpos de prova a partir das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, usinados na direção de laminação (Figura 25), para a realização dos ensaios de impacto Charpy-V reduzido, a temperatura ambiente, com dimensão de 5 mm x 10 mm x 55 mm, de acordo com a norma NBR 6157 e ASTM E 23 – 96.

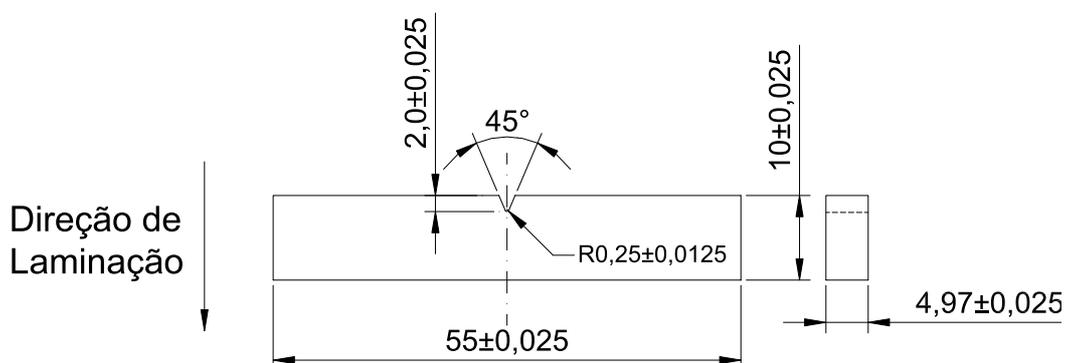


Figura 25. Desenho esquemático dos corpos de prova para os ensaios de impacto.

4.2.6 Soldagem autógena

Esta etapa contempla a execução de soldagens autógena pelo processo TIG, visando verificar os possíveis efeitos da energia na microestrutura das regiões da solda destas ligas experimentais sem a adição de material (Tabela 12).

As soldagens, na posição plana com simples deposição, foram realizadas com eletrodo de tungstênio toriado (não consumível) de 2,4 mm de diâmetro em corrente contínua eletrodo negativo (CCEN), utilizando argônio (Ar) como gás de proteção (vazão de gás de 20 l/min), sobre chapas com dimensões de 10,00 mm x 40,00 mm x 80,00 mm (Figura 26).

Na realização dos cordões de solda foram empregados três diferentes níveis de energia (E_s), variando o nível de corrente (I) e a velocidade de soldagem (V), conforme pode ser verificado na Tabela 15. Procurou-se manter a tensão (U) em torno de 17 V mantendo a distância ponta do eletrodo peça (DPEP) em 4 mm.

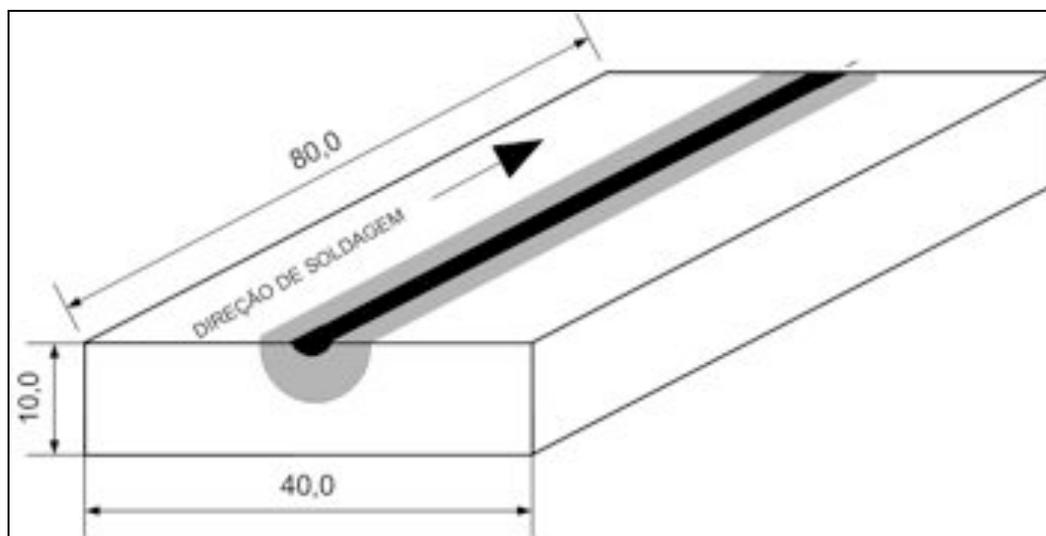


Figura 26. Geometria da junta soldada sem adição de material.

O estudo da soldagem variando os níveis de I e da V está associado ao fato de que estas variáveis tem uma relação direta com a quantidade do calor transferido a peça e, conseqüentemente, na energia, influenciando de forma significativa a geometria do cordão de solda.

Na Tabela 15 são apresentadas as combinações de V e I para a obtenção dos níveis de energia desejados, onde é possível observar que num primeiro grupo de experimentos foi escolhido um valor intermediário de I e variou-se a V (técnica de energia tipo V) e num segundo grupo de experimentos a I foi variada (técnica de energia tipo I, TE tipo I), mantendo-se a V constante em um valor intermediário.

Tabela 15. Relação entre os níveis de corrente, tensão e a velocidade de soldagem.

Condição	V (cm/min)	I (A)	E_s (kJ/cm)	Técnica de Energia (TE)
T1	34	200	6,0	V
T2	25,4		8,0	V
T3	20,4		10,0	V
T4	25,4	150	6,0	I
T2		200	8,0	I
T5		250	10,0	I

4.2.7 Caracterização das regiões da solda

Após a realização das soldagens autógenas foram retiradas amostras dos corpos de prova soldados para a caracterização da seção transversal das regiões da solda e do metal de base através de exames metalográficos, por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), e realização de ensaios de dureza.

As amostras também passaram por análises por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) e difração de raios-X (XRD) para caracterizar a presença de possíveis fases precipitadas.

A microestrutura das amostras foram reveladas com o uso do reagente Vilella (1g de ácido pícrico, 100 ml de álcool etílico e 5 ml de ácido clorídrico) (Voort *et al.*, 1992).

4.2.8 Soldagem com adição de material

Foram realizadas soldagens automáticas utilizando o processo MIG (Figura 23), visando comparar o efeito da variação dos parâmetros de soldagem com as características operacionais e metalúrgicas das ligas Fe-Cr-Mo considerando o efeito metalúrgico.

Na Tabela 16 são apresentados os valores dos parâmetros de velocidade de soldagem (V), corrente (I), energia (Es) empregados nas soldagens pelo processo MIG na deposição dos cordões de raiz e de enchimento das juntas das ligas A1, B1, E1, E2 e E3.

Para as realizações das soldagens a velocidade de alimentação (Valim) foi de 7,5 m/min, a tensão (U) de 30 V, vazão de gás argônio (Vg) de 20 l/min e distância bico de contato peça (DBCP) de 20 mm.

A quantidade de cordões depositados em cada junta soldada variou dependendo dos parâmetros empregados (Figura 27). Inicialmente foi feita a deposição do cordão da raiz da junta, seguido dos cordões de preenchimento da mesma, todas realizadas com parâmetros apresentados na Tabela 16. Após o enchimento da junta o corpo de prova soldado foi virado, sendo realizada a deposição do cordão de solda no lado oposto a raiz da junta, conforme parâmetros apresentados na Tabela 17.

Uma vez definidos os parâmetros de soldagem, foram confeccionados corpos de prova a partir das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, com base nas normas AWS B2.1:2005 e ASME IX: 2004, em forma de barras chatas com espessura de 12 mm, largura 70

mm, comprimento de 250 mm e chanfro meio V. A geometria dos corpos de prova está mostrada na Figura 28.

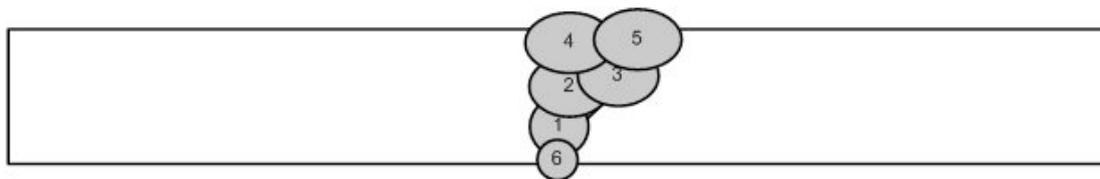


Figura 27. Desenho esquemático ilustrando a deposição dos cordões.

Tabela 16. Relação entre os níveis de corrente e velocidade de soldagem em uma mesma energia para os cordões de enchimento das juntas.

Condição	V (cm/min)	I (A)	Es (kJ/cm)	Técnica de Energia (TE)
M1	38	210	9,9	V
M2	25		15,1	V
M3	19		19,9	V
M4	25	140	10,1	I
M2		210	15,1	I
M5		280	20,2	I

Tabela 17. Parâmetros de soldagem empregados nos cordões depositados na raiz da juntas.

Condição	V (cm/min)	I (A)	E (kJ/cm)
R	60	210	6,30

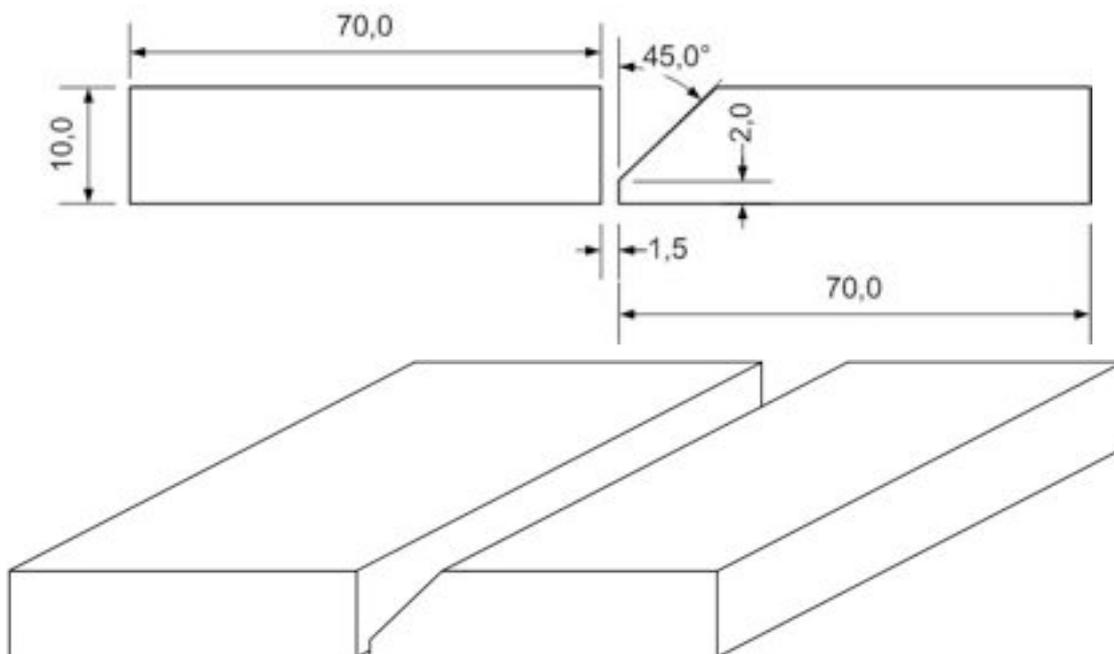


Figura 28. Geometria da junta a ser soldada com adição de material.

As soldagens das juntas tipo semi-V foram realizadas utilizando corrente contínua, eletrodo positivo (CCEP) e argônio como gás de proteção. Como material de adição foram empregados arames de inonel 625 (Tabela 13).

4.2.9 Caracterização metalúrgica

Após a realização das soldagens foram retiradas amostras da seção transversal dos corpos de prova para a caracterização da microestrutura da ZAC e do metal de base das ligas A1, B1, E1, E2 e E3.

A caracterização da ZAC e do metal de base foi feita através de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de energia dispersiva de raios-X (EDX) a fim de verificar os efeitos da deposição do cordão de solda nas ligas estudadas.

Para a realização das análises microestruturais, as amostras foram atacadas com reagente Vilella.

Após a caracterização microestrutural da ZAC e do metal de base foram realizadas medições de microdureza a partir do metal de solda até o metal de base para levantar o perfil de microdureza da ZAC e do metal de base das ligas estudadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As ligas experimentais estudadas neste trabalho são caracterizadas por baixos teores de carbono, por teores intermediários de cromo e teor de molibdênio superior ao de ligas ferríticas comerciais, como pode ser observado na Tabela 12.

Espera-se para os teores de elementos presentes nas ligas estudadas, que as mesmas apresentem uma microestrutura ferrítica. Contudo, o aumento nos teores de cromo e molibdênio pode favorecer a formação de fases intermetálicas e ainda ao aumento do tamanho do grão destas ligas, o que pode prejudicar a sua soldabilidade, inviabilizando o emprego das mesmas no setor Petróleo e Gás Natural.

Inicialmente foram realizados estudos preliminares de corrosão (realizados no CENPES/Petrobras) para selecionar 5 (cinco) diferentes combinações de cromo e molibdênio para a realização do trabalho. Em seguida foram realizados estudos termodinâmicos para verificar os efeitos dos teores de cromo e molibdênio nas fases formadas através de diagrama de fase. Através dos diagramas foram determinadas as temperaturas para a realização dos tratamentos térmicos de solubilização.

As ligas, após solubilização, passaram por uma caracterização da sua microestrutura e das propriedades mecânicas (em duas diferentes temperaturas).

Em seguida foram realizados os estudos de soldagem sem e com adição de material, empregando 3 (três) níveis de energia de soldagem obtidas através da variação da corrente (técnica de energia tipo I) e da velocidade de soldagem (técnica de energia tipo V). As regiões da solda foram submetidas a caracterização microestrutural e do perfil de microdureza, sendo feito uma análise de variância do tamanho de grão (TG) e da microdureza da ZAC para verificar os efeitos da variação no teor de cromo e molibdênio, da energia de soldagem e do tipo de técnica empregados.

A seguir serão apresentados os resultados e discussões referentes as diversas etapas desenvolvidas no presente trabalho.

5.1 Ensaio Preliminares de Corrosão Naftênica.

Cinco diferentes composições das ligas Fe-Cr-Mo, apresentadas na Tabela 18, foram selecionadas para a realização dos ensaios preliminares de corrosão naftênica.

Também foram submetidos aos ensaios preliminares o aço inoxidável austenítico AISI 316, o aço 9Cr-1Mo e o aço ABNT 1020.

Tabela 18. Composição química dos lingotes ensaiados.

Liga	C	S	Cr	Mo
A1	0,025	0,018	16,9	5,1
C3	0,032	0,016	13,2	9,0
D3	0,039	0,019	11,1	9,2
E3	0,032	0,018	9,1	8,9
E1	0,033	0,046	9,2	4,9

Na Tabela 19 e Figura 29 são apresentados os resultados dos ensaios de corrosão naftênica realizados na fase líquida.

A Figura 29 apresenta o gráfico de coluna para a taxa de corrosão naftênica das amostras testadas no ensaio na fase líquida, os resultados foram normalizados considerando 1 a perda de massa no aço carbono. O comportamento das ligas Fe-Cr-Mo se mostrou bastante interessante nos ensaios na fase líquida.

Os resultados obtidos para as ligas com 9% de cromo mostraram que o aumento do percentual de molibdênio de 1% para 5% resultou na redução da taxa de corrosão. Este comportamento era esperado uma vez que a adição de molibdênio melhora a resistência a corrosão de ligas de aço. Contudo este mesmo comportamento não foi verificado para a liga com 9%Cr-9%Mo, onde a mesma apresentou uma taxa de corrosão semelhante ao da liga com 9%Cr-5%Mo

O teor de cromo exerce influência na resistência a corrosão naftênica. A adição de cromo tanto na liga com 5% de molibdênio quanto na liga com 9%, implicou na queda da taxa de corrosão.

O aumento do teor de molibdênio de 5% para 9% em ligas com 13% e 9% de cromo não parece exercer uma marcante influência nas taxas de corrosão por ação da corrosão naftênica conforme pode ser observado (Tabela 19 e Figura 29).

Os resultados obtidos indicaram que o aumento do teor de molibdênio para valores superiores a 5% em peso, além de acarretarem uma série de dificuldades metalúrgicas, não se mostrou eficiente na melhoria da resistência à corrosão naftênica. Contudo um percentual de 5% de molibdênio em ligas com 9% de cromo resultou em melhorias na taxa de corrosão.

Tabela 19. Taxa de corrosão (T.C.) das ligas ensaiadas.

Liga	T.C. (mm/ano)
ABNT 1020	0,9944
9Cr1Mo	0,5224
9Cr5Mo	0,3939
9Cr9Mo	0,3961
11Cr9Mo	0,3488
13Cr9Mo	0,2925
17Cr5Mo	0,2068
AISI 316	0,0842

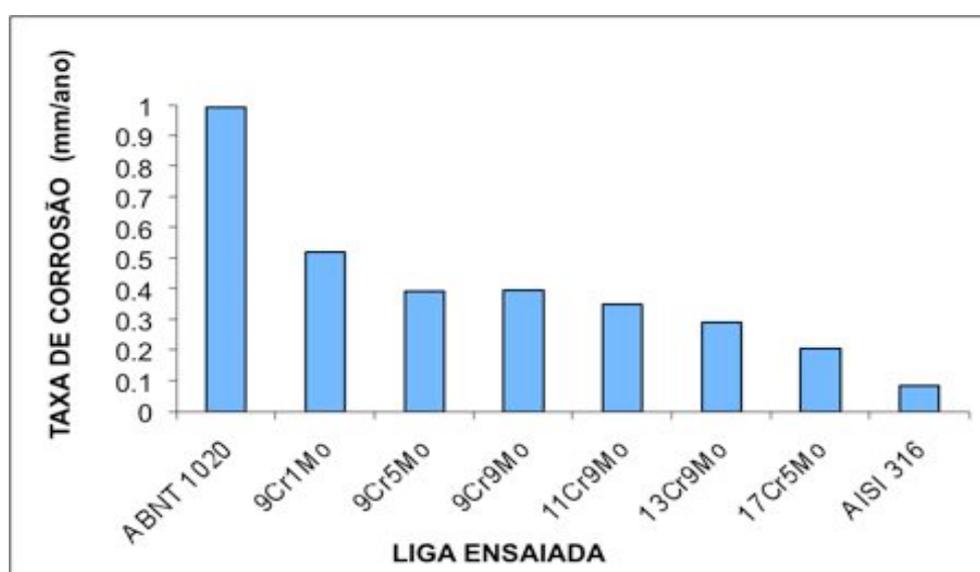


Figura 29. Taxa de corrosão naftênica na fase líquida comparativa com o aço carbono.

5.2 Estudo Termodinâmico do Sistema Fe-Cr-Mo

Os diagramas de equilíbrio de fase das ligas Fe-Cr, para diferentes valores de molibdênio, obtidos através do programa THERMOCALC são apresentados da Figura 30 a Figura 35.

Na Figura 30 tem-se o diagrama de equilíbrio sem a adição de molibdênio, onde se pode observar, dependendo dos teores de cromo e da temperatura, a presença do campo austenítico, a possibilidade da formação da fase sigma (σ) e, ainda, a estrutura ferrítica (ferro- α) característica destes materiais. Para teores de cromo maiores que 13,5%, não há mais a possibilidade de formação da austenita.

De acordo com Chiaverini (1988), a solubilidade do cromo na austenita (ferro- γ), estrutura cúbica de face centrada (CFC), é de 12,8%, mostrando que o valor obtido no diagrama da Figura 30 , de 13,5% em cromo, está coerente.

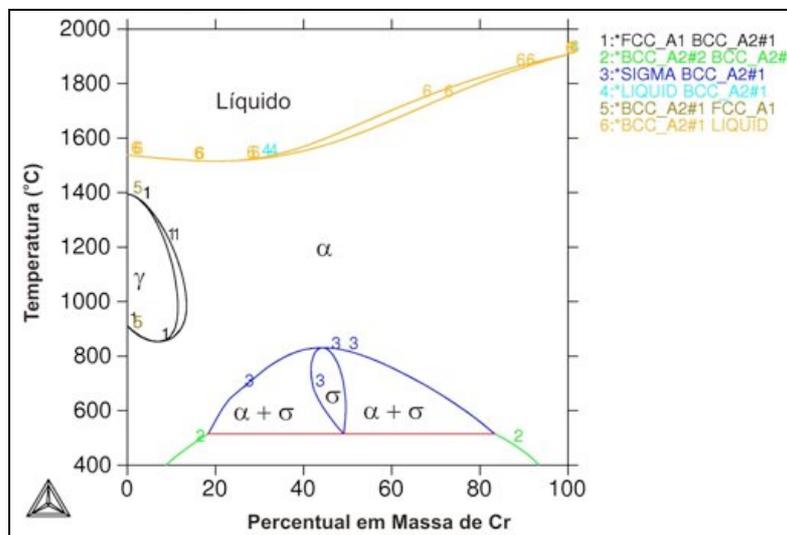


Figura 30. Diagrama Fe-Cr.

Ao adicionar molibdênio nestas ligas o diagrama Fe-Cr é alterado, como está mostrado da Figura 31 a Figura 35, reduzindo e até suprimindo a região da austenita (Ferro- γ). Este comportamento já era esperado uma vez que o molibdênio é um elemento ferritizante (LAFFLER, 1999; EDSTRÖM E LJUNDBERG, 1964). A existência do campo austenítico, de acordo com os diagramas, é totalmente eliminado para teores de molibdênio superiores a 2,4% (Figura 31 e Figura 32).

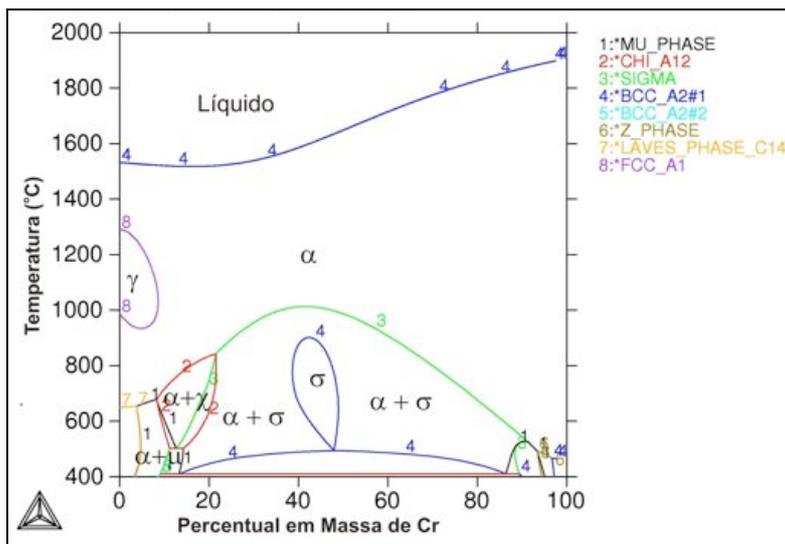


Figura 31. Diagrama Fe-Cr com 2,4% de molibdênio.

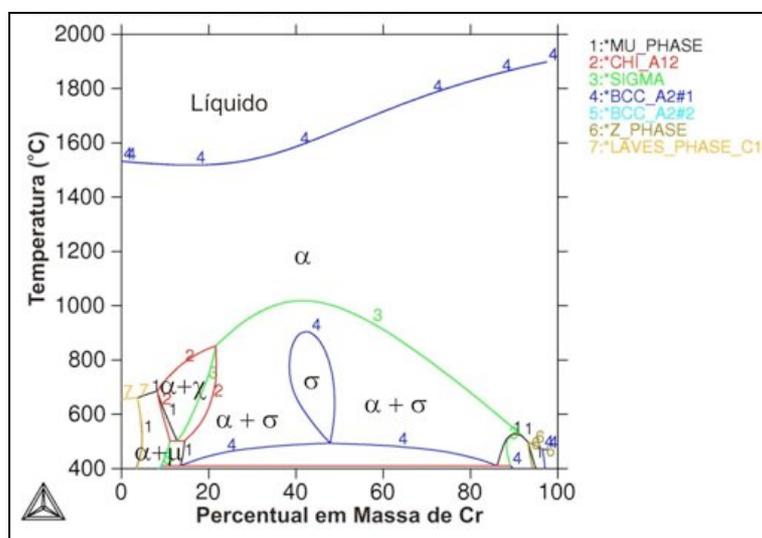


Figura 32. Diagrama Fe-Cr com 2,5% de molibdênio.

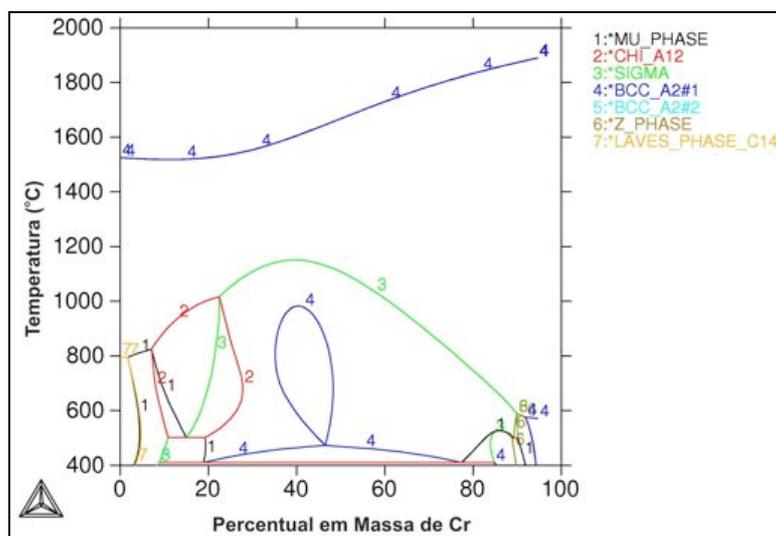


Figura 33. Diagrama Fe-Cr com 5,3% de molibdênio.

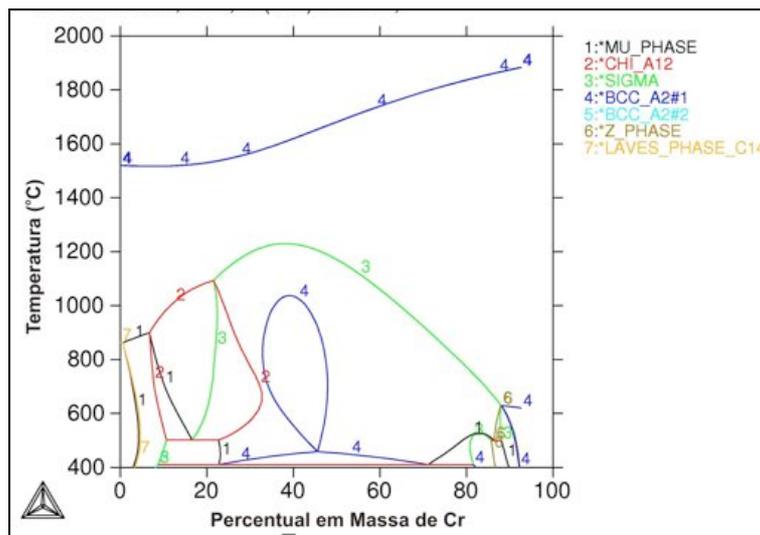


Figura 34. Diagrama Fe-Cr com 7,3% de molibdênio.

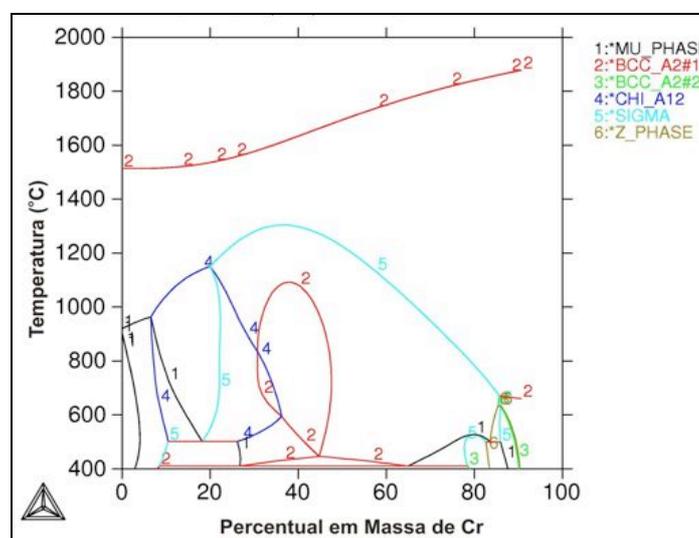


Figura 35. Diagrama Fe-Cr com 9,3% de molibdênio.

O efeito do aumento do teor de molibdênio no campo da austenita (Ferro- γ) para as ligas Fe-Cr é mostrado na Tabela 20 e na Figura 36. Os valores apresentados foram obtidos a partir dos diagramas de fase gerados no THERMOCALC (Figura 30 a Figura 35).

O aumento do teor de molibdênio causa a redução no campo da austenita (Ferro- γ), causa também o aumento do limite inferior da austenita (Ferro- γ) e a diminuição do limite superior e da solubilidade do cromo na austenita (Ferro- γ) até um percentual de 2,4 % de molibdênio (Tabela 20), quando o campo austenítico não existe mais.

Apesar do aumento do teor de molibdênio reduzir o campo austenítico, chegando a tornar a liga totalmente ferrítica para teores de molibdênio superiores a

2,4%, ele favorece a formação de novas fases do tipo chi (χ), mu (μ) e sigma (σ), aumentando a fração destas fases com o aumento do teor de molibdênio (Figura 37a).

Estas fases são altamente prejudiciais uma vez que a precipitação das mesmas é acompanhada por um aumento de dureza e intensa perda de ductilidade, tenacidade e resistência a corrosão, especialmente quando estas são medidas à temperatura ambiente (BRANDI, 1992; PECKNER E BERNSTEIN, 1977; RAYNOR E RIVLIN, 1985; SEDRICKS, 1996; VOORT *et al.*, 1992).

Na Figura 37b é possível observar, abaixo de 410 °C, a formação da fase α' , mas ao contrário do observado para a precipitação das fases intermetálicas citadas anteriormente e para a fase austenítica, o aumento do teor de molibdênio aparentemente não influencia a faixa de existência desta fase. A fase α' é rica em cromo e resulta no endurecimento e fragilização do aço (FISHER *et al.*, 1953).

Tabela 20. Efeito do teor de molibdênio na solubilidade do cromo na austenita (Ferro- γ).

Massa de Mo (%)	Limite inferior da fase austenítica (° C)	Limite superior da fase austenítica (° C)	Solubilidade do Cr na fase austenítica (%)
0	853	1394	13,5
1	880	1356	11,5
2	916	1311	9,5
2,4	934	1290	8,6
2,5	- ⁽¹⁾	-	-
5,3	-	-	-
7,3	-	-	-
9,3	-	-	-

⁽¹⁾ – não formação do campo austenítico.

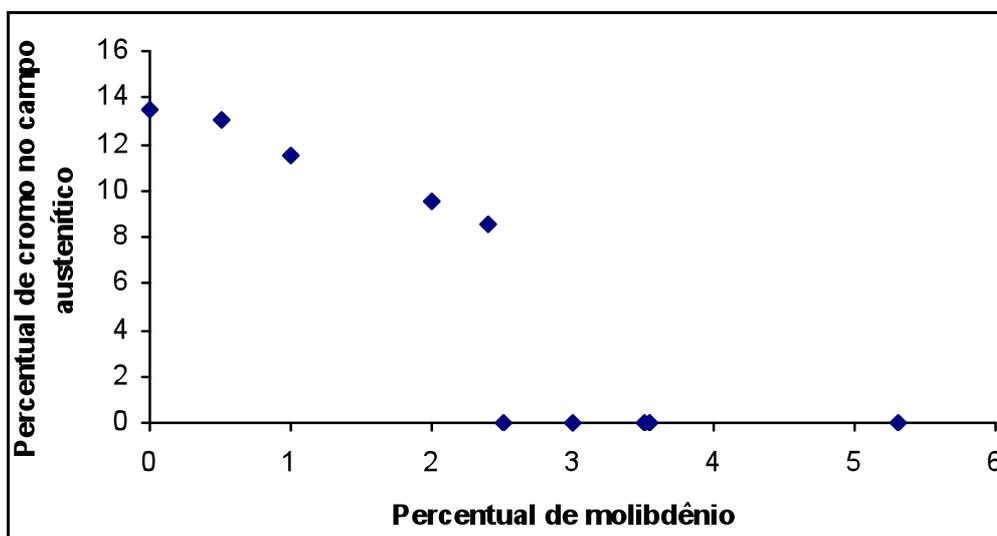


Figura 36. Redução do percentual de cromo no campo de existência da austenita (Ferro- γ) com o aumento do teor de molibdênio.

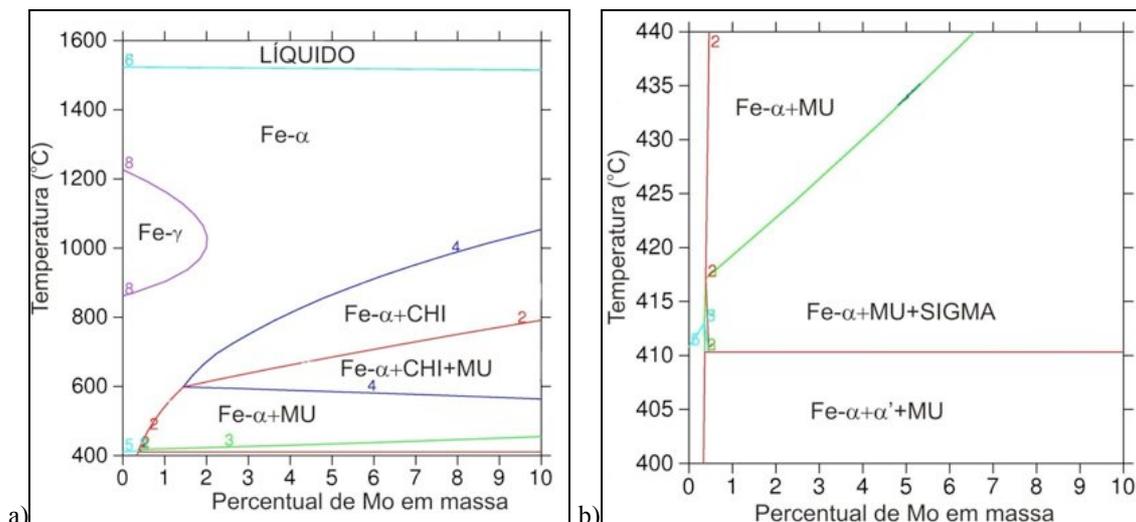


Figura 37. a) Diagrama de fases com variação do teor de molibdênio, considerando 9,5% de cromo. b) Aumento no diagrama de fases da Figura 37a, mostrando a presença da fase α' .

A fim de melhor caracterizar as possíveis fases presentes nas ligas A1, B1, E1, E2 e E3 foram levantados os diagramas de fases para os percentuais de cromo e molibdênio presentes nestas ligas.

Como está mostrado da Figura 38 a Figura 42, é possível verificar que as ligas estudadas, dependendo da condição que sejam submetidas, poderão apresentar a presença das fases chi (χ), mu (μ) e sigma (σ), além da fase ferrítica (ferro- α) característica destas ligas.

Analisando as ligas considerando um resfriamento a partir da temperatura de existência da fase líquida, tem-se o aparecimento da fase ferrítica. Continuando o resfriamento observa-se o aparecimento da fase chi (χ) junto com a fase ferrítica (ferro- α), sendo observado este comportamento para todas as ligas estudadas. A partir daí, é possível verificar um comportamento diferente, dependendo dos teores de cromo e molibdênio das ligas.

Para as ligas com maiores teores de cromo, A1 e B1, tem-se o aparecimento de uma estreita faixa de temperatura com a presença da fase ferrítica(α), chi (χ) e sigma (σ), como pode ser observado na Figura 38 e na Figura 39, logo abaixo se tem uma faixa de temperatura caracterizada pelo surgimento da fase ferrítica (α), mu (μ), e não a fase chi (χ), e sigma (σ).

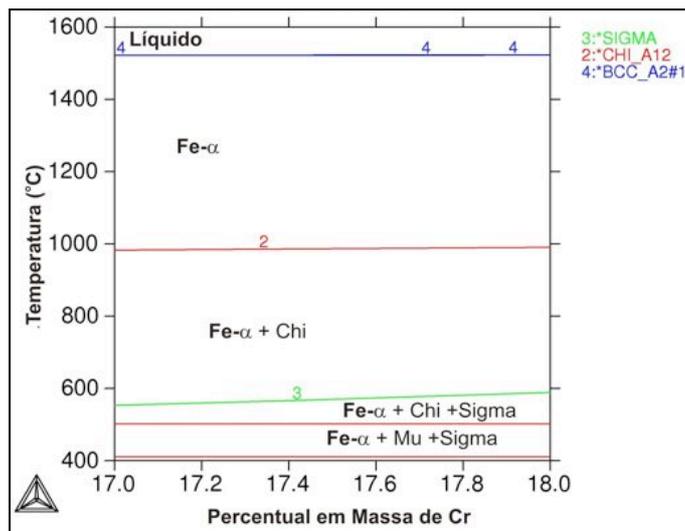


Figura 38. Diagrama de fase para liga A1 (17,6 Cr – 5,3 Mo).

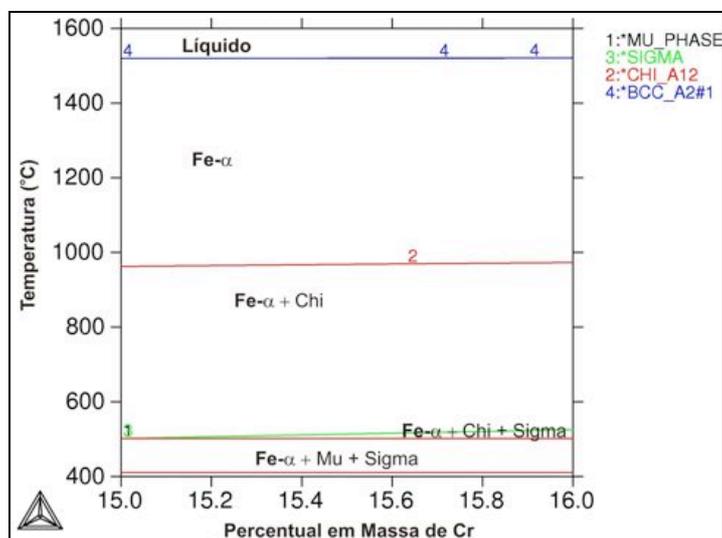


Figura 39. Diagrama de fase para liga B1 (15,6 Cr – 5,3 Mo).

Quando é analisado o comportamento dos diagramas das ligas E1, E2 e E3 (Figura 40 a Figura 42), verifica-se que a diminuição dos teores de cromo e o aumento dos teores de molibdênio favorecem a elevação da temperatura de surgimento da fase mu (μ), sendo observado o aparecimento de uma faixa de temperatura com a presença da fase ferrítica (α), chi (χ) e mu (μ), seguido de uma faixa de temperatura com a fase ferrítica (α) e mu (μ) e só depois é que se verifica a formação das fases ferrítica (α), mu (μ) e sigma (σ).

Pela análise dos diagramas da Figura 40 a Figura 42 verifica-se que o aumento do teor de molibdênio favorece a formação da fase mu (μ).

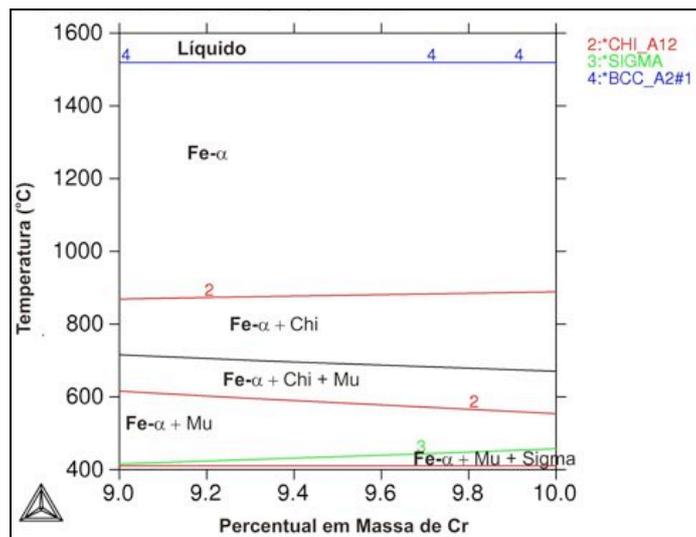


Figura 40. Diagrama de fase para liga E1 (9,5 Cr – 5,3 Mo).

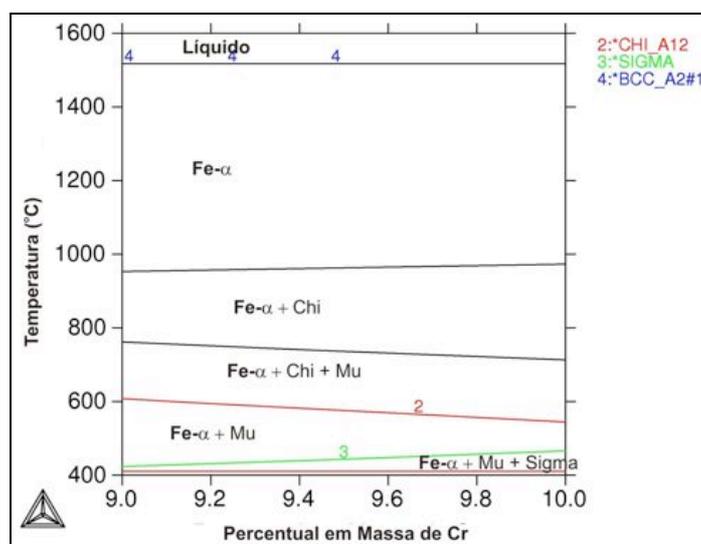


Figura 41. Diagrama de fase para liga E2 (9,5 Cr – 7,3 Mo).

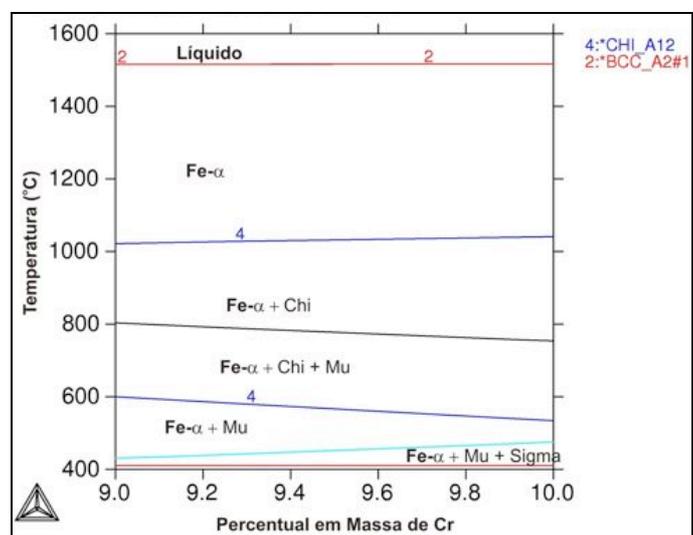


Figura 42. Diagrama de fase para liga E3 (9,6 Cr – 9,3 Mo).

A formação de fases intermetálicas, chi (χ), mu (μ) e sigma (σ), fragilizam os aços, devendo ser, na medida do possível, evitada. Tratamentos termomecânicos podem ser realizados para atingir-se uma condição de meta-estabilidade, visto que estas fases se formam por difusão e esta é função da temperatura e do tempo. Assim resfriamentos bruscos podem tornar a difusividade tão baixa que o estado de equilíbrio nunca, ou quase nunca seja atingido, conseguido através da realização de um tratamento de solubilização.

A determinação das temperaturas de laminação a quente e de solubilização foram obtidas através dos diagramas com a fração em massa (BPW) das fases presentes em função da temperatura, apresentados da Figura 43 a Figura 47. As linhas verticais pontilhadas indicam a temperatura acima da qual só existe a fase ferrítica (ferro- α), além da fase líquida.

As temperaturas de solubilização das ligas estudadas são mostradas na Tabela 21. Tanto nesta tabela quanto nas figuras verifica-se que a liga com maior teor de cromo e menor teor de molibdênio (A1) apresenta uma temperatura de solubilização em torno de 990 °C enquanto a liga com menor teor de cromo e maior teor de molibdênio possui maior temperatura de solubilização (1040 °C). Por meio da Tabela 21 e da Figura 48 pode-se verificar que o molibdênio possui um efeito mais significativo na temperatura de solubilização do que o cromo. Pode-se constatar que o aumento dos teores de cromo e molibdênio aumentam a temperatura de solubilização da liga.

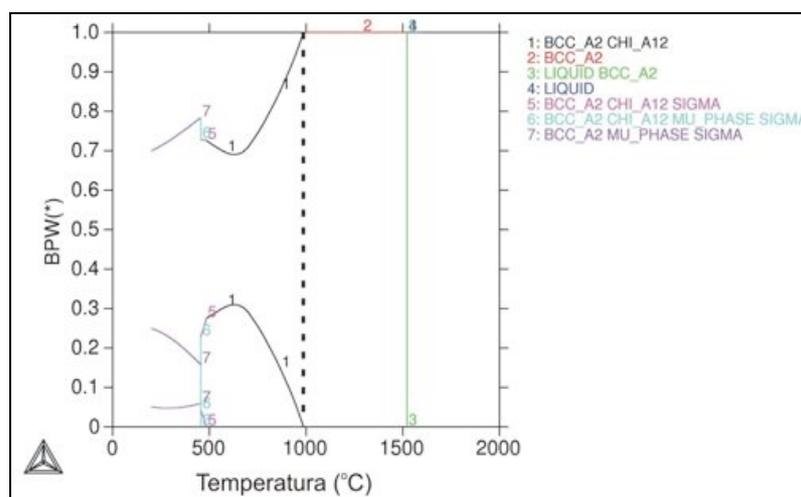


Figura 43. Diagrama da liga A1 (17,6 Cr - 5,3 Mo) com a fração de massa das fases presentes em função da temperatura.

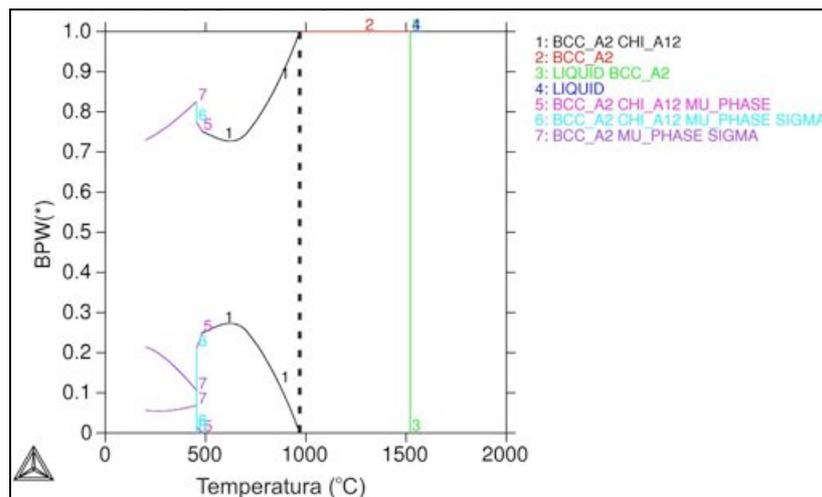


Figura 44. Diagrama da liga B1 (15,6 Cr - 5,3 Mo) com a fração de massa das fases presentes em função da temperatura.

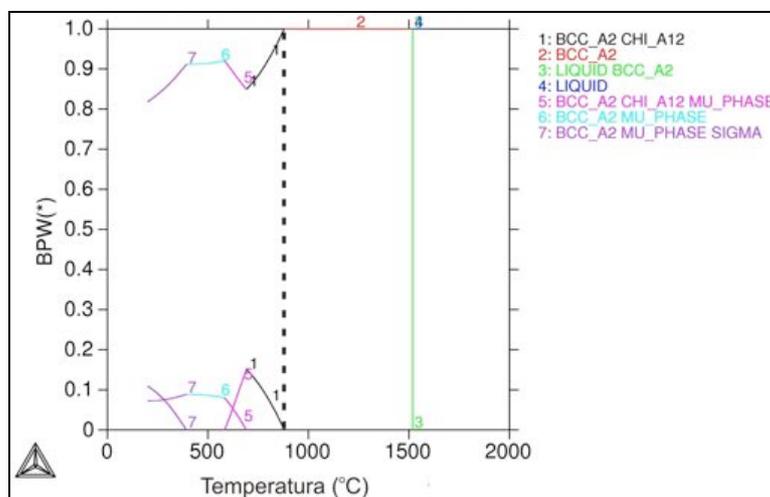


Figura 45. Diagrama da liga E1 (9,5 Cr - 5,3 Mo) com a fração de massa das fases presentes em função da temperatura.

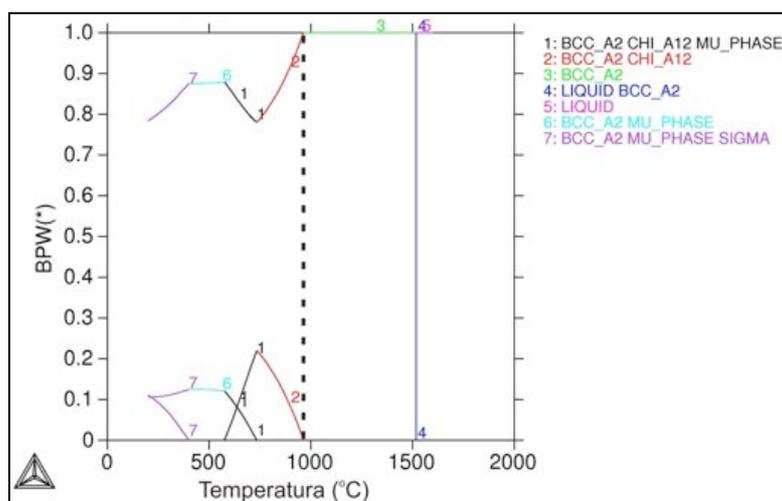


Figura 46. Diagrama da liga E2 (9,5 Cr - 7,3 Mo) com a fração de massa das fases presentes em função da temperatura.

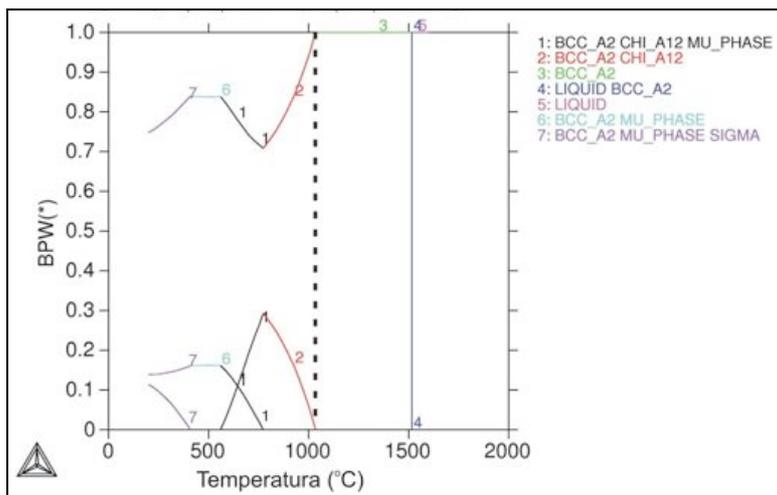


Figura 47. Diagrama da liga E3 (9,6 Cr - 9,3 Mo) com a fração de massa das fases presentes em função da temperatura.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 21 foram escolhidas as temperaturas para a realização dos tratamentos térmicos, onde se optou por uma temperatura com 50 °C superior a apresentada na Tabela 21 para evitar a possível formação de fases indesejáveis.

Tabela 21. Temperatura de solubilização (°C) das ligas Fe-Cr-Mo.

Liga	Cr	Mo	T _{sol} ⁽¹⁾
A1	17,6	5,3	990
B1	15,6	5,3	970
E1	9,5	5,3	880
E2	9,5	7,3	970
E3	9,6	9,3	1040

⁽¹⁾T_{sol} – Temperatura de solubilização.

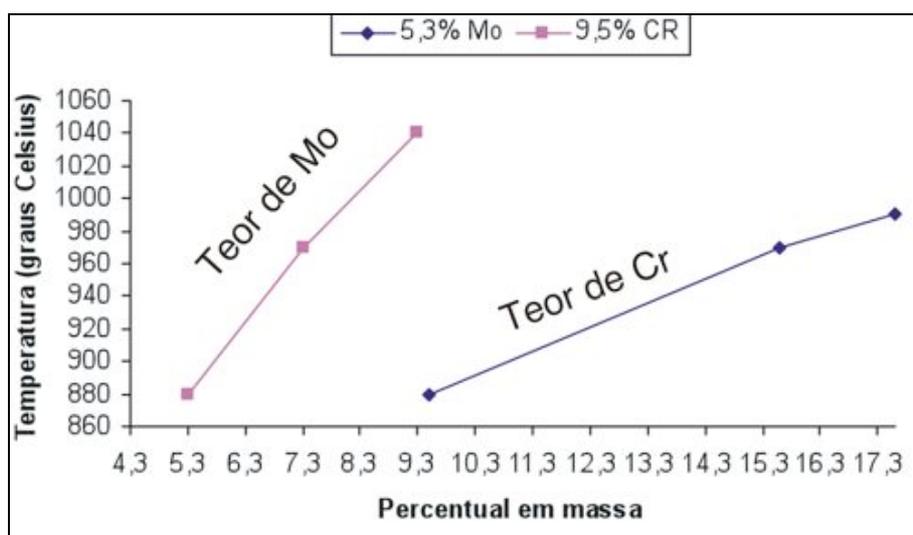


Figura 48. Efeito dos teores de cromo e molibdênio na temperatura de solubilização das ligas Fe-Cr-Mo.

5.3 Caracterização microestrutural das ligas solubilizadas

Na Figura 49 são apresentadas algumas micrografias da seção transversal das chapas correspondentes as ligas A1, B1, E1, E2 e E3, após a realização dos tratamentos de solubilização.

Como pode ser verificado na Figura 49, têm-se uma microestrutura característica destas ligas, do tipo ferrítica (ferro- α) e, ainda, a presença de alguns pequenos precipitados, possivelmente formados devido a composição química das ligas estudadas. O aumento nos teores de cromo e molibdênio nestas ligas e, ainda, a presença de carbono podem favorecer a formação de fases como carbonetos, por exemplo (COSTA E SILVA E MEI, 2006).

A microestrutura obtida após as solubilizações confirma os resultados dos diagramas de fases, indicando que para os teores de cromo e molibdênio presentes as ligas estudadas deveriam apresentar uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e ainda a possibilidade de fases precipitadas. Dentre as fases precipitadas que poderiam ter sido formadas têm-se as fases sigma (σ), chi (χ) e mu (μ), contudo, como foi observado na Figura 49 e na Tabela 22 (percentuais de fases obtidos através da técnica de difração de elétrons retoespalhados, EBSD) após a solubilização nenhum indício da formação destas fases foi verificado, indicando a importância do programa no auxílio da previsão e prevenção destas fases.

Tabela 22. Percentual das fases identificadas através de EBSD das ligas solubilizadas.

Liga	Percentual das Fases	
	Ferro- α	Não identificada
A1 (17Cr5Mo)	99,9	0,1
B1 (15Cr5Mo)	99,6	0,4
E1 (9Cr5Mo)	99,9	0,1
E2 (9Cr7Mo)	99,8	0,2
E3 (9Cr9Mo)	99,9	0,1

A medição do tamanho de grão das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, feita através do método ASTM e através de um programa empregado na técnica de difração de elétrons retoespalhados (EBSD), indicou que ambas as ligas apresentam tamanho de grão grande na condição solubilizada, sendo os valores 1,2 (Liga A1), 1,6 (Liga B1), 1,0 (Liga E1), 1,0 (Liga E2) e 1,0 (Liga E3). Deve-se destacar que o aumento no tamanho de grão é um dos fatores responsáveis pelo aumento da temperatura de transição dúctil-frágil das ligas ferríticas (REDMOND, 1980; FOLKARD, 1988;

SEDRICKS, 1996). A adição de elementos com alumínio e titânio pode favorecer a grãos menores em ligas ferríticas (VILLAFUERTE *et al.*, 1990).

Na Figura 50, tem-se as microscopias das ligas estudadas apresentadas com um aumento de 1000 X, onde é possível verificar os precipitados observados na Figura 49 com melhor nitidez. Estes precipitados estão distribuídos de forma dispersa ao longo da matriz dos grãos e em pequena quantidade. Pardal *et al.* (2008) estudando a influência do tamanho de grão na precipitação de fases deletérias em um aço inoxidável superduplex verificou que o aumento do tamanho de grão reduziu a cinética de decomposição da ferrita em fases deletérias, o que pode ter favorecido a pequena quantidade de precipitados observados nas ligas A1, B1, E1 e E3 na condição solubilizada.

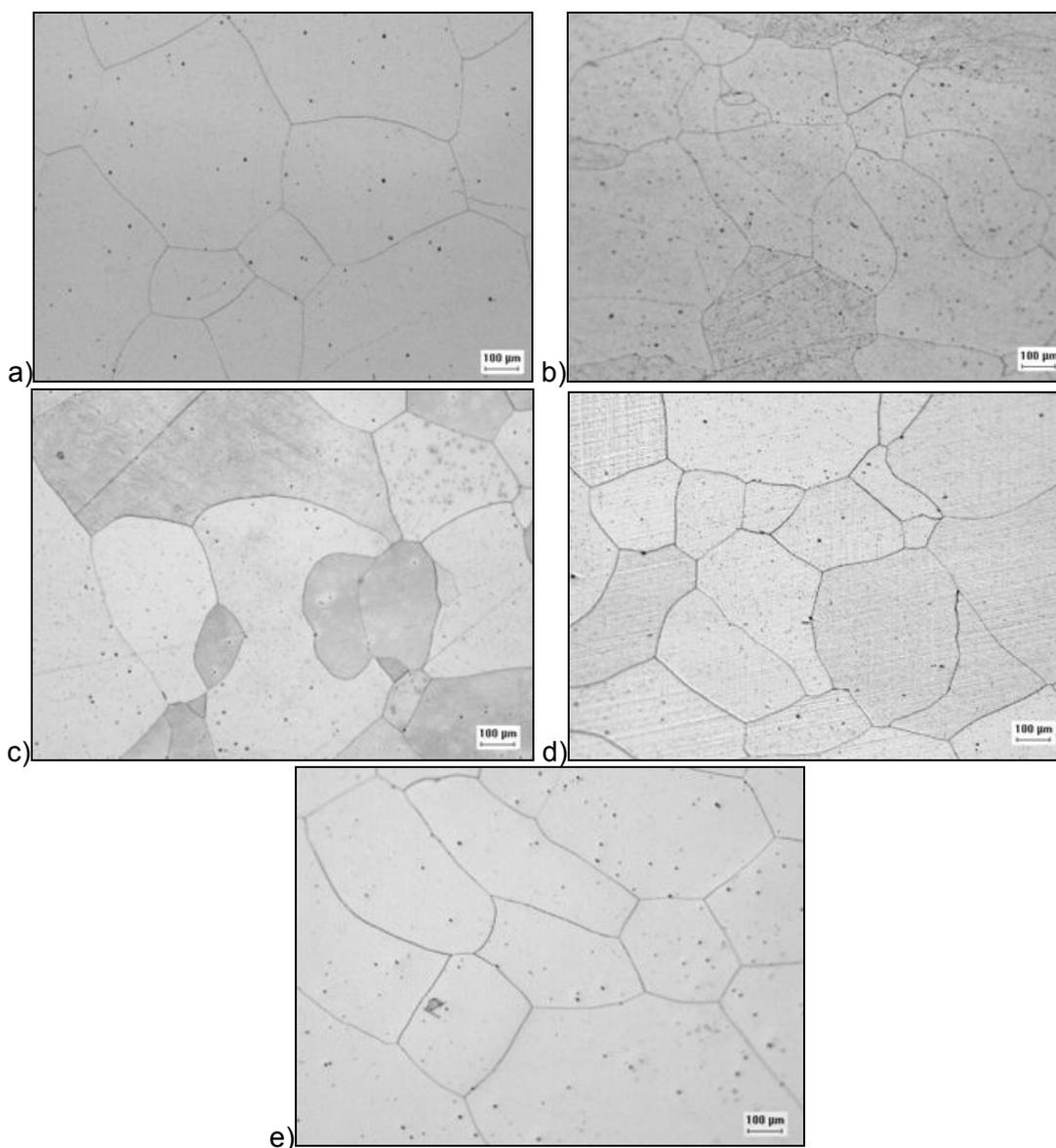


Figura 49. Ligas solubilizadas. Aumento: 100X. a) Liga A1 (17Cr5Mo). b) Liga B1 (15Cr5Mo). c) Liga E1 (9Cr5Mo). d) Liga E2 (9Cr5Mo). e) Liga E3 (9Cr5Mo).

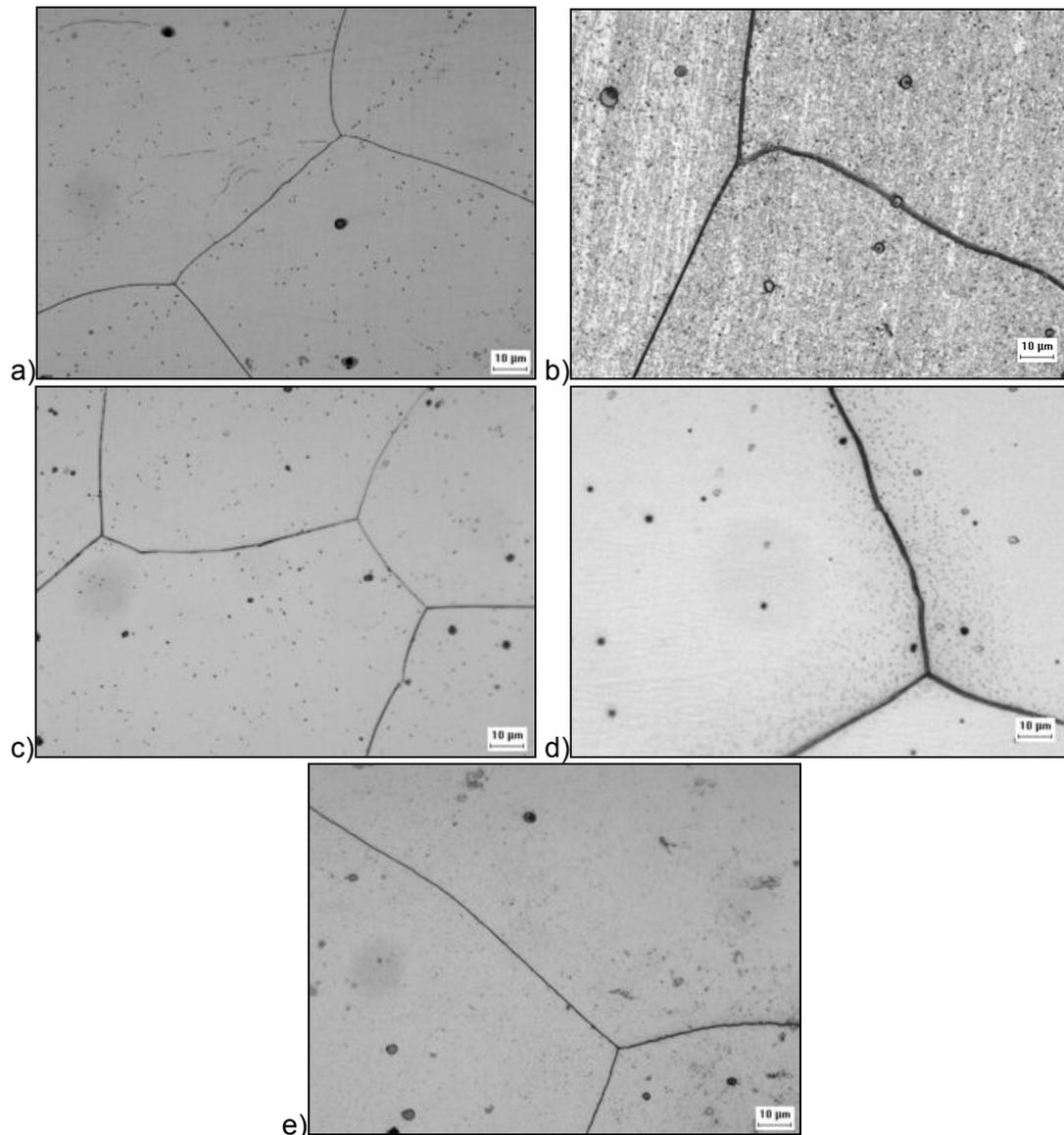


Figura 50. Microscopia ótica com aumento de 1000 X das ligas solubilizadas. a) Liga A1 (17Cr5Mo). b) Liga B1 (15Cr5Mo). c) Liga E1 (9Cr5Mo). d) Liga E2 (9Cr5Mo). e) Liga E3 (9Cr5Mo).

5.4 Ensaios mecânicos

5.4.1 Ensaios de Microdureza

A microdureza Vickers das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 solubilizadas são apresentadas na Figura 51. As durezas médias obtidas das ligas foram, respectivamente, 252 HV, 229 HV, 196 HV, 232 HV e 297 HV. Na Figura 51 também é apresentado o nível de significância (α) para as microdurezas, comparando o efeito da variação do teor de cromo (ligas A1, B1 e E1) e o efeito da variação do teor de molibdênio (ligas E1, E2 e E3).

Verifica-se que estas ligas apresentaram valores de dureza superiores ao de ligas comerciais como o aço inoxidável ferrítico AISI 444 (dureza de 182 HV) que possui composição com 18%Cr e 2%Mo (GUIMARÃES, 2005) e do aço ASTM A-213 T9 (dureza de 178 HV) com composição de 8,0% - 10% de Cr, Mo entre 0,9% e 1,1% e 0,15% máximo de C (MUNGOLE *et al.*, 2007). Contudo, o aço ASTM A-213 T9 tem uma boa temperabilidade (PIMENTA *et al.*, 2002) podendo apresentar dureza em torno de 350 HV (PÉREZ, 2005) ou maior, valor superior ao das ligas experimentais.

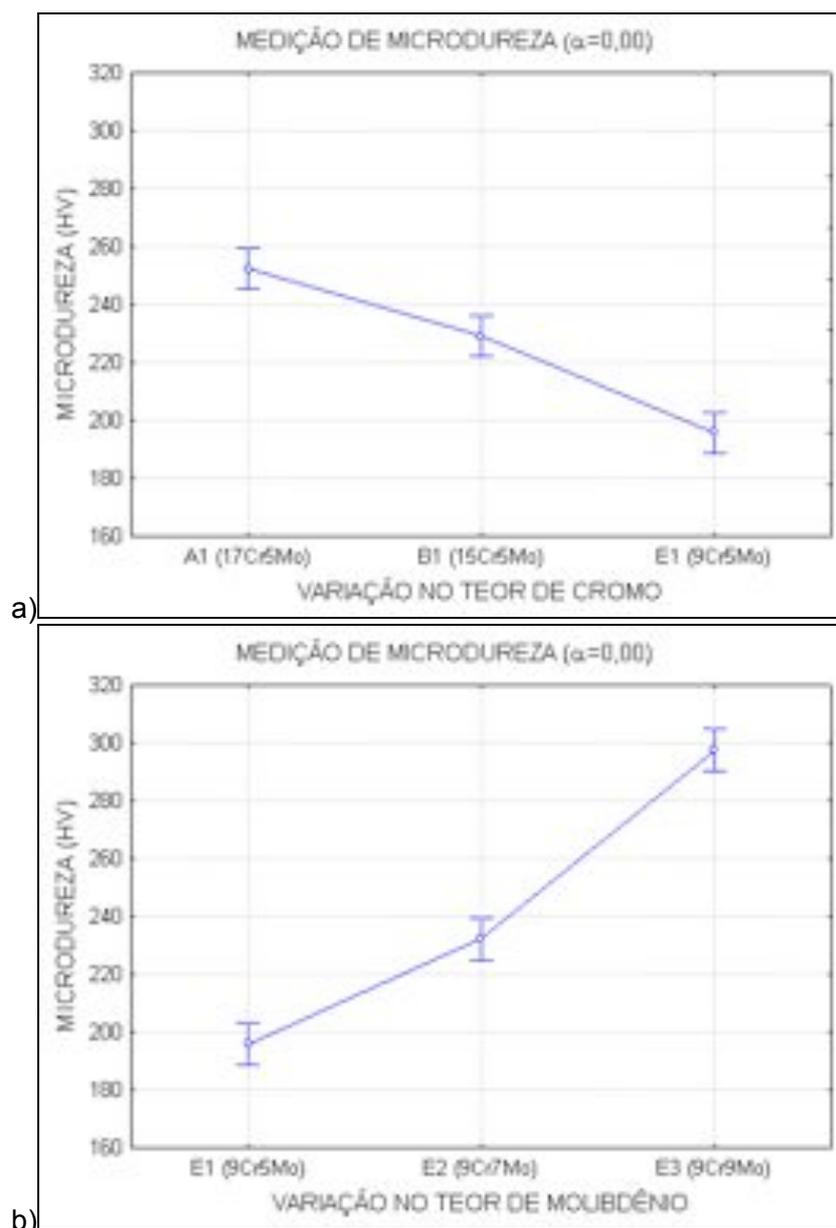


Figura 51. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 solubilizadas.

Estes valores mais altos de dureza para as ligas experimentais quando comparados ao de ligas comerciais com microestrutura ferrítica estão associados aos altos teores de molibdênio presentes, onde de acordo com a literatura o aumento no

teores de molibdênio favorecem a elevação da dureza dos aços (JUNHUA E LIN, 2004).

Como pode ser observado na Figura 51a, para as ligas estudadas considerando um mesmo teor de molibdênio (ligas A1, B1 e E1), têm-se o aumento da dureza do material com o aumento do teor de cromo. Resultado semelhante foi obtido para um mesmo teor de cromo (ligas E1, E2 e E3, Figura 51b), onde o aumento no teor de molibdênio aumentou a dureza da liga. Contudo, verifica-se que o molibdênio apresenta um efeito mais significativo no aumento da dureza em comparação ao cromo, onde a liga E3 (9% de cromo e 9% de molibdênio) tem uma dureza maior que a liga A1 (17% de cromo e 5% de molibdênio). Os níveis de significância obtidos mostram que os percentuais de cromo e molibdênio adicionados na ligas resultaram em uma diferença significativa de dureza.

A adição de elementos de liga ao aço podem aumentar a dureza da ferrita (Ferro- α) por solução sólida (COSTA E SILVA E MEI, 2006). Tanto o cromo como o molibdênio são elementos endurecedores (ASM HANDBOOK, 1993b, SEDRICKS, 1996; LAFFLER, 1999), justificando o aumento da dureza com o aumento dos teores destes elementos nas ligas.

Bain e Paxton (1966) mostraram que o molibdênio tem um efeito mais significativo no aumento da dureza dos aços que o cromo, confirmando o resultado obtido.

5.4.2 Ensaios de tração

O resultado dos ensaios de tração das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 são apresentados na Tabela 23.

Ao comparar os limites de escoamento das ligas A1 e B1 (inoxidáveis ferríticas), apresentados na Tabela 23, com a liga inoxidável ferrítica comercial K44 (Catálogo Arcelor Mittal - site) que apresenta percentual de cromo de 18% e molibdênio de 1,8%, verifica-se que a ligas experimentais A1 e B1 (com 5% de molibdênio e teor de cromo de 17% e 15%, respectivamente) possuem limite de escoamento superior, 483,8 MPa e 461,7 MPa (ligas A1 e B1) contra 337 MPa (liga K44).

Resultado semelhante ao obtido para as ligas A1 e B1 foi verificado para as ligas ferríticas com 9% de cromo (ligas E1, E2 e E3, Tabela 23) que apresentaram limite de escoamento de 472,6 MPa (liga E1), 549,9 MPa (liga E2) e 565,9 MPa (liga E3). Comparando os valores de limite de escoamento das ligas E1, E2 e E3 com o da

liga comercial 9Cr-1Mo, com microestrutura ferrítica, que possui limite de escoamento de 447 MPa (ALAMO *et al.*, 2007), tem-se um valor inferior ao das ligas estudadas.

Da mesma forma que as ligas A1, B1, E1, E2 e E3 resultaram em um limite de escoamento após os ensaios de tração superior ao das ligas comerciais K44 e 9Cr-1Mo, também apresentam limite de resistência à tração superior.

Tabela 23. Propriedades mecânicas das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 obtidas após ensaio de tração à temperatura ambiente (22 °C).

Liga	Ensaio	Limite de escoamento 0,2% (MPa)	Limite de resistência à Tração (MPa)	Limite de ruptura (MPa)	Alongamento (%)
A1 (17Cr5Mo)	1	472,3	541,1	540,4	10,4
	2	515,4	573,4	572,5	7,5
	3	463,7	557,0	564,2	6,6
B1 (15Cr5Mo)	1	465,8	474,3	474,3	1,8
	2	461,9	481,3	480,9	0,9
	3	457,4	554,6	554,0	7,9
E1 (9Cr5Mo)	1	474,0	513,2	511,6	1,1
	2	450,7	478,1	478,0	1,2
	3	493,2	514,2	511,5	0,8
E2 (9Cr7Mo)	1	538,0	668,0	665,7	14,9
	2	564,0	697,5	524,1	23,8
	3	547,6	666,6	665,3	7,8
E3 (9Cr9Mo)	1	562,8	695,7	714,5	8,9
	2	568,7	714,9	635,0	7,5
	3	566,1	673,3	671,8	6,1

A análise de variância do efeito da variação dos teores de cromo e molibdênio sobre as propriedades obtidas após os ensaios de tração das ligas solubilizadas é apresentada na Tabela 24.

A análise de variância indicou que a variação nos teores de cromo e molibdênio afetou estatisticamente ($\alpha < 5\%$) de forma significativa o alongamento percentual das ligas estudadas. Ao analisar os valores de significância obtidos para as demais propriedades de resistência à tração, verifica-se que os teores de cromo e molibdênio empregados neste trabalho apresentaram efeitos distintos.

Tabela 24. Nível de significância considerando o efeito da variação do teor de cromo (α_{Cr}) e a variação do teor de molibdênio (α_{Mo}) sobre as propriedades de resistência à tração.

Variável Resposta	Variação de Cr	Variação de Mo
	α	α
Limite de escoamento	0,460	0,000
Limite de Resistência à Tração	0,105	0,000
Limite de Ruptura	0,086	0,019
Alongamento Percentual	0,032	0,026

A variação no teor de cromo não resultou em uma variação significativa ($\alpha > 5\%$) nos limites de escoamento, resistência à tração e ruptura entre as ligas A1, B1 e E1. Já os percentuais de molibdênio empregados apresentaram uma variação significativa ($\alpha < 5\%$) para os resultados de limite de escoamento, limite de resistência à tração e de ruptura, indicando que o molibdênio apresenta um efeito mais relevante nas propriedades mecânicas do que o cromo.

Na Figura 52, Figura 53, Figura 54 e Figura 55 têm-se os gráficos mostrando o efeito da variação dos teores de cromo e molibdênio nos valores de limite de escoamento, limite de resistência à tração, limite de ruptura e alongamento percentual para as ligas estudadas.

O aumento nos teores de cromo nas ligas E1, B1 e A1 (9%, 15% e 17%, respectivamente) não acarretaram em mudanças significativas nos limite de escoamento, limite de resistência à tração e limite de ruptura, Tabela 24, Figura 52a, Figura 53a e Figura 54a. As ligas E1 (9% de cromo) e B1 (15% de cromo) apresentam resultados próximos, sendo verificado um ligeiro aumento da liga A1 (17% de cromo) em relação a liga E1 e B1.

O aumento no teor de cromo favorece ao aumento na resistência mecânica das ligas de aço (CHIAVERINI, 1988), contudo este comportamento não ficou claro para os percentuais de cromo empregados entre as ligas estudadas.

A adição de molibdênio favorece ao aumento da resistência mecânica das ligas de aço (JUNHUA E LIN, 2004). Esta afirmação pode ser confirmada pelos resultados apresentados na Tabela 24, Figura 52b, Figura 53b e Figura 54b. Nestas figuras é possível verificar que a liga que possui o maior teor de molibdênio (liga E3) apresentou os maiores valores de limite de escoamento, limite de resistência à tração e limite de ruptura.

Observa-se que a liga E2 e a liga E3 apresentaram valores de propriedades mecânicas próximos e simultaneamente superiores que os valores apresentados pela liga E1. Evidencia-se uma diferença significativa destes valores, comparando-se a liga E1 com a liga E3 e a liga E1 com a liga E2, das quais, a liga E3 apresentou os valores mais elevados.

Estes resultados indicam que o molibdênio tem um efeito mais significativo nas propriedades mecânicas das ligas que o cromo, baseado tanto ao comparar os resultados das ligas experimentais quanto com as ligas K44 e 9Cr-1Mo.

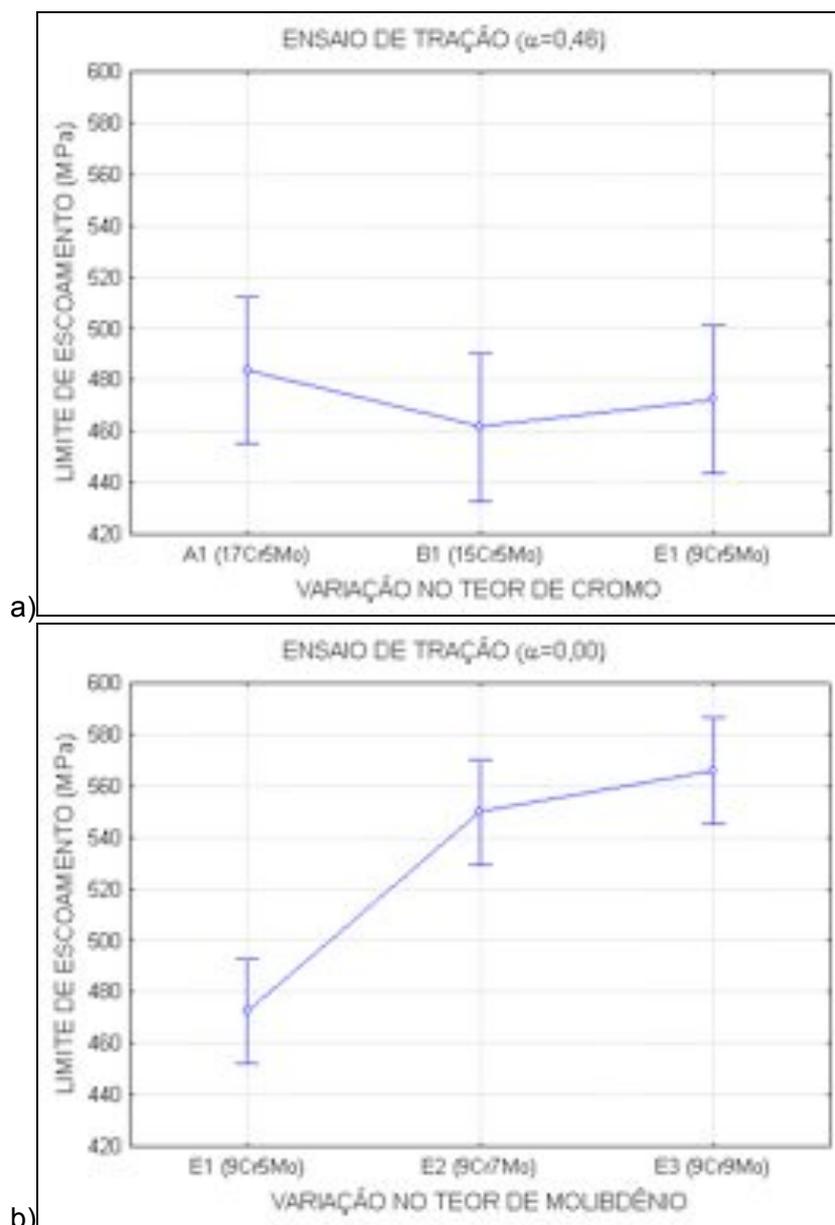


Figura 52. Valores de Limite de Escoamento para os diferentes teores de elementos das ligas. a) Variação do teor Cr (5% de Mo). b) Variação do teor de Mo (9% de Cr).

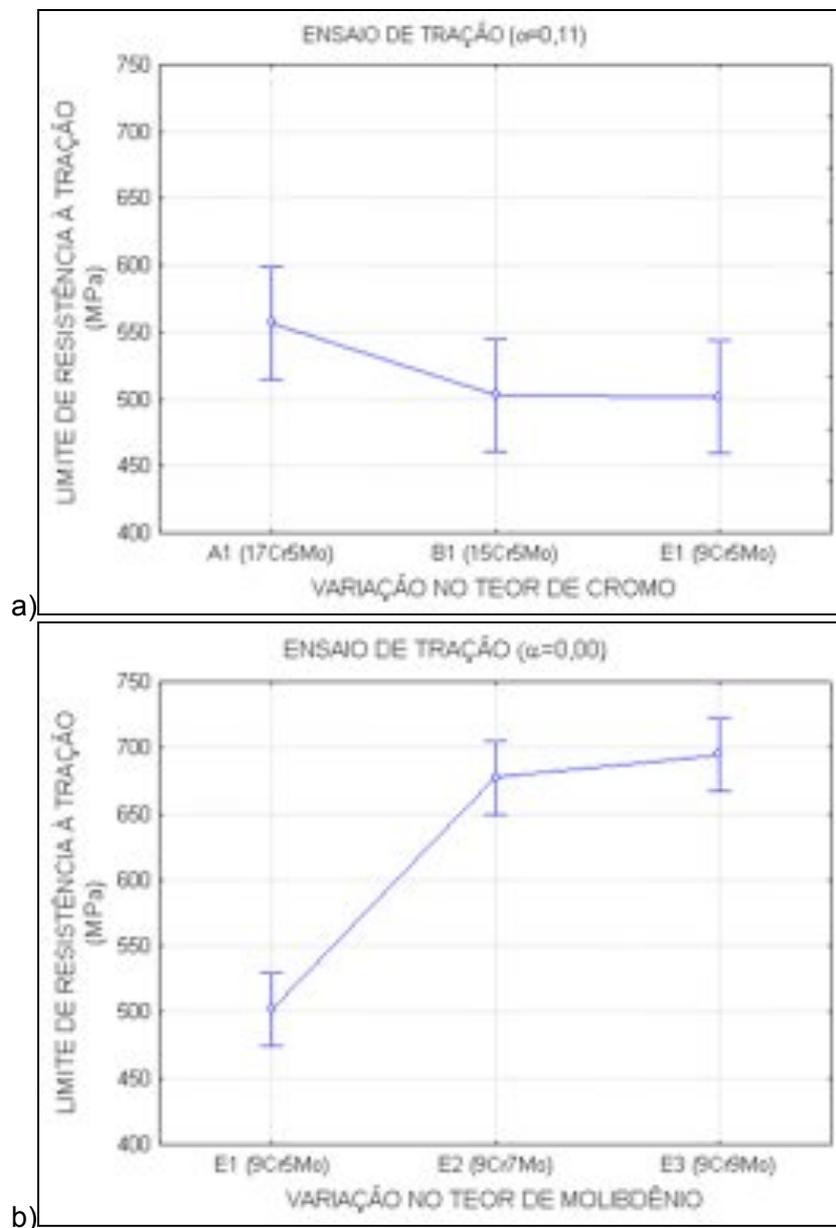


Figura 53. Valores de Limite de Resistência à Tração para os diferentes teores de elementos das ligas. a) Variação do teor Cr (5% de Mo). b) Variação do teor de Mo (9% de Cr).

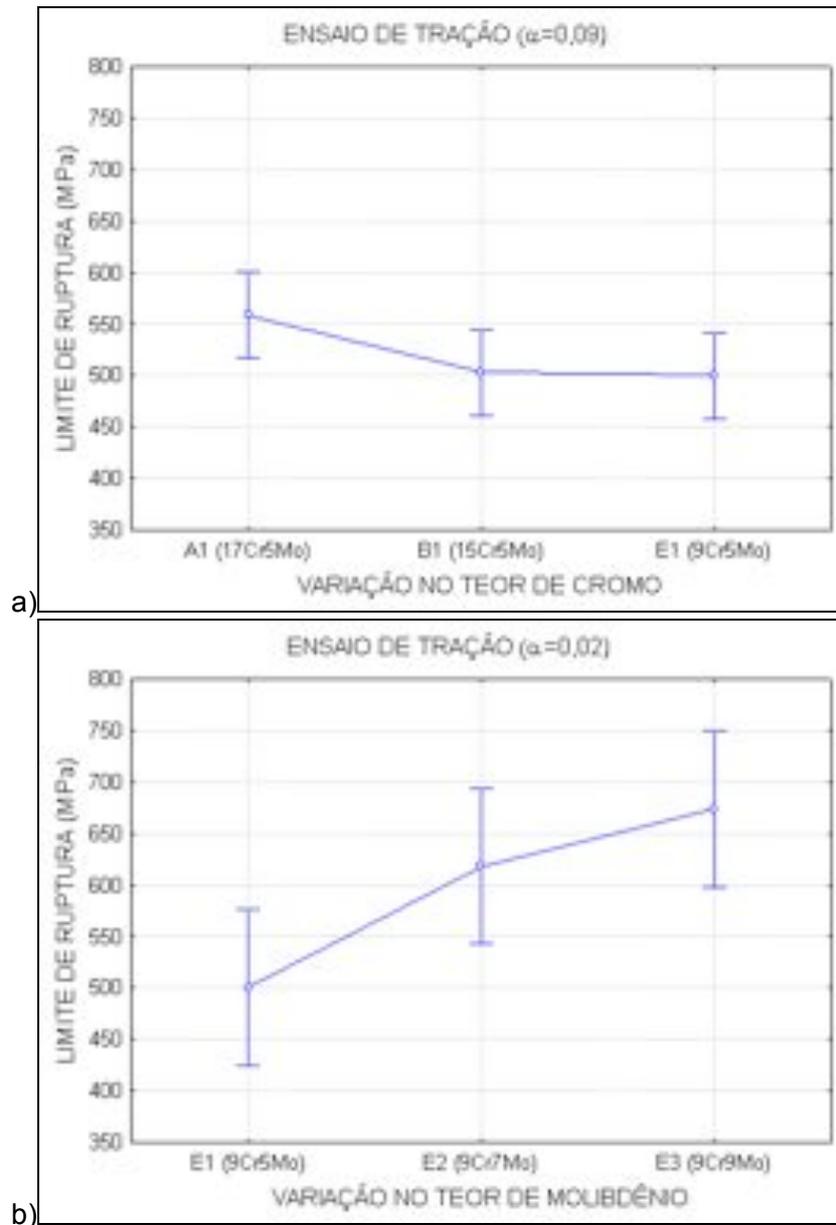
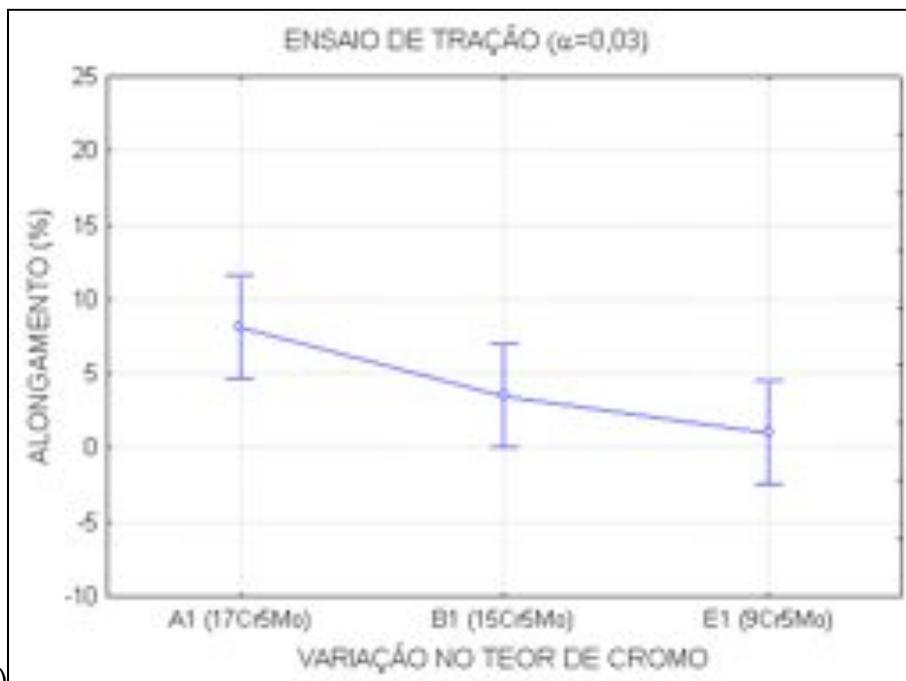


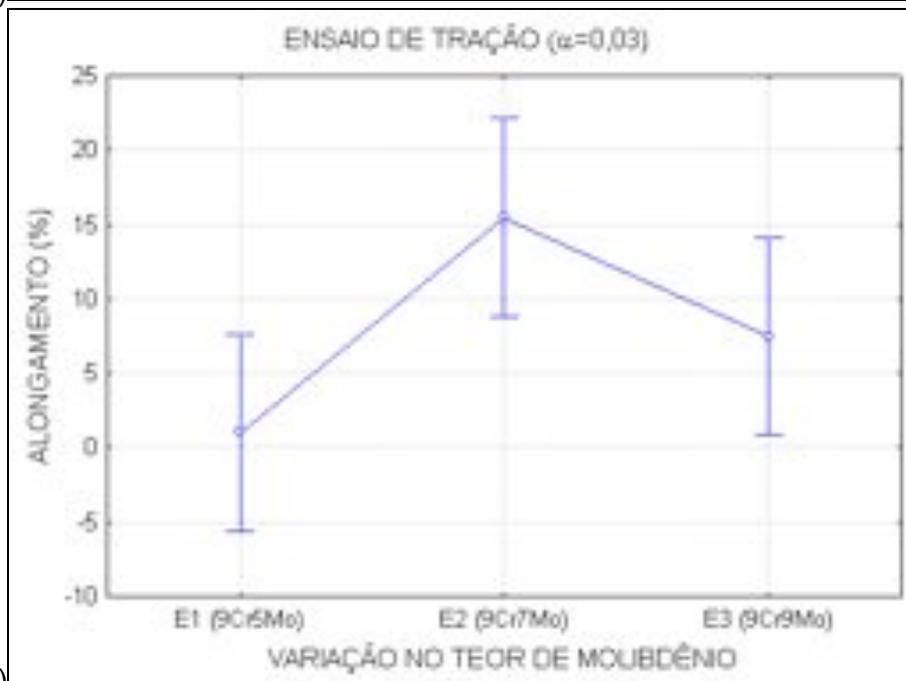
Figura 54. Valores de Limite de Ruptura para os diferentes teores de elementos das ligas. a) Variação do teor Cr (5% de Mo). b) Variação do teor de Mo (9% de Cr).

Uma vez que as ligas E1, B1 e A1 apresentaram limites de escoamento próximos, era de se esperar que estas apresentassem níveis de alongamento semelhantes, o que pode ser confirmado pelos resultados apresentados na Figura 55a, com a liga A1 apresentando um valor de alongamento percentual ligeiramente superior, contudo dentro das margens de medidas realizadas para as três ligas. A análise de variância (Tabela 24) indica que a variação no teor de cromo afetou de forma significativa o alongamento percentual das ligas A1, B1 e E1. Na Figura 55a

verifica-se o aumento do alongamento percentual com o aumento do teor de cromo, contudo esta diferença é clara para as ligas A1 e E1, apresentando a liga B1 um alongamento intermediário entre as ligas A1 e E1.



a)



b)

Figura 55. Valores de alongamento percentual para os diferentes teores de elementos das ligas. a) Variação do teor Cr (5% de Mo). b) Variação do teor de Mo (9% de Cr).

Ao analisar as ligas E1, E2 e E3 (Figura 55b), verifica-se que a liga E2 apresentou maior valor de alongamento percentual, seguido da liga E3, e por último,

da liga E1. Ressalta-se que esta diferença foi significativa considerando a análise de variância (Tabela 24), sendo verificado uma diferença entre os valores de alongamento das ligas E1 e E2.

Os valores de alongamento percentual obtidos para estas ligas estão abaixo dos valores de ligas comerciais como aço K44, alongamento de 32% (Catálogo Arcelor Mittal - site), e do aço P91, que possui entre 23% e 33% de alongamento percentual (ALAMO *et al.*, 2007; FOURNIER *et al.*, 2008). Estes resultados são um indício do efeito fragilizante dos altos teores de cromo e molibdênio.

5.4.3 Ensaio de impacto Charpy-V

Na Tabela 25 e na Figura 56 são apresentados os resultados dos valores da energia absorvida obtidos através da realização dos ensaios de impacto Charpy-V reduzido, realizados à temperatura ambiente (22 °C) em corpos de prova obtidos a partir das ligas A1, B1, E1, E2 e E3.

Como pode ser observado, independente dos teores de cromo e molibdênio não foi verificada alteração significativa nos valores de energia absorvida, onde a análise de variância apresentou um nível de significância maior que 5%, tanto para o efeito da variação do cromo (Figura 56a) quanto para a variação do molibdênio (Figura 56b).

Tabela 25. Valores de energia absorvida no ensaio de impacto Charpy-V à 22 °C.

Liga	Energia Absorvida (J)			
	Medida			
	1	2	3	Média
A1 (17Cr5Mo)	3,0	3,0	3,0	3,0
B1 (15Cr5Mo)	4,0	3,0	5,0	4,0
E1 (9Cr5Mo)	3,0	5,0	4,0	4,0
E2 (9Cr7Mo)	3,0	4,0	3,0	3,3
E3 (9Cr9Mo)	3,0	4,0	3,0	3,3

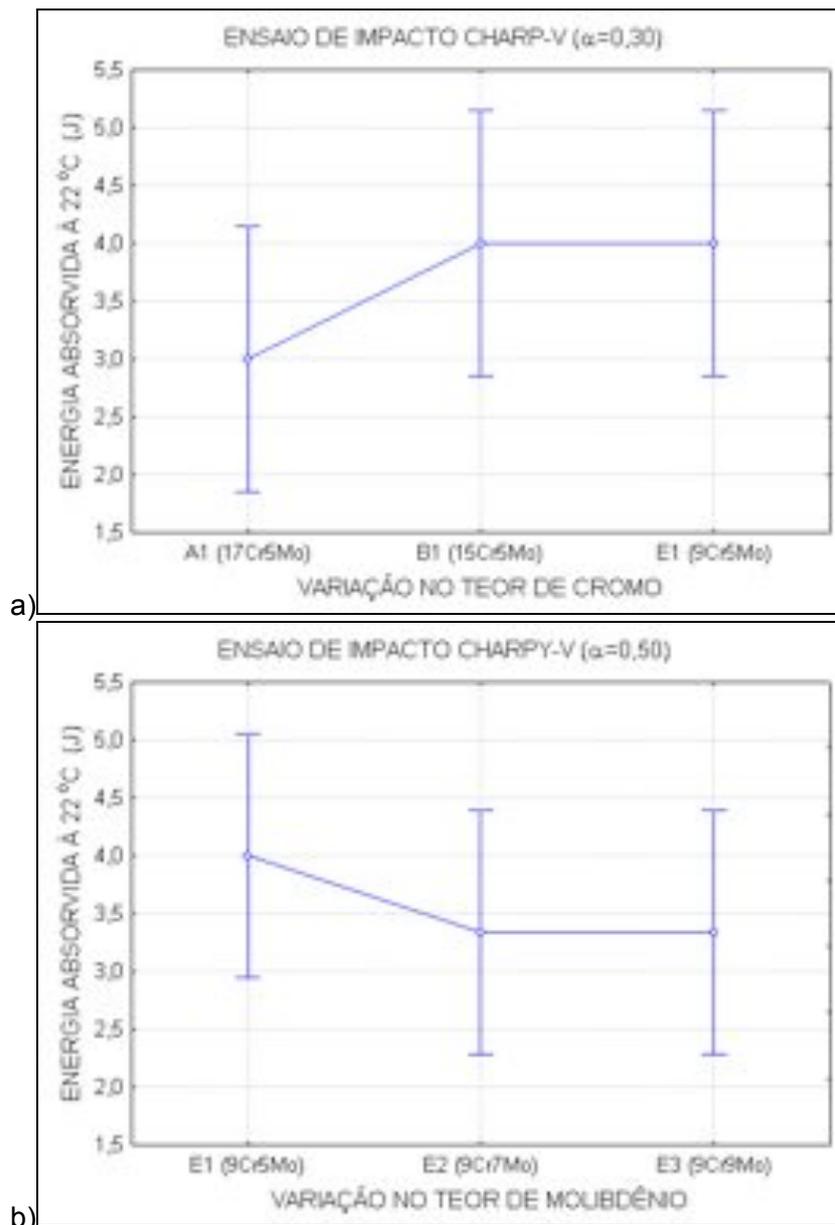


Figura 56. Energia absorvida após ensaio de impacto Charpy-V na temperatura de 22 °C. a) Variação do teor de Cr. b) Variação do teor de Mo.

Na Figura 57 é apresentado o aspecto da fratura dos corpos de prova Charpy-V reduzido, onde é possível verificar uma fratura com aspecto brilhoso através de uma análise do aspecto macro das superfícies fraturadas, característicos de fratura do tipo frágil.

Os baixos valores de energia absorvidos (Figura 56) e o aspecto da fratura observado (Figura 57) após o ensaio de impacto Charpy-V, indicam que estas ligas apresentam um comportamento do tipo frágil para as condições empregadas nestes ensaios. Este comportamento das ligas estudadas era esperado uma vez que as mesmas apresentaram uma microestrutura ferrítica com grãos grandes na condição solubilizada e baixa capacidade de alongamento quando comparado a ligas comerciais

associados aos teores de cromo e molibdênio presentes, indicando que as mesmas deveriam apresentar um comportamento frágil para esta condição.

Em estudos realizados em uma liga ferrítica resultado semelhante foi verificado, onde a liga estudada, o aço AISI 444, apresentou um comportamento frágil a temperatura ambiente com energia absorvida de aproximadamente de 4,4 J (GUIMARÃES, 2005). Este resultado era esperado, uma vez que tanto o molibdênio quanto o cromo elevam a dureza da liga, favorecendo a um comportamento frágil em determinadas condições (PEREZ, 2004).

Se comparado os valores de tenacidade das ligas E1, E2 e E3 (Tabela 25) com a liga 9Cr-1Mo, verifica-se uma maior capacidade de absorver energia para a liga 9Cr-1Mo, com aproximadamente 10,0 J (ALAMO *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2003).

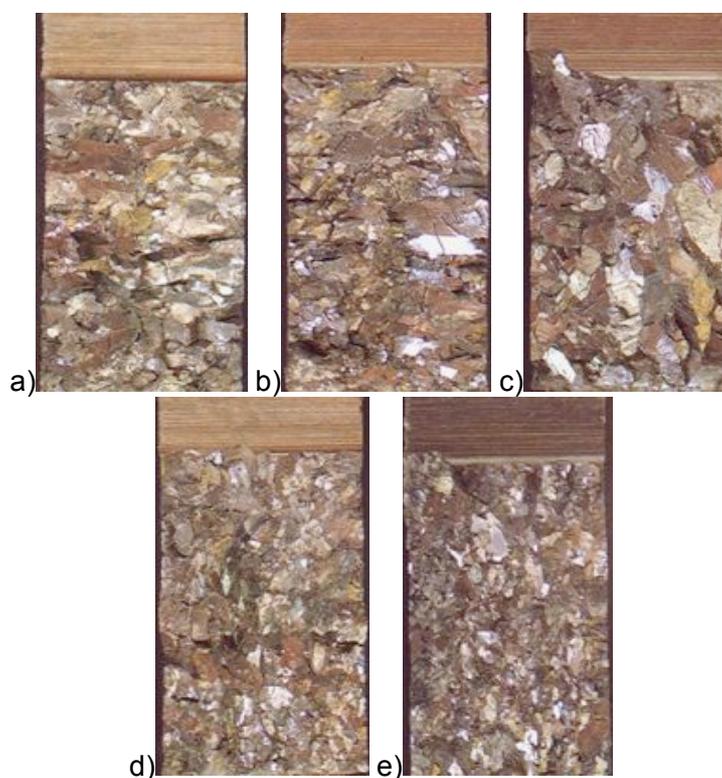


Figura 57. Aspecto da fratura dos corpos de prova Charpy-V (22 °C). a) Liga A1 (17Cr5Mo). b) B1 (15Cr5Mo). c) Liga E1 (9Cr5Mo). d) Liga E2 (9Cr7Mo). e) Liga E3 (9Cr9Mo).

Uma vez que as ligas estudadas apresentaram comportamento frágil a temperatura ambiente (22 °C), optou-se por realizar ensaios de impacto Charpy-V a uma temperatura superior a 22 °C. A escolha da temperatura foi feita com base em um trabalho que estudou o comportamento de um aço inoxidável ferrítico quando submetido a ensaios de impacto a diferentes temperaturas (GUIMARÃES, 2005).

Guimarães (2005), verificou que para uma temperatura acima de 60 °C, o aço estudado apresentou um comportamento dúctil.

Desta forma, decidiu-se realizar ensaios nas amostras (três ao todo) das ligas na temperatura de 60 °C, e assim verificar se as mesmas apresentam alguma alteração no modo da fratura e na capacidade de absorver energia.

Os resultados obtidos, Tabela 26 e Figura 58, mostram que as ligas apresentaram um aumento considerável na energia absorvida com o aumento da temperatura de realização de ensaio para 60 °C, confirmado pelos níveis de significância (α) apresentados na Figura 58, inferiores a 5%.

Diferente dos ensaios realizados a 22 °C, a 60 °C os resultados obtidos foram diferentes para cada uma das ligas (Figura 58). As ligas A1, B1 e E1, com menor teor de molibdênio (5%), apresentaram maior valor de energia absorvida, sendo a liga E1, com menor teor de cromo, a de maior capacidade de absorção de energia.

Tabela 26. Valores de energia absorvida no ensaio de impacto Charpy-V à 60 °C.

Liga	Energia Absorvida (J)			
	Medida			
	1	2	3	Média
A1 (17Cr5Mo)	23,0	59,0	52,0	44,7
B1 (15Cr5Mo)	62,0	47,0	44,0	51,0
E1 (9Cr5Mo)	71,0	70,0	83,0	74,7
E2 (9Cr7Mo)	28,0	41,0	33,0	34,0
E3 (9Cr9Mo)	16,0	19,0	23,0	19,3

O efeito do aumento dos teores de cromo e molibdênio na tenacidade das ligas não ficou claro para os ensaios realizados a 22 °C. Contudo, a 60 °C é possível verificar que o aumento no teor destes elementos resultou na diminuição da tenacidade das ligas, conforme está apresentado na Figura 59.

Por serem elementos endurecedores era esperado que as ligas com maiores teores de cromo e/ou molibdênio apresentassem menor capacidade de absorver energia, o que pode ser verificado na Figura 59. O nível de significância ($\alpha > 5\%$) apresentado na Figura 59 mostra que não há uma diferença significativa entre as ligas A1, B1 e E1 (Figura 59a), sendo verificado somente uma tendência no aumento da tenacidade com o aumento no teor de cromo.

A Figura 59b mostra que o aumento no teor de molibdênio resultou na queda da tenacidade das ligas E1, E2 e E3 de forma significativa, contudo para um teor de

molibdênio superior a 7% esta diferença não está tão clara . O molibdênio apresenta uma maior influência na tenacidade do que o cromo, considerando os percentuais de cromo e molibdênio presentes nas ligas.

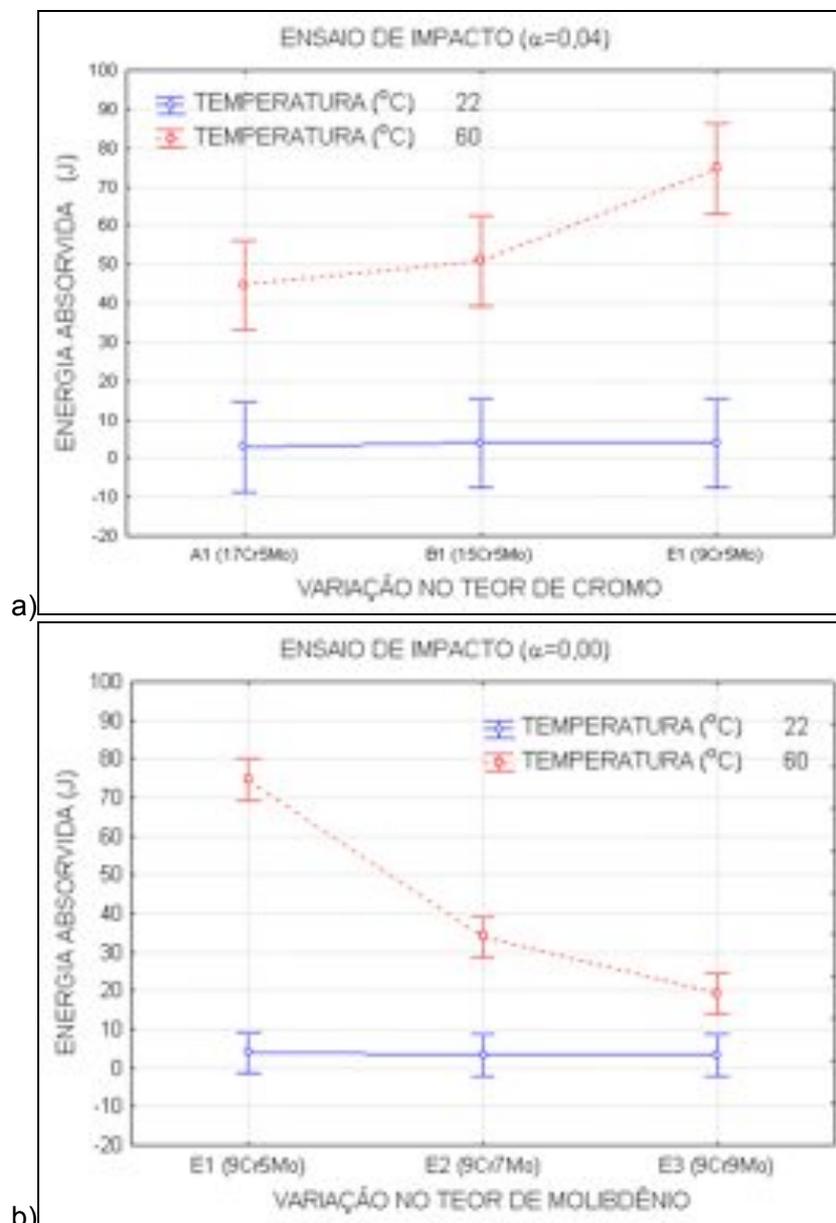


Figura 58. Comparativo energia absorvida após ensaio de impacto Charpy-V nas temperaturas de 22 °C e 60 °C. a) Variação do teor de Cr. b) Variação do teor de Mo.

A exceção da liga E3, que apresentou uma energia absorvida de 19,3 J, as demais ligas tiveram tenacidade superior a 30 J. Este valor de energia pode ser utilizado como um dos critérios para definir a energia acima da qual o material apresenta um comportamento do tipo dúctil (NBR 6157).

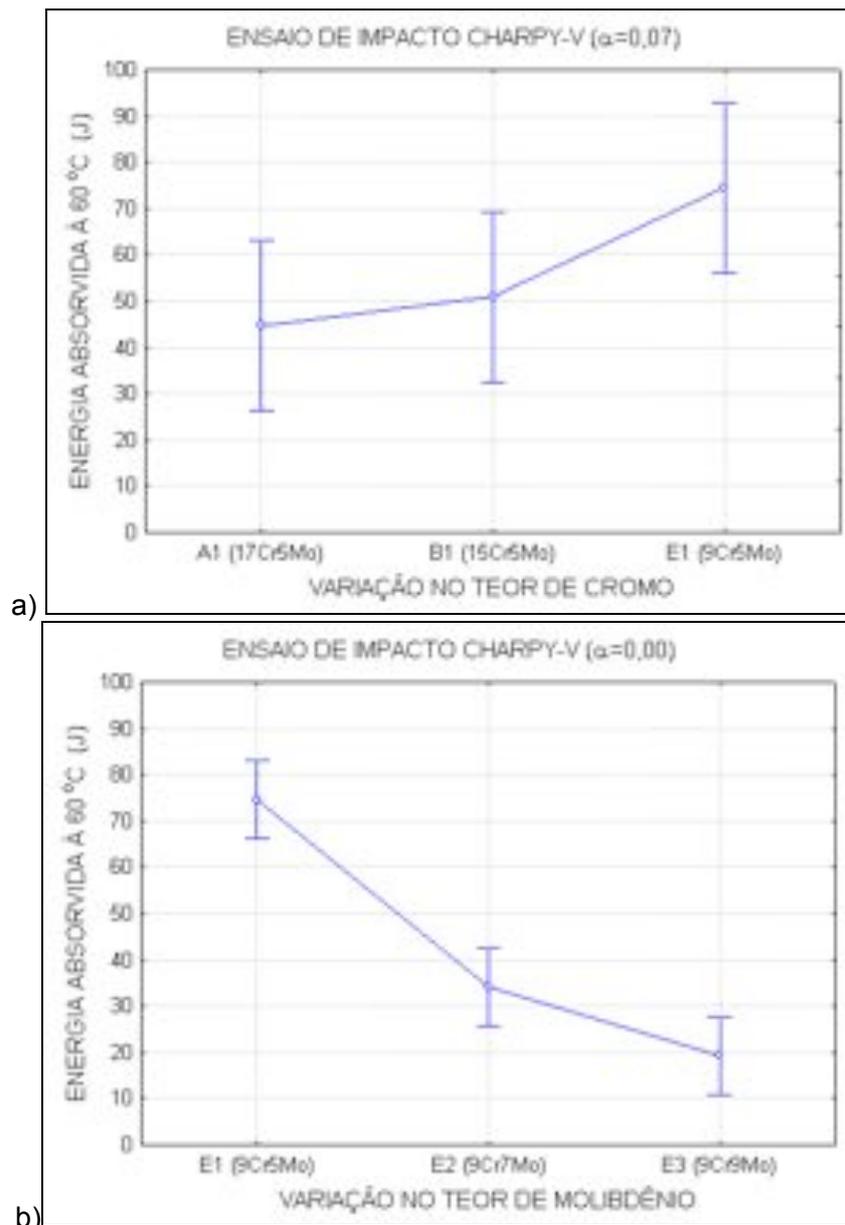


Figura 59. Energia absorvida após ensaio de impacto Charpy-V na temperatura de 60 °C. a) Variação do teor de Cr. b) Variação do teor de Mo.

Como pode ser verificado na Figura 60, as ligas com energia superior a 30 J (Tabela 26), apresentaram um comportamento do tipo dúctil, justificado pelo aspecto fibroso e fosco, pelo aumento da energia absorvida e pela redução de área. A exceção da liga E1 (Figura 60c), as ligas A1 (Figura 60a), B1 (Figura 60b) e E2 (Figura 60d) possuem a presença de pequenas áreas com aspecto brilhoso, característica de fratura frágil, indicando a presença dos dois tipos de fratura para estas ligas. Contudo, a região dúctil é bem maior que a frágil.

Já a liga E3 ensaiada a 60 °C apresentou um comportamento frágil nesta temperatura, apesar da energia absorvida ter aumentado para 19,3 J (Tabela 26), Figura 60e. Desta forma, realizou-se o ensaio a temperatura de 100 °C, obtendo-se,

um valor de energia absorvido de 39 J. Para este ensaio é possível verificar o comportamento dúctil, Figura 61.

Analisando os resultados das ligas submetidas aos ensaios de impacto Charpy-V nas diferentes temperaturas, nota-se uma tendência no aumento da TTDF com o aumento do teor de cromo e molibdênio, contudo a quantidade de temperaturas em que o ensaio foi realizado não permitiu determinar o valor da TTDF. Este comportamento foi mais significativo para o molibdênio tendo em vista que a liga E1 (5% de Mo e 9% de Cr) apresenta característica do tipo dúctil para temperaturas acima de 60 °C, a liga E2 (7% de Mo e 9% de Cr), a liga B1 (5% de Mo e 15% de Cr) e liga A1 (5% de Mo e 17% de Cr) apresentam característica mista de fratura para temperaturas acima de 60 °C e a liga E3 (9% de Mo e 9% de Cr) apresenta característica frágil para temperaturas acima de 60 °C, sendo dúctil para temperaturas acima de 100 °C.

O resultados obtidos mostraram que tanto o cromo quanto o molibdênio afetaram a tenacidade das ligas estudadas. No trabalho realizado por Faria (2001) foi verificado que a adição de cromo e molibdênio afetou o comportamento dúctil-frágil das ligas estudadas aumentando a faixa de temperatura na qual o aço permanece frágil, confirmando os resultados apresentados.

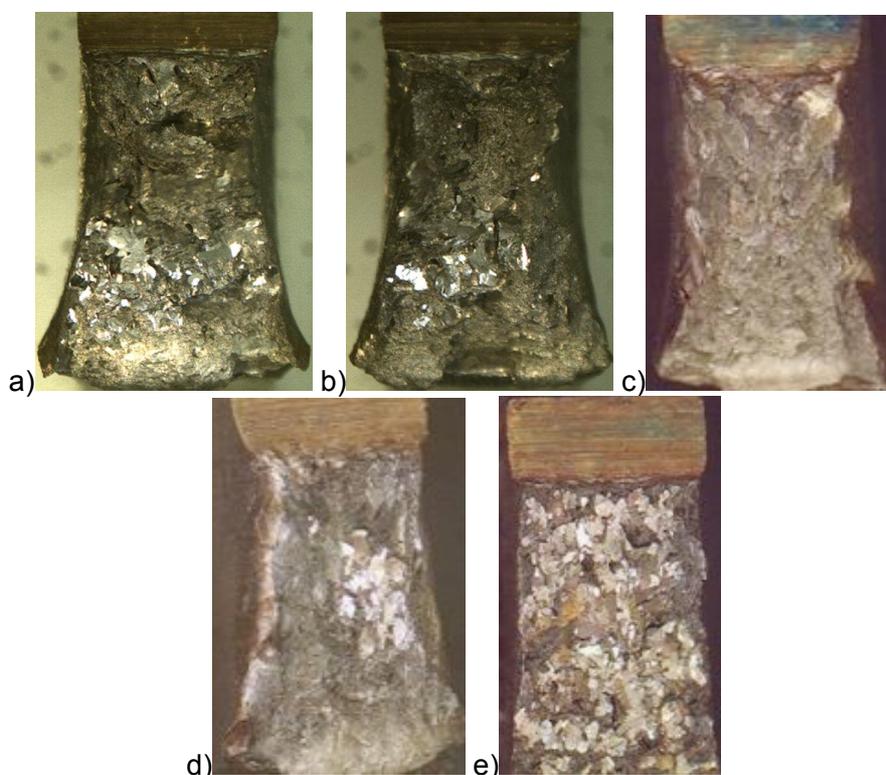


Figura 60. Aspecto da fratura dos corpos de prova Charpy-V (60 °C). a) Liga A1 (17Cr5Mo). b) B1 (15Cr5Mo). c) Liga E1 (9Cr5Mo). d) Liga E2 (9Cr7Mo). e) Liga E3 (9Cr9Mo).



Figura 61. Aspecto da fratura dos corpos de prova Charpy-V da Liga E3 (100 °C). Energia Absorvida média de 39 J.

5.5 Soldagem Autógena

5.5.1 Caracterização Microestrutural

Na Tabela 27 são mostrados os valores médios de tamanho de grão (com base na norma ASTM E 112-96) obtidos a partir de medidas feitas na ZAC das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 após a soldagem TIG com relação a energia de soldagem e a técnica de energia empregada. Da mesma forma que fora observado para as ligas solubilizadas, após a soldagem TIG, as ligas também apresentaram ZAC com grãos grandes.

Um dos problemas da soldagem destes tipos de aço é a perda de ductilidade das regiões soldadas associada ao crescimento de grão. O aumento dos teores de cromo e molibdênio favorece ao aumento do grão na ZAC das ligas ferríticas (SEDRICKS, 1996; GROBNER, 1973; FARIA, 2001).

De acordo com Villafuerte *et al.* (1990), o calor da soldagem favorece a formação de grãos grosseiros nas regiões da solda de ligas inoxidáveis ferríticas devido a sua solidificação ocorrer diretamente do estado líquido para a fase ferrítica sem uma transformação intermediária, sendo observado este comportamento em todas as ligas estudadas.

A análise de variância do efeito da variação dos teores de cromo e molibdênio, da energia de soldagem e da técnica de energia sobre o tamanho de grão ASTM das ligas após soldagem TIG é apresentada na Tabela 28 e na Tabela 29.

Tabela 27. Efeito da técnica de energia (TE) e da energia de soldagem (Es) no tamanho de grão (TG) da ZAC das ligas estudadas após a soldagem TIG.

LIGA	TE	Es (kJ/cm)	TG ASTM da ZAC
A1 (17Cr5Mo)	V	6,0	1,2
		8,0	0,8
		10,0	0,9
	I	6,0	1,1
		8,0	0,8
		10,0	2,1
B1 (15Cr5Mo)	V	6,0	0,8
		8,0	0,6
		10,0	0,3
	I	6,0	0,3
		8,0	0,6
		10,0	1,3
E1 (9Cr5Mo)	V	6,0	0,5
		8,0	1,3
		10,0	0,7
	I	6,0	0,4
		8,0	1,3
		10,0	0,8
E2 (9Cr7Mo)	V	6,0	0,7
		8,0	0,5
		10,0	1,2
	I	6,0	1,0
		8,0	0,5
		10,0	0,7
E3 (9Cr9Mo)	V	6,0	0,9
		8,0	0,6
		10,0	0,7
	I	6,0	0,6
		8,0	0,6
		10,0	0,4

Independente da energia de soldagem e da técnica de energia, verifica-se que a variação do teor de cromo (ligas A1, B1 e E1) afetou de forma significativa ($\alpha < 5\%$) o tamanho de grão da ZAC (Tabela 28). Já a variação do teor de molibdênio não resultou em uma diferença significativa no tamanho de grão da ZAC considerando as ligas E1, E2 e E3 (Tabela 29).

Na Tabela 28 e na Tabela 29 também é possível verificar que a energia de soldagem não afetou o tamanho de grão da ZAC das ligas A1, B1, E1, E2 e E3. A técnica de energia afetou de forma significativa o tamanho de grão da ZAC das ligas considerando a variação do teor de cromo.

Tabela 28. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de cromo sobre o tamanho de grão ASTM da ZAC das ligas após a soldagem autógena.

Variável Resposta	Fator de Controle	α
TG ASTM	Variação do teor de Cr	0,002
	Es	0,913
	TE	0,001

Tabela 29. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de molibdênio sobre o tamanho de grão ASTM da ZAC das ligas após a soldagem autógena.

Variável Resposta	Fator de Controle	α
TG ASTM	Variação do teor de Cr	0,260
	Es	0,533
	TE	0,599

Na Figura 62 tem-se os gráficos mostrando a influência dos teores de cromo (Figura 62a) e molibdênio (Figura 62b) no tamanho de grão da ZAC.

A análise estatística indicou que a variação de cromo afetou significativamente o tamanho de grão da ZAC para os diferentes parâmetros de soldagem TIG (Tabela 28). Esta diferença está associada as ligas A1 e B1, não sendo observada para as ligas A1 e E1 e nem para B1 e E1. Apesar de existir uma diferença entre a ZAC da liga A1 e B1 estes valores são próximos (Figura 62a). Quando compara-se estes resultados com o efeito do tamanho de grão para os diferentes teores de cromo das ligas solubilizadas, verifica-se uma diferença no tamanho de grão em função dos teores de cromo para as ligas solubilizadas.

A Figura 62b mostra o resultado da Tabela 29 na forma de gráfico, onde é possível identificar que a variação de molibdênio não afetou de forma significativa o tamanho de grão na ZAC, contudo há uma tendência no aumento do tamanho de grão da ZAC com o aumento do teor de molibdênio presente nas ligas E1, E2 e E3. Estes resultados refletem o que foi observado para o tamanho de grão das ligas

solubilizadas E1, E2 e E3, onde não foi verificada uma diferença entre o tamanho de grão destas ligas.

Os diferentes parâmetros empregados na soldagem TIG das ligas resultaram no aumento do tamanho de grão da ZAC quando comparados ao tamanho de grão das ligas na condição solubilizada, apresentados no item 5.3.

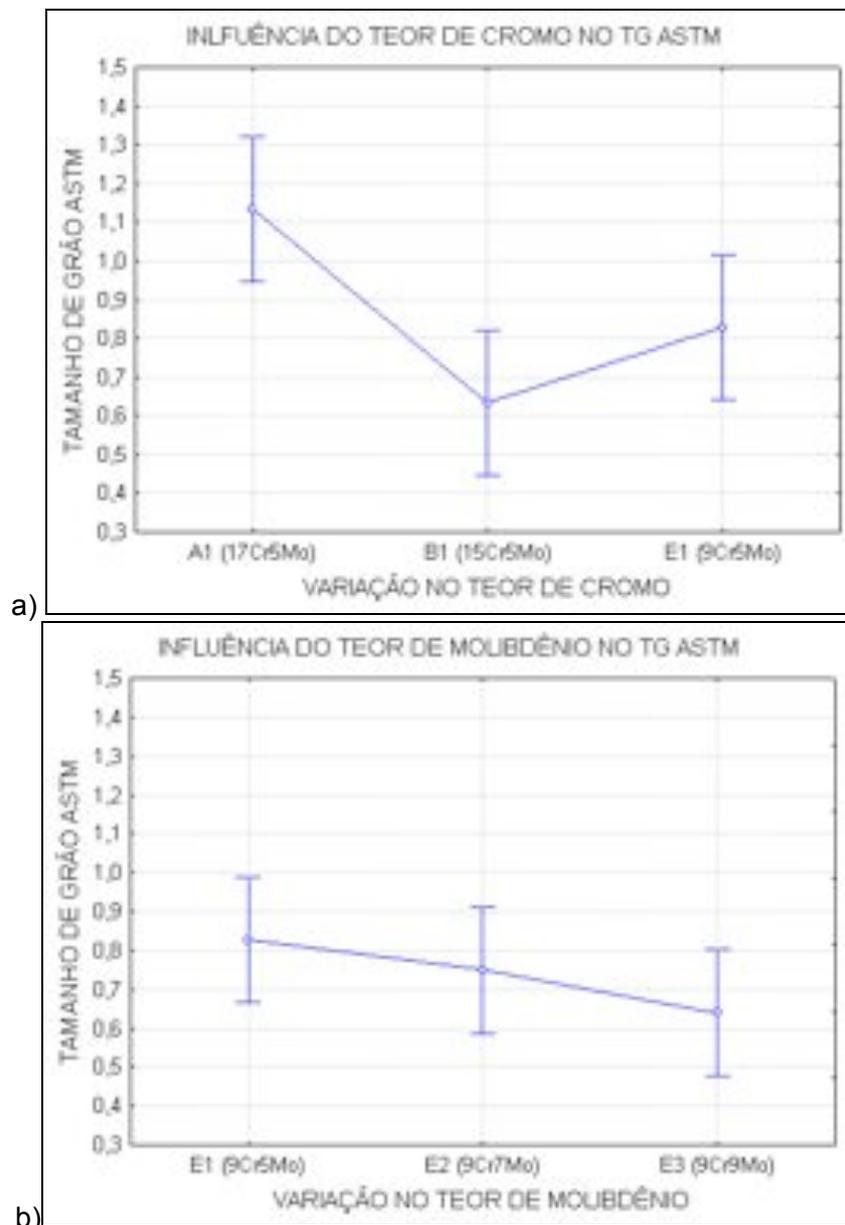


Figura 62. Influência da variação do teor de cromo ou molibdênio sobre o tamanho de grão ASTM. a) Variação de cromo. b) Variação de Molibdênio.

Ao analisar os gráficos que mostram o efeito da energia de soldagem para as ligas com diferentes teores de cromo (ligas A1, B1 e E1, Figura 63a) e diferentes teores de molibdênio (ligas E1, E2 e E3, Figura 63b) é possível verificar que a energia

de soldagem não afetou significativamente o tamanho de grão da ZAC considerando os níveis de energia empregados, independente da técnica de energia. Estes resultados indicam que seriam necessários maiores níveis de energia para que fosse obtido uma diferença significativa no tamanho de grão da ZAC das ligas estudadas.

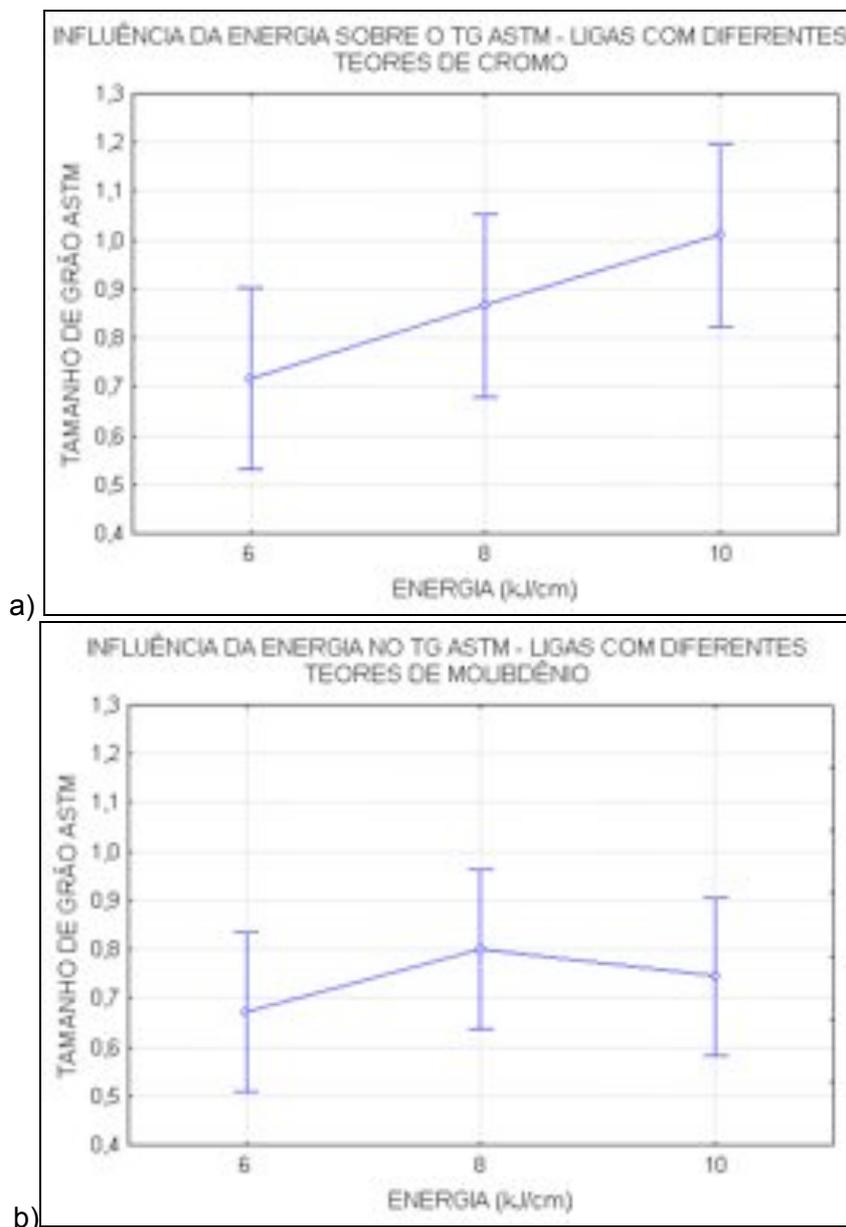


Figura 63. Influência da energia de soldagem sobre o tamanho de grão ASTM. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.

Apesar da energia de soldagem não afetar significativamente o tamanho de grão da ZAC considerando as ligas com diferentes teores de cromo (Tabela 28 e Figura 63a), a técnica de energia apresentou tamanho de grão da ZAC distintos para a energia de 10 kJ/cm, com a técnica de energia tipo I resultando em um tamanho de

grão inferior ao da técnica de energia tipo V (Figura 64a). As energias de 6,0 kJ/cm e 8,0 kJ/cm não apresentaram diferença nos valores de tamanho de grão, independente da técnica de energia e da energia de soldagem. Analisando a técnica de energia tipo I (Figura 63a), observa-se que a energia de 10 kJ/cm apresenta tamanho de grão inferior ao das energias de 6,0 kJ/cm e 8,0 kJ/cm. Para técnica de energia tipo V não foi verificada diferença para as energias empregadas.

O gráfico da Figura 64b mostra que a técnica de energia não apresentou diferença no tamanho de grão da ZAC, independente da energia de soldagem para as ligas E1, E2 e E3, confirmando o apresentado na Tabela 29.

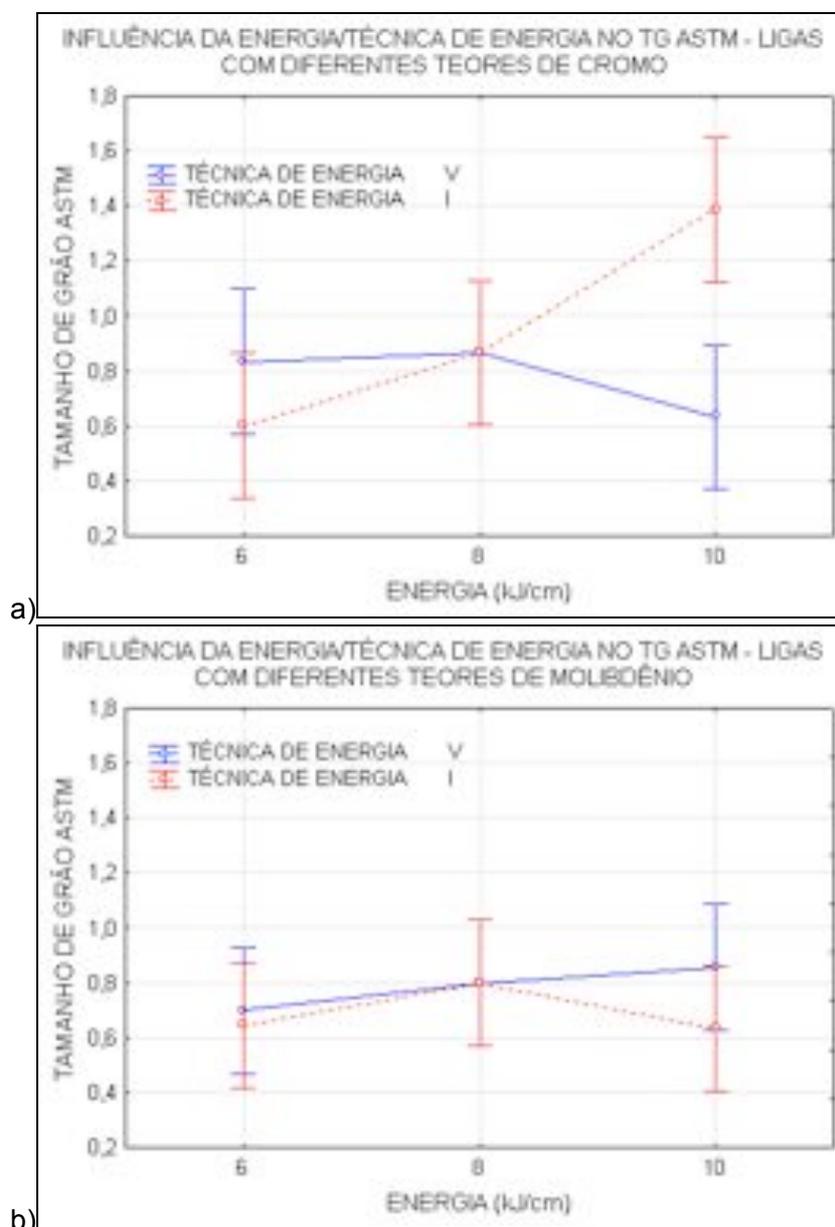


Figura 64. Influência da Es/TE sobre o tamanho de grão ASTM. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.

As ZAC's das ligas após soldagem TIG apresentaram tamanho de grão grandes e superiores ao das ligas solubilizadas, este resultado e com base na propriedades mecânicas das ligas na condição solubilizada indicam que estas ligas devem apresentar baixa tenacidade. Faria (2001), verificou uma queda na tenacidade da ZAC de ligas de aço com a presença de cromo e molibdênio associado a tamanho de grão grandes, devido a uma menor energia de contornos de grão, favorecendo a maior propagação de trincas. Uma possível solução seria empregar energias mais baixas ou adicionar elementos estabilizadores do grão como níquel, nióbio, titânio e alumínio (FOLKARD, 1988; BUSSINGER, 1978).

As análises por microscopia ótica da zona fundida (ZF) da liga A1, para os 5 (cinco) parâmetros empregados, é apresentada na Figura 65. Nela é possível verificar que independente do parâmetro de soldagem a liga A1 apresenta uma microestrutura ferrítica com a presença de grãos colunares e equiaxiais, morfologia típica da ZF de ligas ferríticas (LIPPOLD E KOTECKI, 2005; KOU, 2005).

O aspecto da ZF observado para a liga A1 confirma o resultado obtido no diagrama da Figura 38 indicando que independente da temperatura, após a solidificação, a liga deveria apresentar uma microestrutura ferrítica. As áreas escuras em formato de losango (Figura 65b) são as impressões dos ensaios de microdureza.

Na Figura 66 tem-se a ZAC da liga A1 considerando os parâmetros empregados. Para ambos os parâmetros a microestrutura da ZAC permanece ferrítica.

Fazendo uma análise da influência da técnica de energia tipo V (variação da velocidade de soldagem para a mesma corrente) na ZAC, observa-se que a diminuição da velocidade de soldagem (parâmetros T1, T2 e T3, Figura 66a, Figura 66b e Figura 66c, respectivamente) não resultou em mudanças tanto na microestrutura quanto no tamanho de grão, confirmando as análises de variância realizadas. O que pode ser verificado é a presença de grãos grandes e pequenos para a microestrutura da ZAC considerando uma mesma velocidade empregada.

Ao se fazer a análise da técnica de energia tipo I (T4, T2 e T5, velocidade de soldagem constante e aumento da corrente), nota-se a presença de grãos menores para a soldagem com o parâmetro T5 (energia de 10 kJ/cm), conforme pode ser verificado na medida do tamanho de grão apresentada na Tabela 27 e Figura 64a.

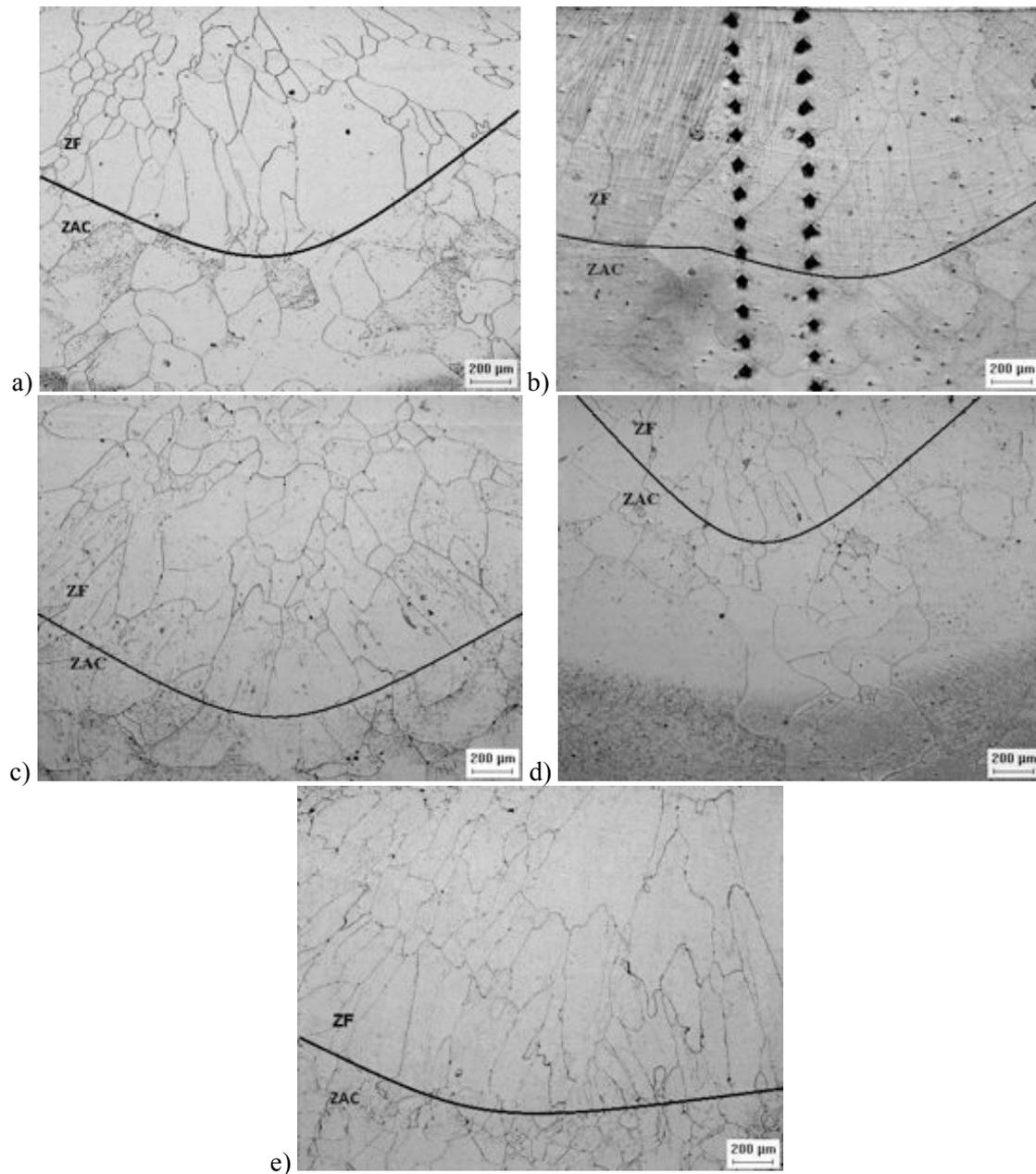


Figura 65. Micrografias da ZF da liga A1. Aumento 50X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.

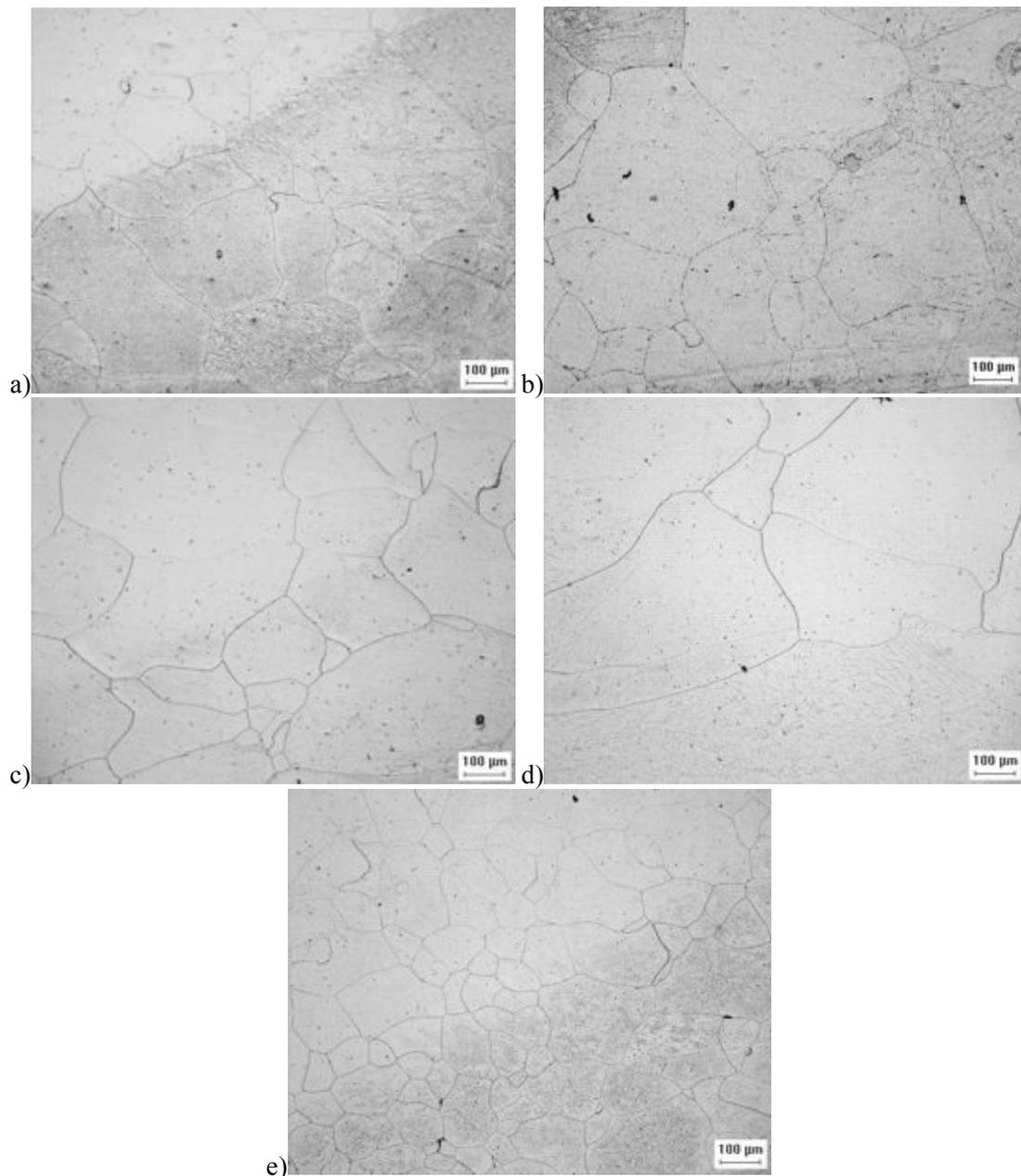


Figura 66. Micrografias da ZAC da liga A1. Aumento 100X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.

A Figura 67 mostra a ZF da liga B1, para os 5 (cinco) parâmetros empregados, onde percebe-se, semelhante ao observado para a liga A1 uma microestrutura ferrítica com a presença de grãos colunares e equiaxiais. Os teores de elementos presentes nesta liga favorecem a formação de ferrita, confirmado pelo diagrama da Figura 39, com uma possível formação de precipitados. As áreas escuras em formato de losango (Figura 67b) são as impressões dos ensaios de microdureza.

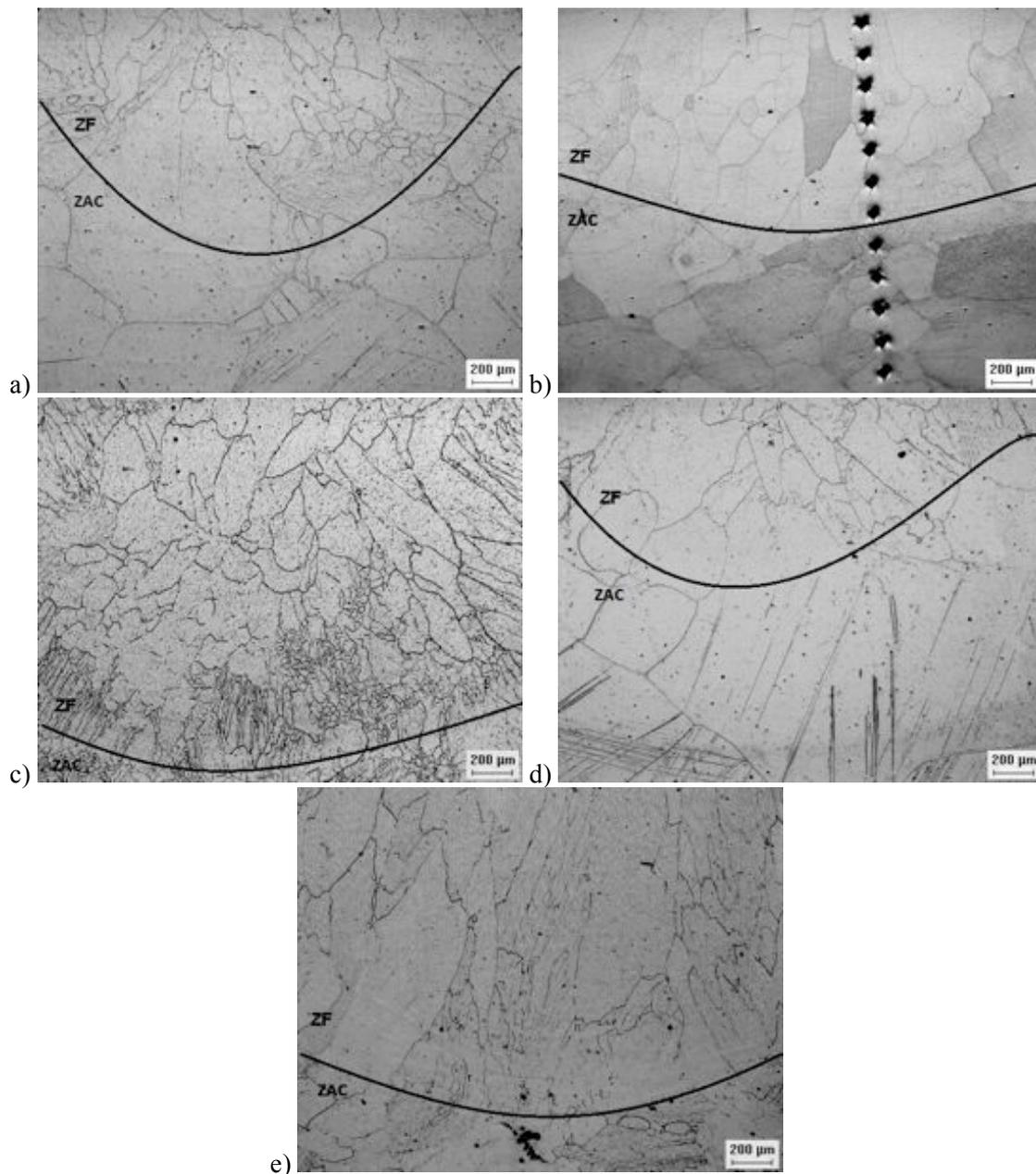


Figura 67. Micrografias da ZF da liga B1. Aumento 50X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.

A ZAC da liga B1, para os parâmetros empregados, é apresentada na Figura 68. Nela é possível verificar uma microestrutura ferrítica. Da mesma forma que fora observado para a ZAC da liga A1 a análise da influência da variação da velocidade de soldagem (técnica de energia tipo V) para a ZAC da liga B1 (parâmetros T1, T2 e T3, Figura 68a, Figura 68b e Figura 68c, respectivamente) não resultou em mudanças tanto na microestrutura quanto no tamanho de grão. Este comportamento era esperado uma vez que as análises de variância indicaram que não há diferença significativa para o tamanho de grão ASTM para técnica de energia tipo V. O que pode

ser verificado é a presença de grãos grandes e pequenos para a microestrutura da ZAC considerando uma mesma velocidade empregada.

Considerando o aumento da corrente (técnica de energia tipo I) para uma mesma velocidade (parâmetros T4, T2 e T5, Figura 68a, Figura 68b e Figura 68c, respectivamente) foi verificado que o parâmetro T5 (maior corrente energia de 10 kJ/cm) apresentou grãos menores, da mesma forma que fora observado para o parâmetro T5 liga A1 (Figura 66e), o que está de acordo com o apresentado na Tabela 27 e Figura 64a.

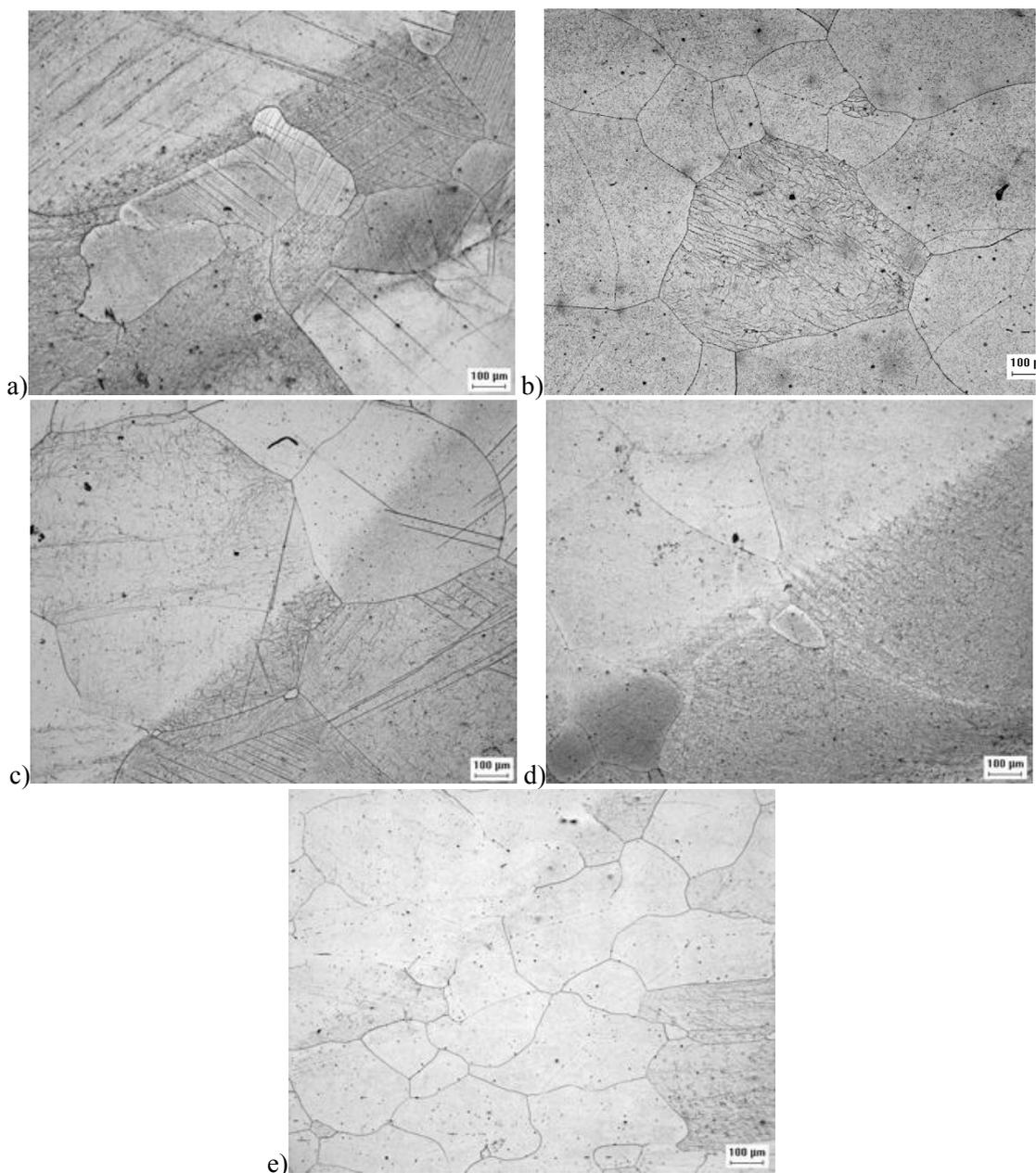


Figura 68. Micrografias da ZAC da liga B1. Aumento 100X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.

A ZF da liga E1 (Figura 69) apresentou o mesmo comportamento observado para a ZF da liga A1 e da liga B1, com microestrutura ferrítica de grãos colunares e equiaxiais.

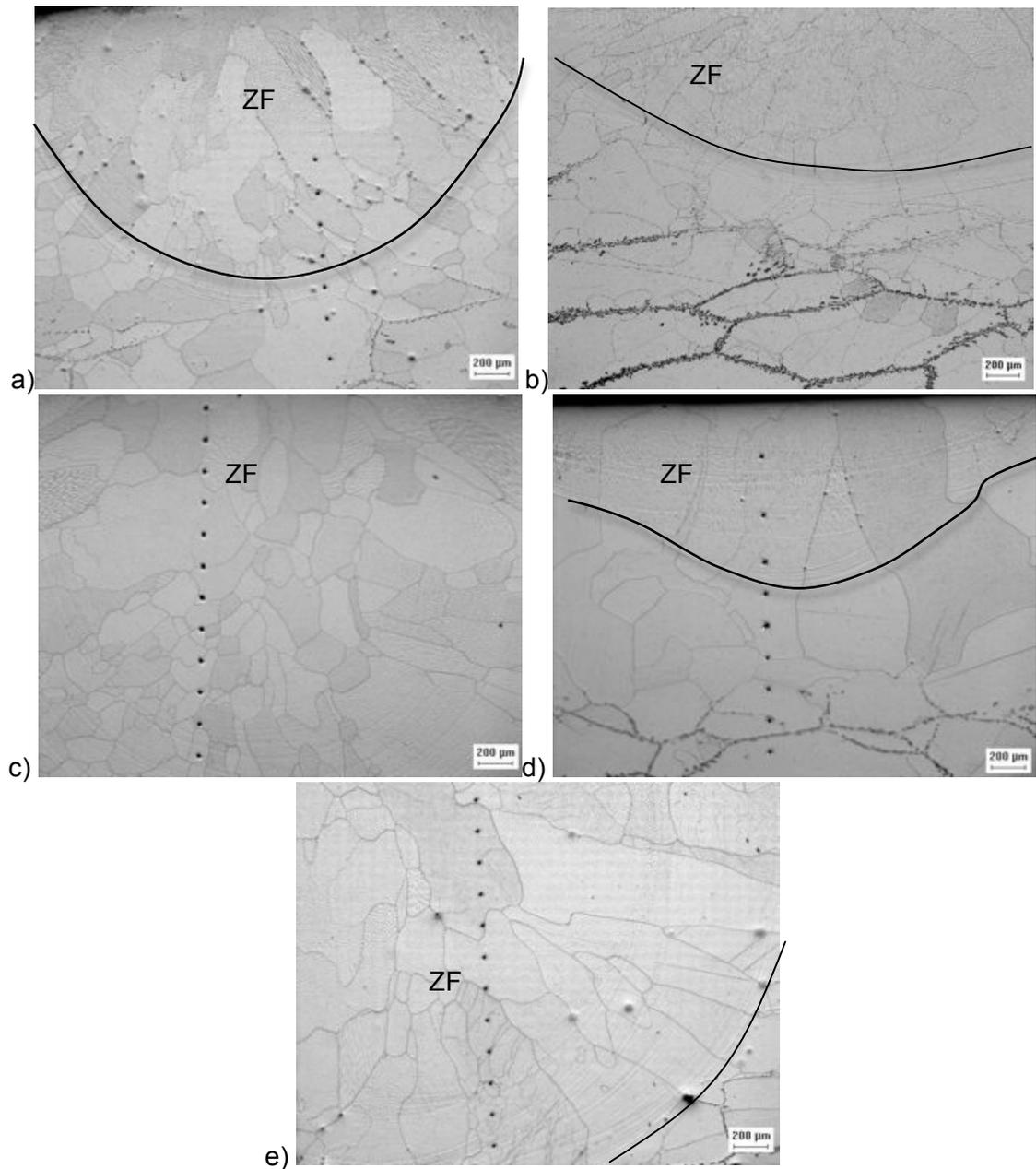


Figura 69. Micrografias da ZF da liga E1. Aumento 50X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.

Na Figura 70 tem-se a ZAC da liga E1, onde se percebe, além da microestrutura ferrítica, já observada nas ligas A1 e B1, a presença de regiões escuras formadas ao longo dos contornos de grão. De acordo com o diagrama da Figura 40, as possíveis fases a serem formadas, além da ferrítica, são χ , σ e μ , difusionais. A morfologia destas regiões são semelhantes a morfologia da fase χ , conforme foi observado no trabalho de Kim e Kwon (1999). A formação desta fase é favorecido pelo aumento dos teores de cromo e molibdênio e, desta forma, a sua formação seria mais favorável para as ligas A1, B1, E2 e E3 (possuem teores de cromo e molibdênio superiores ao da liga E1), contudo não foi verificado a formação da fase observada (ZAC da liga E1) para as demais ligas, o que descarta esta possibilidade. Uma vez que as fases χ , σ e μ são difusionais, para a realização das soldagens das 5 (cinco) ligas não foi feito preaquecimento de tal forma que fosse favorecido um resfriamento rápido, tentando evitar a formação de fases difusionais indesejáveis.

Nestas condições uma possível fase que poderia aparecer seria a martensita (não difusional). Para haver a formação da martensita seria necessário que esta liga apresentasse a formação de austenita. Como pode ser verificado no diagrama da Figura 40 não há formação de austenita, contudo o mesmo foi levantado considerando somente os elementos Fe, Cr e Mo e, ao observar a Tabela 12 tem-se, ainda, a presença de elementos como C, Mn e Si.

Sendo assim os diagrama para as ligas A1, B1, E1, E2 e E3 foram plotados novamente, considerando todos os elementos da Tabela 12. Percebe-se que a liga E1 (Figura 73), além das fases já observadas, apresenta a formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e M_6C , observados em todas as ligas, e de austenita, não observada nas ligas A1 (Figura 71), B1 (Figura 72), E2 (Figura 74) e E3 (Figura 75). Uma vez que a formação de austenita só foi verificado para a liga E1, com base nos novos diagramas, e, considerando, as condições de soldagem realizada há um indício de que a fase observada a partir da ZAC da liga E1 pode ser martensita.

Silva (2006), verificou a formação de martensita, com morfologia semelhante à apresentada na Figura 70, no aço ferrítico AISI 410S submetido à soldagem com eletrodo revestido empregando diferentes níveis de energia.

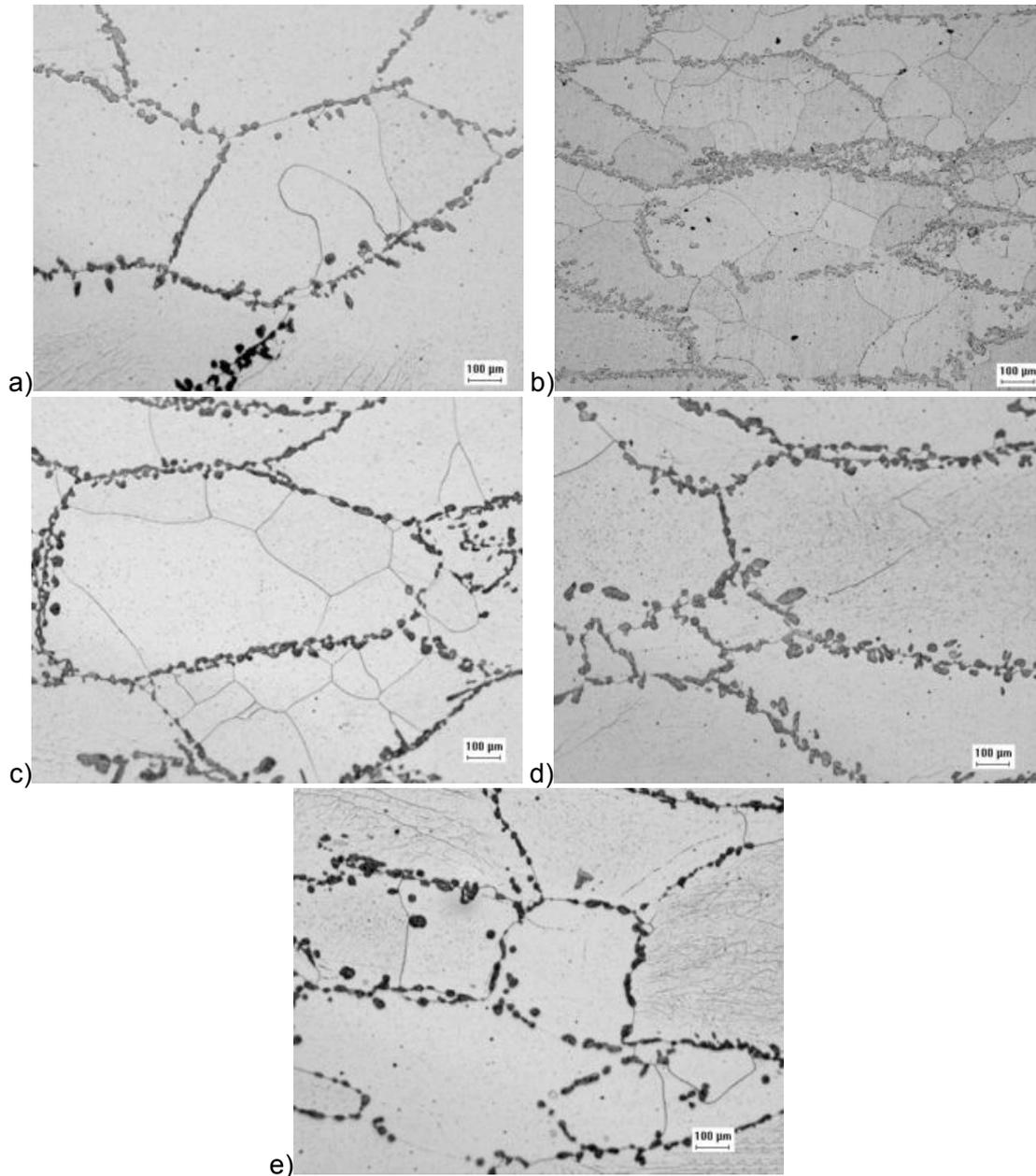


Figura 70. Micrografias da ZAC da liga E1. Aumento 100X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.

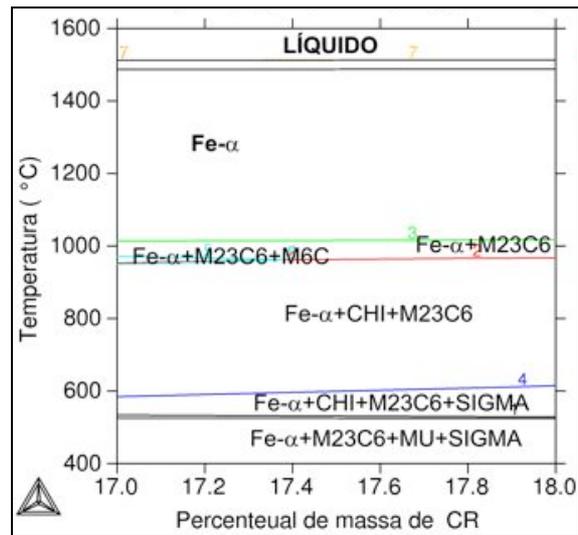


Figura 71. Diagrama de fase para liga A1 (17,6 Cr – 5,3 Mo).

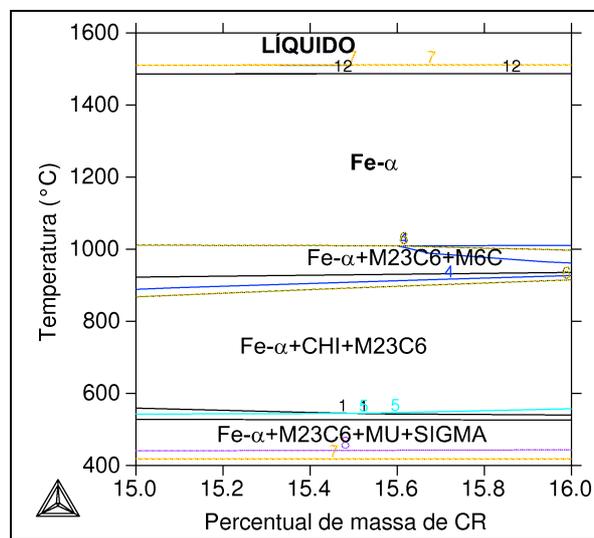


Figura 72. Diagrama de fase para liga B1 (15,6 Cr – 5,3 Mo).

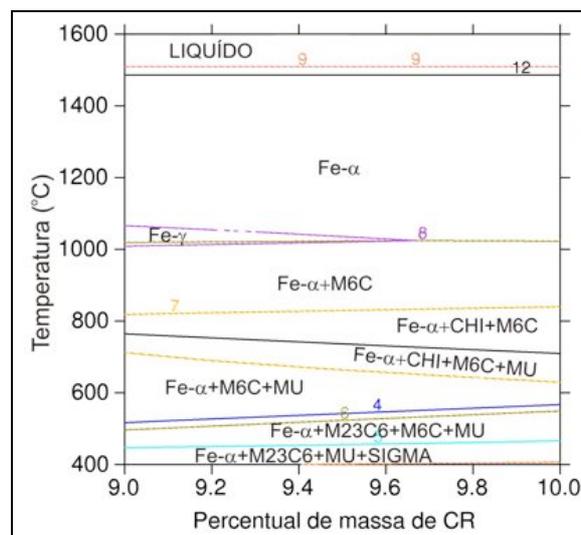


Figura 73. Diagrama de fase para liga E1 (9,5 Cr – 5,3 Mo).

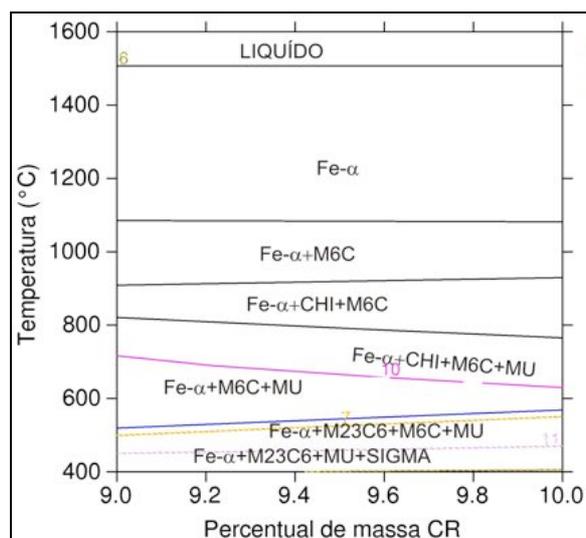


Figura 74. Diagrama de fase para liga E2 (9,5 Cr – 7,3 Mo).

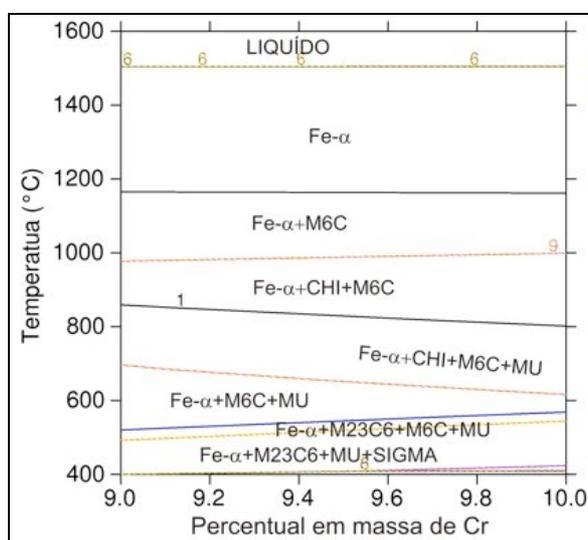


Figura 75. Diagrama de fase para liga E3 (9,6 Cr – 9,3 Mo).

Foram realizadas as análises por EBSD nas amostras soldadas da liga E1, onde os resultados das análises são apresentadas como está mostrado na Figura 76 e na Tabela 30. Através do EBSD da Figura 76 é possível verificar que, além de ferro- α , há a presença da martensita nos precipitados observados na solda da liga E1. Com base nos resultados do diagrama da Figura 73, nas condições de soldagem e no EBSD, conclui-se que a fase observada na liga E1, após a soldagem autógena é martensita. Estes resultados vêm confirmar a importância do software termodinâmico no auxílio da previsão de possíveis fases a serem formadas.

A formação de uma rede de martensita ao longo dos contornos de grão de aços ferríticos (no caso de ligas com maiores teores de intersticiais) é uma das causas da fragilização da região da solda (MODENESI *et. al.*, 1992).

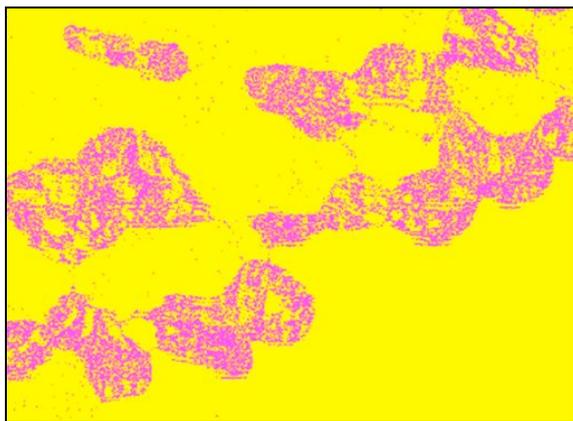


Figura 76. EBSD da liga E1, aumento de 4000 x.

Tabela 30. Percentual das fases identificadas através do EBSD da Figura 76.

Fase	%
Não Identificada	3,2
Ferro alfa (área clara)	78,6
Martensita (área escura)	18,2

Na tentativa de evidenciar a presença da martensita, a liga E1 soldada foi submetida a um reagente chamado de Rigsbee and Vander Arend (VOORT *et al.*, 1992), específico para revelação desta fase. O aspecto da martensita está mostrado na Figura 77. Este resultado é mais uma evidência da formação de martensita após a solda da liga E1.

Foram realizadas análises por MEV e EDX tanto nos precipitados quanto na matriz da liga E1 (Figura 78 e Figura 79). Como pode ser visto na Figura 78 observa-se uma microestrutura típica da martensita em placas. O EDX apresentado na Figura 79 mostra que não há diferença na composição química entre o precipitado observado e a matriz do material, fortalecendo a hipótese da martensita.

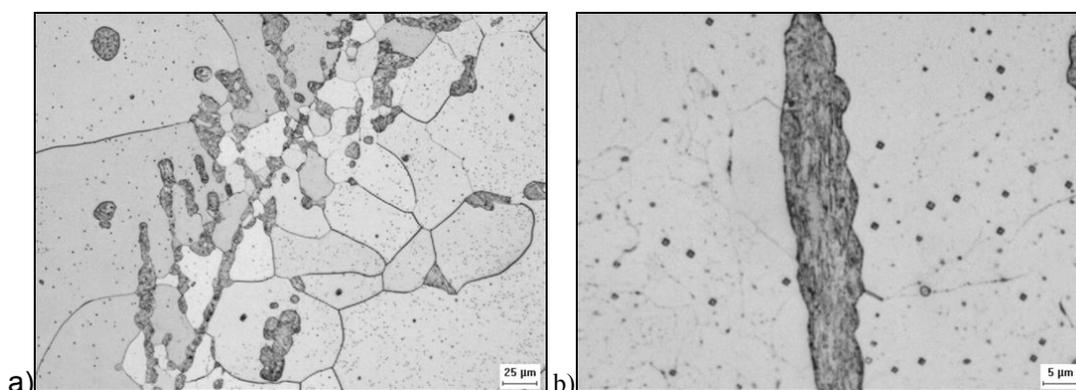


Figura 77. Microscopia ótica da martensita observada na liga E1. a) Aumento 200X. b) Aumento 1000X.

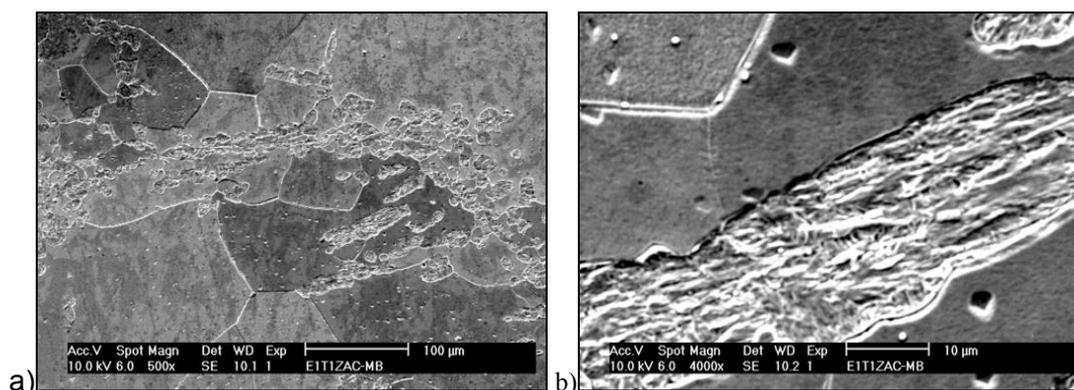


Figura 78. Microestrutura dos precipitados observados nas regiões após a solda da Liga E1. a) Aumento de 500X. b) Aumento de 4000X.

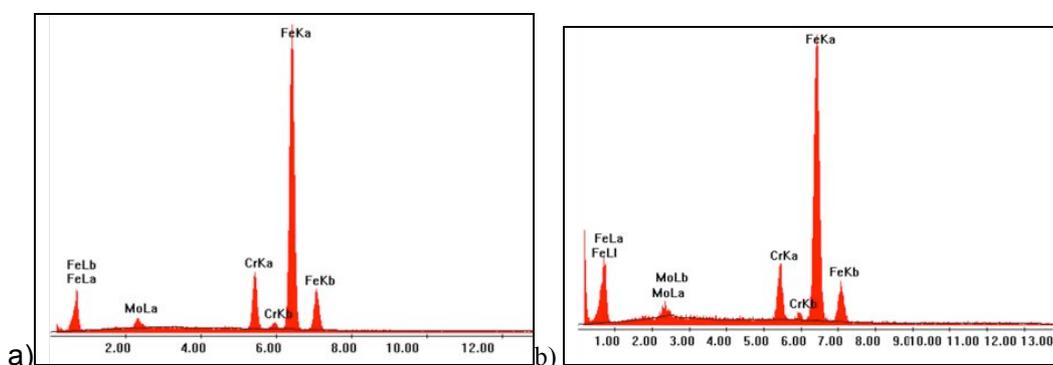


Figura 79. Análise de composição química das regiões após o metal de solda da liga E1. a) Precipitado (Figura 78a). b) Matriz da liga E1.

Com um comportamento semelhante aos das ligas A1, B1 e E1, a ZF da liga E2 (Figura 80) também apresentou uma microestrutura ferrítica com a presença de grãos colunares e equiaxiais, confirmando o indicado na Figura 41 e Figura 74.

A ZAC da liga E2 (Figura 81) apresentou uma microestrutura ferrítica para os parâmetros empregados da mesma forma que fora observado para as ligas A1 e B1, não sendo observado a formação da fase identificada como martensita na liga E1. Este resultado está de acordo com os diagramas da Figura 41 e Figura 74 que indicam que esta liga deve apresentar uma microestrutura ferrítica e com a formação de outras fases difusionais. A microestrutura obtida para a liga E2 reforça o argumento utilizado para justificar a formação de martensita na liga E1.

Fazendo a análise da influência da técnica de energia tipo V na microestrutura ZAC (Figura 81), observa-se que a diminuição da velocidade de soldagem (parâmetros T1, T2 e T3, Figura 81a, Figura 81b e Figura 81c, respectivamente) não resultou em mudanças tanto na microestrutura quanto no tamanho dos grãos. O que

pode ser verificado é a presença de grão grandes e pequenos para a microestrutura da ZAC considerando uma mesma velocidade empregada.

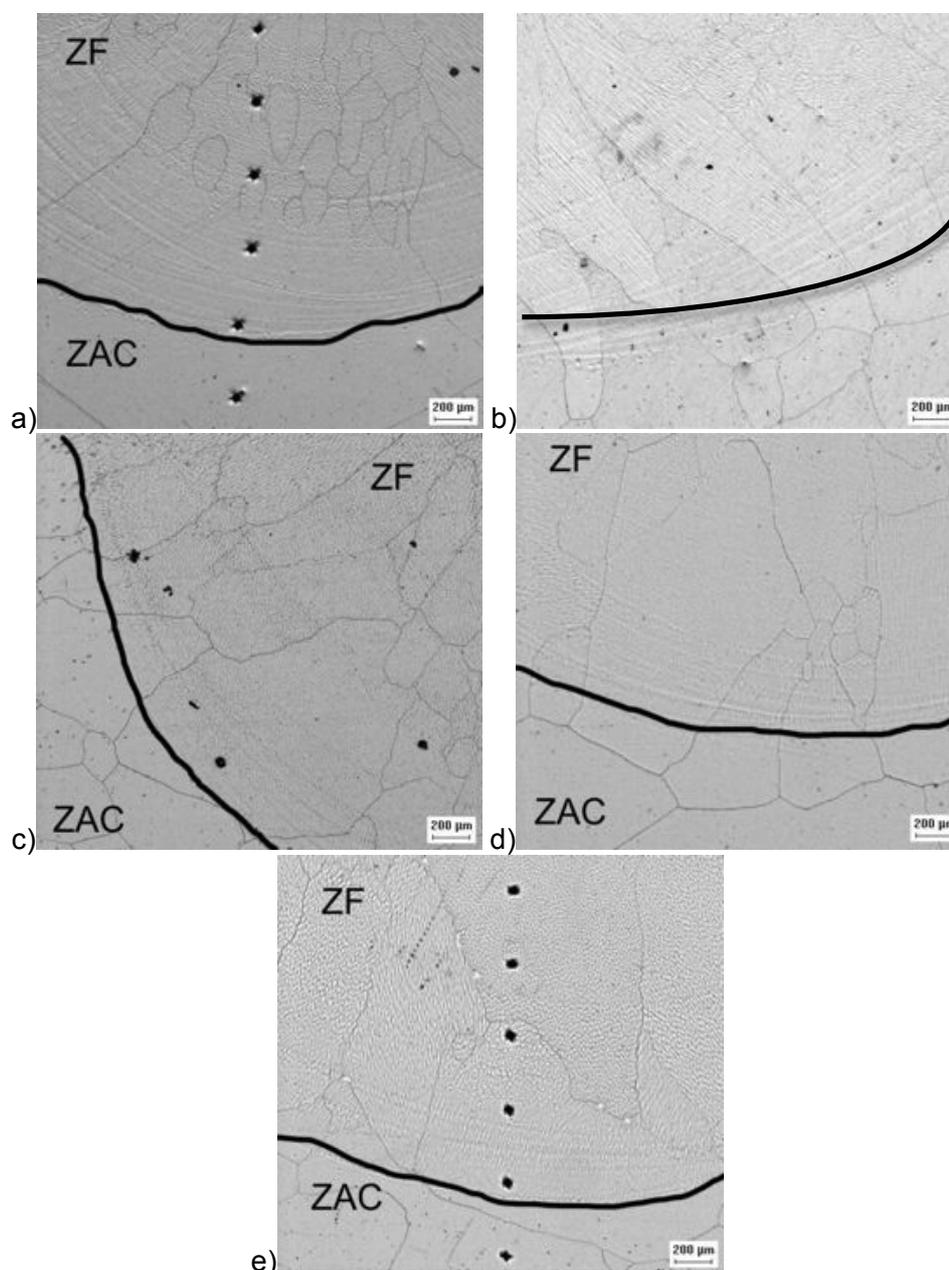


Figura 80. Micrografias da ZF da liga E2. Aumento 50X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.

Ao se fazer uma análise da técnica de energia tipo I (parâmetros T4, T2 e T5, velocidade constante e corrente aumentando, Figura 81d, Figura 81b e Figura 81e, respectivamente) observa-se comportamento semelhante ao obtido para a variação da velocidade, não sendo verificado uma mudança tanto na microestrutura quanto no tamanho dos grãos. As microestruturas observadas na Figura 81 estão de acordo com as análises de variância realizadas que indicaram que os percentuais de cromo e

molibdênio, a energia de soldagem e a técnica de energia não influenciaram o tamanho de grão da ZAC (Tabela 29).

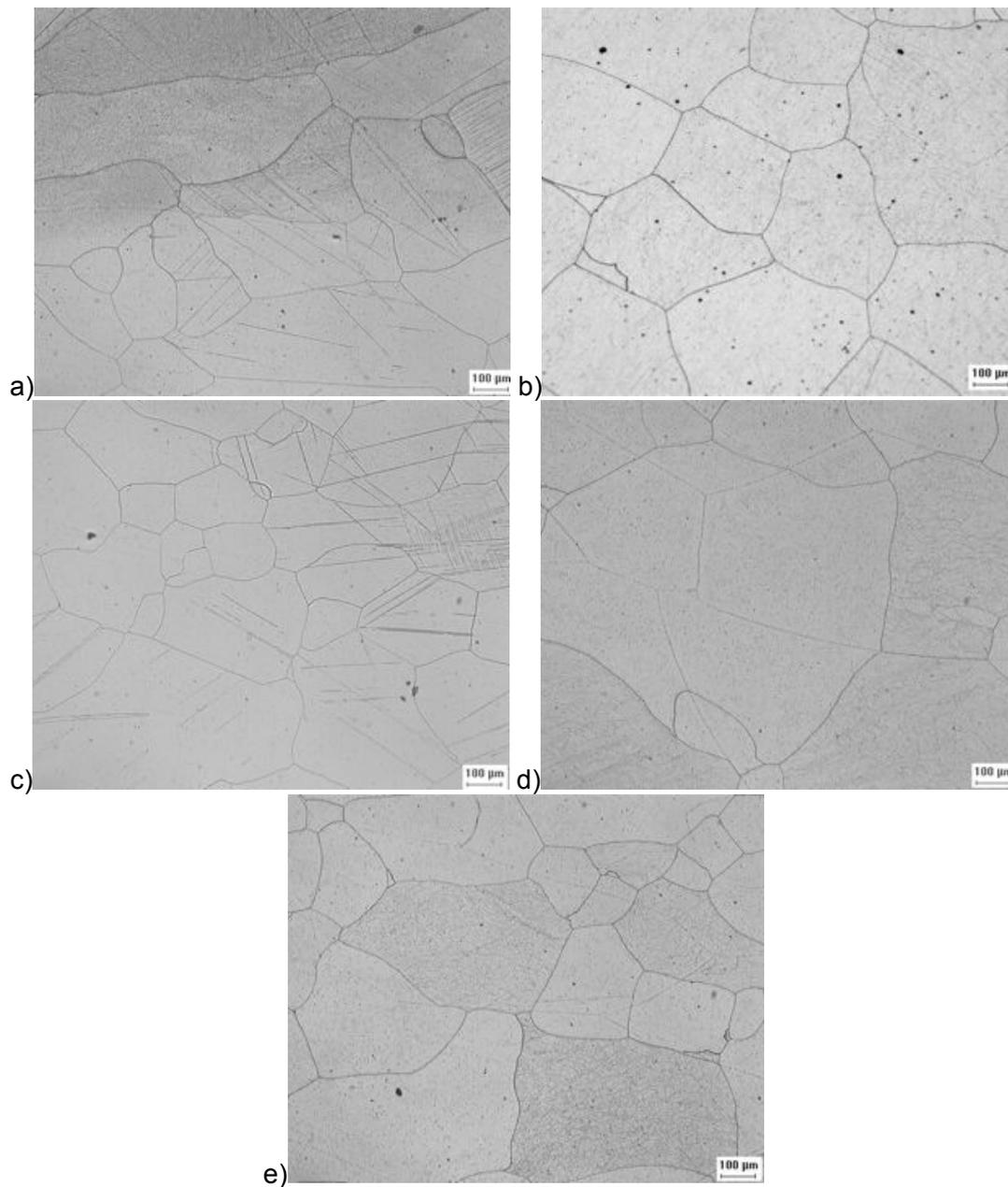


Figura 81. Micrografias da ZAC da liga E2. Aumento 100X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.

Os resultados obtidos através de microscopia ótica para as regiões da solda da liga E3 (Figura 82 e Figura 83) são semelhantes aos das ligas A1, B1 e E2, com uma microestrutura ferrítica. A ZAC da liga E3 também não apresentou a formação da martensita observada na liga E1.

Diferente da liga E1, não houve a formação de precipitados nos contornos de grão na ZAC das ligas E2 e E3. O maior teor de molibdênio das ligas E2 e E3, em

comparação com a liga E1, torna mais favorável a formação das fases intermetálicas difusionais para as ligas E2 e E3 do que para a liga E1. Uma vez que não foi observada a presença de fases precipitadas nos contornos das ligas E2 e E3, tem-se mais uma evidência de que a fase formada após a soldagem da liga E1 não é uma fase difusional e sim a martensita.

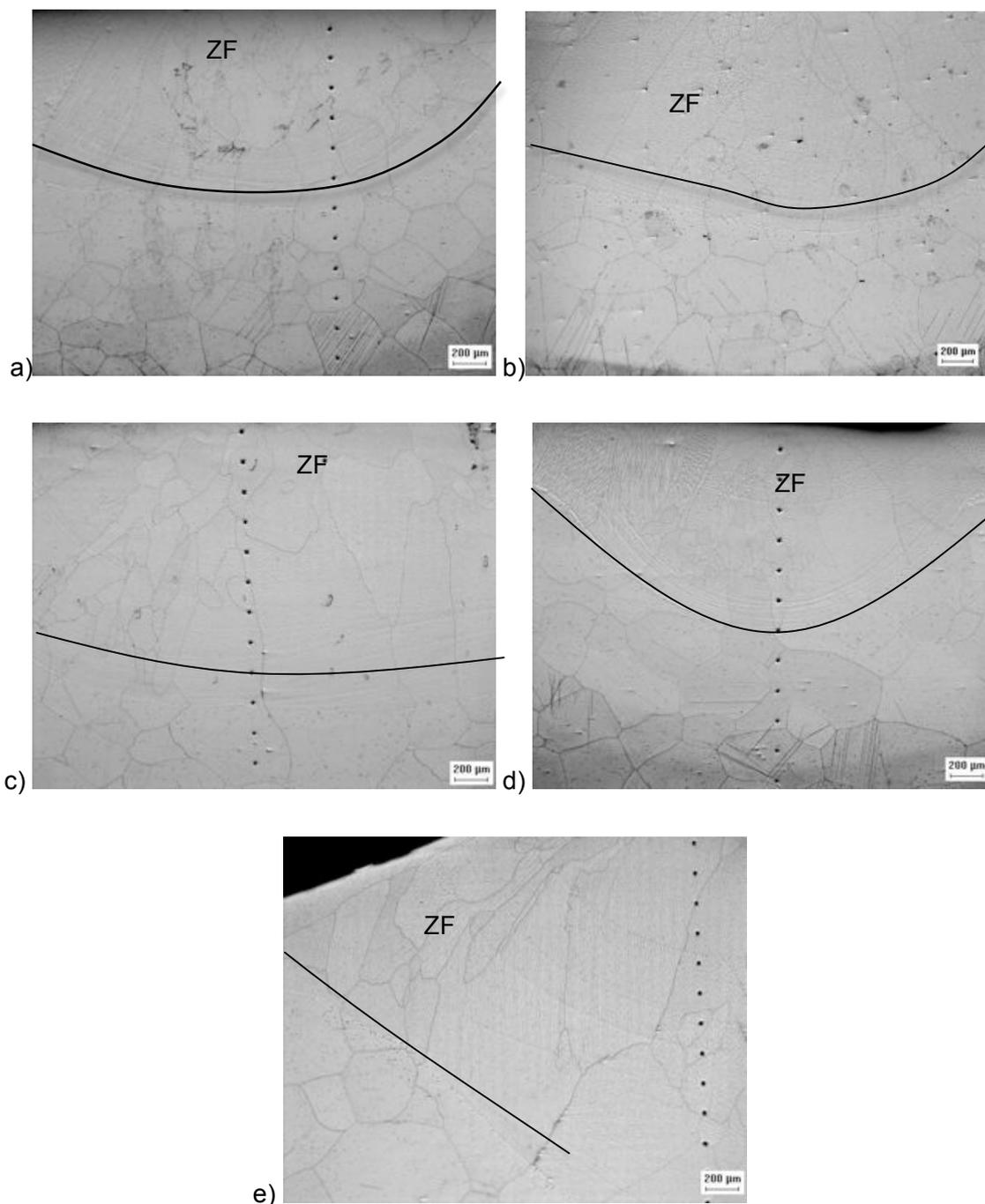


Figura 82. Micrografias da ZF da liga E3. Aumento 50X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.

A análise da técnica de energia tipo V na ZAC mostra que a diminuição da V (parâmetros T1, T2 e T3, Figura 83a, Figura 83b e Figura 83c, respectivamente) não

resultou em mudanças tanto na microestrutura quanto no tamanho dos grãos. O que pode ser verificado é a presença de grão grandes e pequenos para a microestrutura da ZAC considerando uma mesma velocidade empregada.

Ao se fazer uma análise técnica de energia tipo I (velocidade constante e corrente aumentando, Figura 83d, Figura 83b e Figura 83e) observa-se comportamento semelhante ao obtido para a variação da V, não sendo verificado uma mudança tanto na microestrutura quanto no tamanho dos grãos, confirmando o resultado da Tabela 29, que mostrou que a técnica de energia não afetou o tamanho de grão da ZAC.

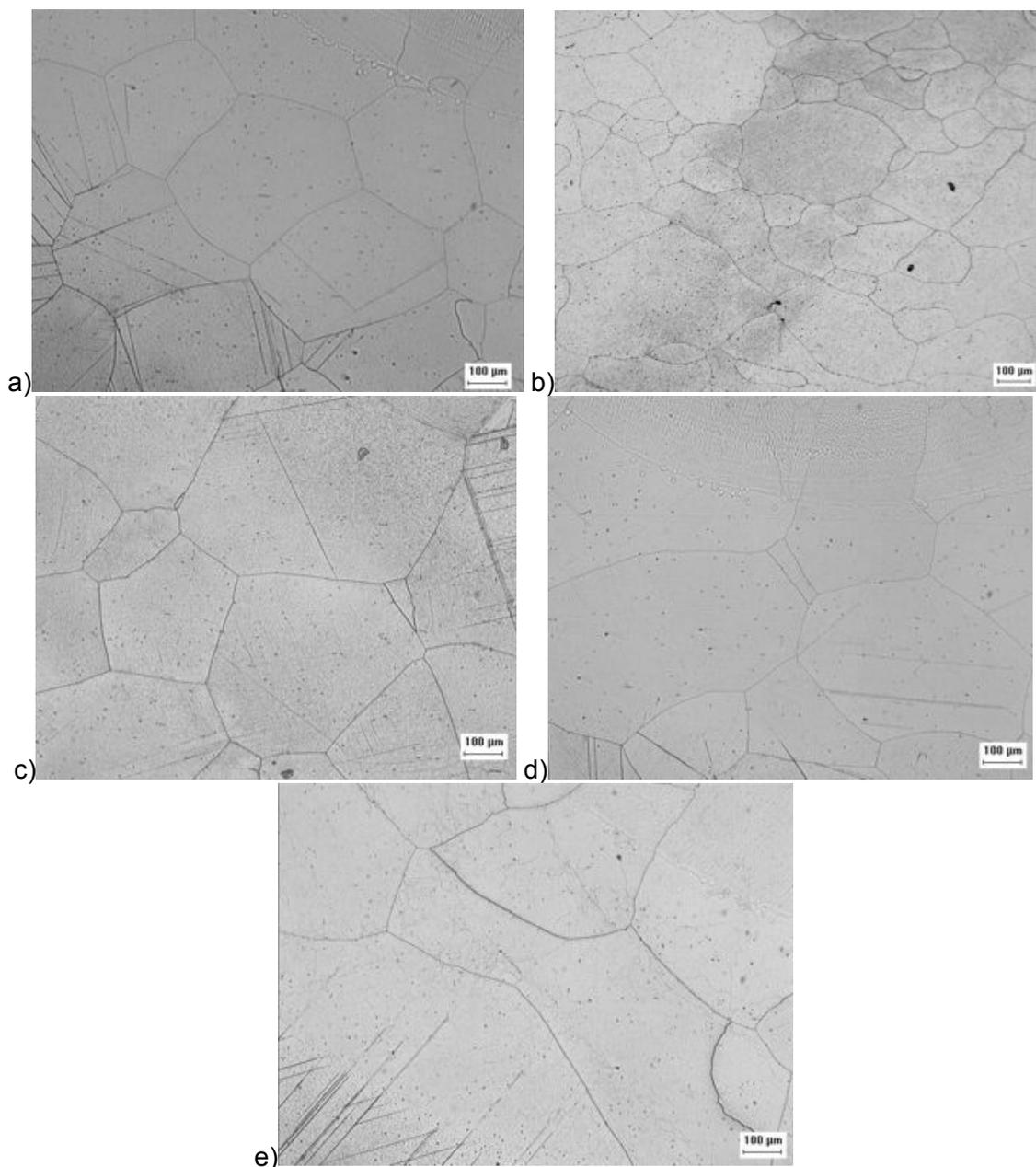


Figura 83. Micrografias da ZAC da liga E3. Aumento 100X. a) Condição T1. b) Condição T2. c) Condição T3. d) Condição T4. e) Condição T5.

Na Figura 84, tem-se a microestrutura das ligas estudadas com um aumento de 1000 X com o intuito de mostrar os precipitados formados nas diferentes ligas para todos os parâmetros empregados. Os precipitados foram observados para as regiões a partir da ZAC em direção ao material de base. Foi verificado que, exceto a liga E1 em que foi verificada a presença de martensita, as demais ligas apresentaram precipitados com morfologia semelhante.

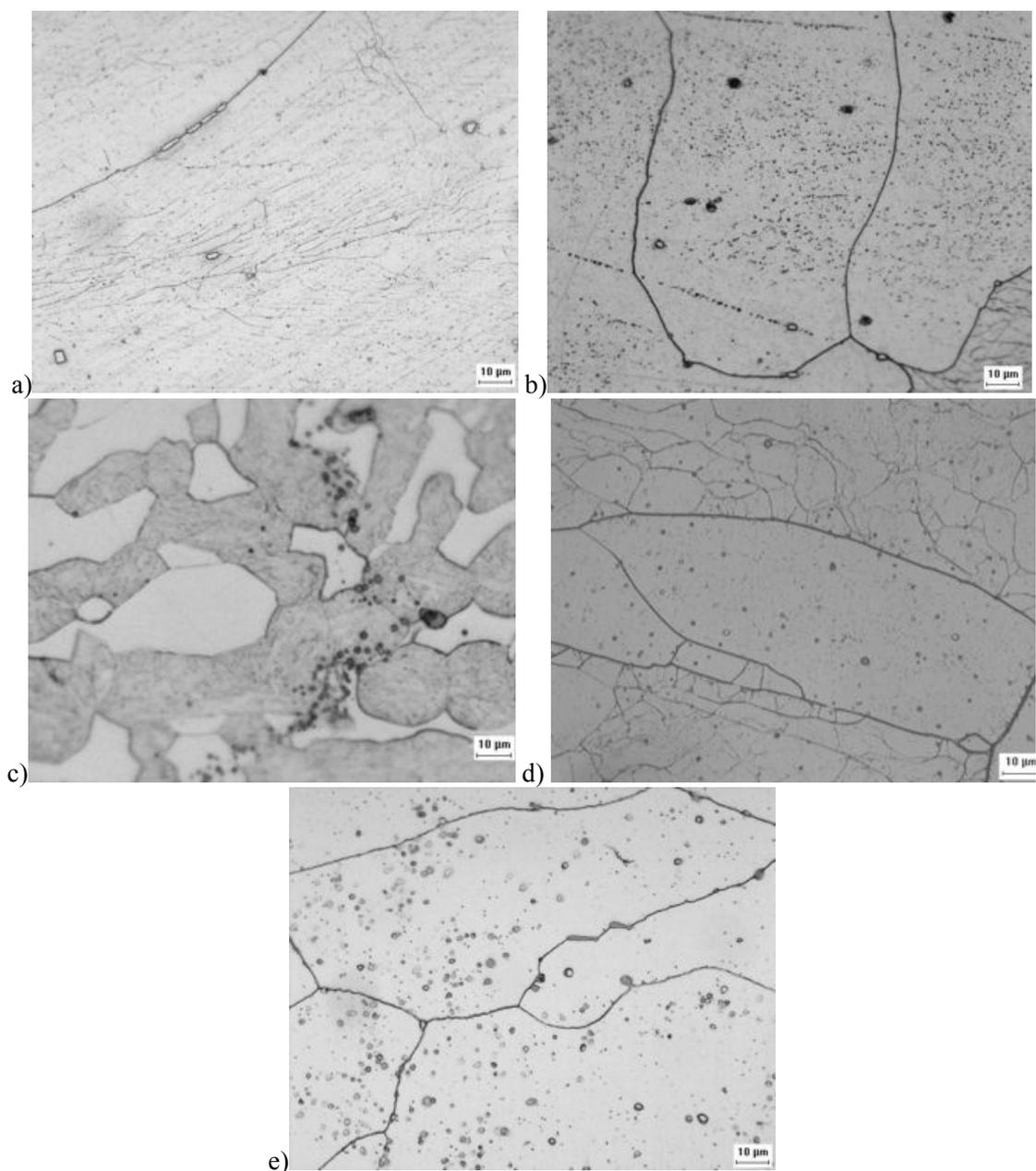


Figura 84. Micrografias das ligas após soldagem autógena. Aumento 1000X. a) Liga A1 Condição T2. b) Liga B1 Condição T5. c) Liga E1 Condição T1. d) Liga E2 Condição T4. e) Liga E3 Condição T2.

Os precipitados da liga E1 (Figura 84c) a princípio foram identificados como sendo martensita. As ligas restantes apresentaram precipitados com morfologia semelhante as fases χ , μ ou carbonetos.

Destaca-se que não foram observados a presença de defeitos (como trincas, por exemplo) ao longo das diferentes regiões da solda das ligas estudadas, independente da energia empregada.

5.5.2 Caracterização da Microdureza

NA Tabela 31 e na Tabela 32 são apresentados os resultados da análise de variância feita sobre o efeito da variação do percentual de cromo e molibdênio, da energia de soldagem e da técnica de energia sobre a microdureza da ZAC das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 após a soldagem TIG.

Conforme pode ser verificado na Tabela 31 e na Tabela 32, a microdureza da ZAC é afetada de forma significativa pelo diferentes teores de cromo e molibdênio e pela técnica de energia (tipo V e tipo I), contudo não é afetada pela energia de soldagem empregada.

Tabela 31. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de cromo sobre a microdureza da ZAC das ligas estudadas.

Variável Resposta	Fator de Controle	α
Microdureza da ZAC	Varição do teor de Cr	0,000
	Es	0,278
	TE	0,000

Tabela 32. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de molibdênio sobre a microdureza da ZAC das ligas estudadas.

Variável Resposta	Fator de Controle	α_{Mo}
Microdureza da ZAC	Varição do teor de Mo	0,000
	Es	0,622
	TE	0,000

A análise de variância da ZAC considerando o efeito da variação nos teores de cromo e molibdênio apresentou comportamento semelhante (Tabela 31 e Tabela 32). A microdureza da ZAC foi afetada estatisticamente ($\alpha < 5\%$) de forma significativa pelo diferentes teores de cromo e molibdênio das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 para as condições de soldagem empregadas (Tabela 15).

Na Figura 85 é apresentada a relação entre a variação dos teores de cromo (Figura 85a) e molibdênio (Figura 85b) com a microdureza da ZAC para as diferentes condições empregadas.

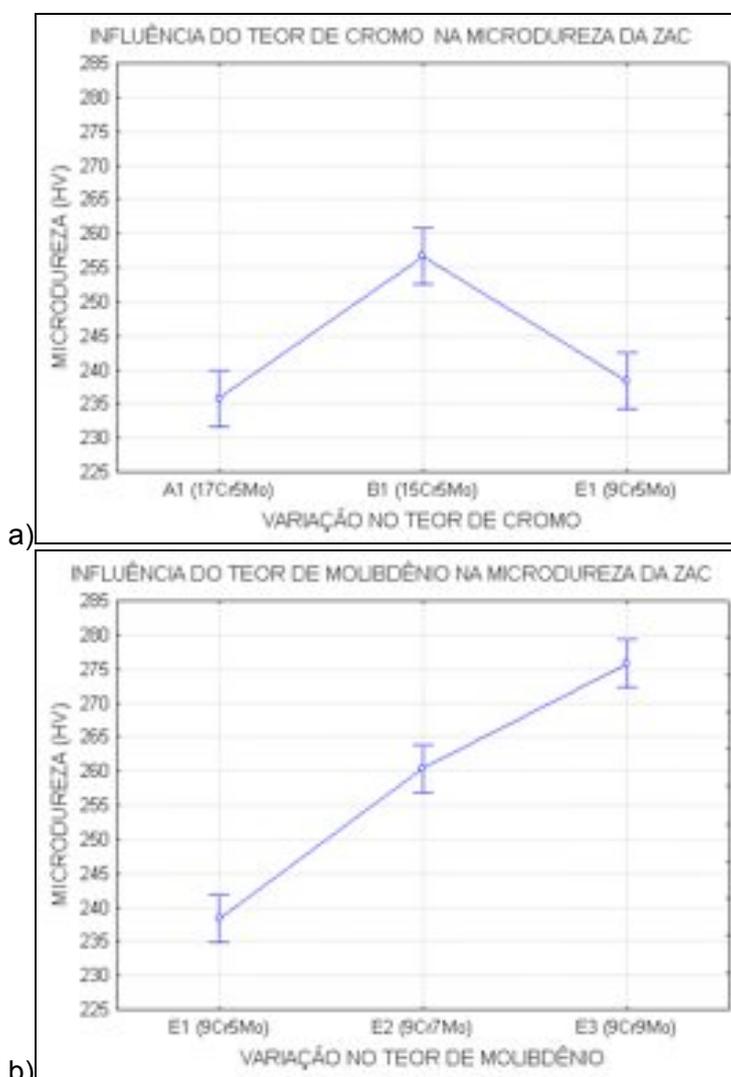


Figura 85. Influência da variação do teor de cromo ou molibdênio sobre a microdureza da ZAC após soldagem autôgena. a) Variação de cromo. b) Variação de Molibdênio.

Na Figura 85a verifica-se que a ZAC das ligas A1 e E1 apresentam microdureza semelhante, contudo inferiores ao da ZAC da liga B1.

Com o aumento no teor de molibdênio (ligas E1, E2 e E3) é verificado o aumento da microdureza da ZAC, como pode ser verificado na Figura 85b.

A variação do teor de cromo resultou em uma ZAC com microdureza inferior a ZAC das ligas com variação no teor de molibdênio, reforçando que o molibdênio apresenta um efeito mais significativo na microdureza das ligas, como já foi observado nas ligas solubilizadas.

Ao analisar os gráficos que mostram o efeito da energia de soldagem na microdureza da ZAC para as ligas com diferentes teores de cromo (ligas A1, B1 e E1, Figura 86a) e teores de molibdênio (ligas E1, E2 e E3, Figura 86b) é possível verificar que a energia de soldagem não afetou a microdureza da ZAC, conforme apresentado na Tabela 31 e na Tabela 32.

Na Figura 86 é possível verificar um comportamento semelhante na microdureza da ZAC em relação as energias de soldagem, independente da variação do teor de cromo ou molibdênio, onde é possível verificar uma tendência na diminuição da microdureza com o aumento da energia de soldagem.

Na Figura 87 tem-se o efeito técnica de energia empregada para os diferentes teores de cromo (Figura 87a) e molibdênio (Figura 87b). Verifica-se que a técnica de energia afeta de forma semelhante o comportamento da microdureza da ZAC para a variação nos teores de cromo (Figura 87a) e molibdênio (Figura 87b).

As microdurezas da ZAC são semelhantes para as energias de 8,0 kJ/cm e 10 kJ/cm, independente da técnica de energia. Já para a energia de 6,0 kJ/cm tem-se que a microdureza é diferente, com técnica de energia tipo I apresentando microdureza da ZAC inferior ao da técnica de energia tipo V.

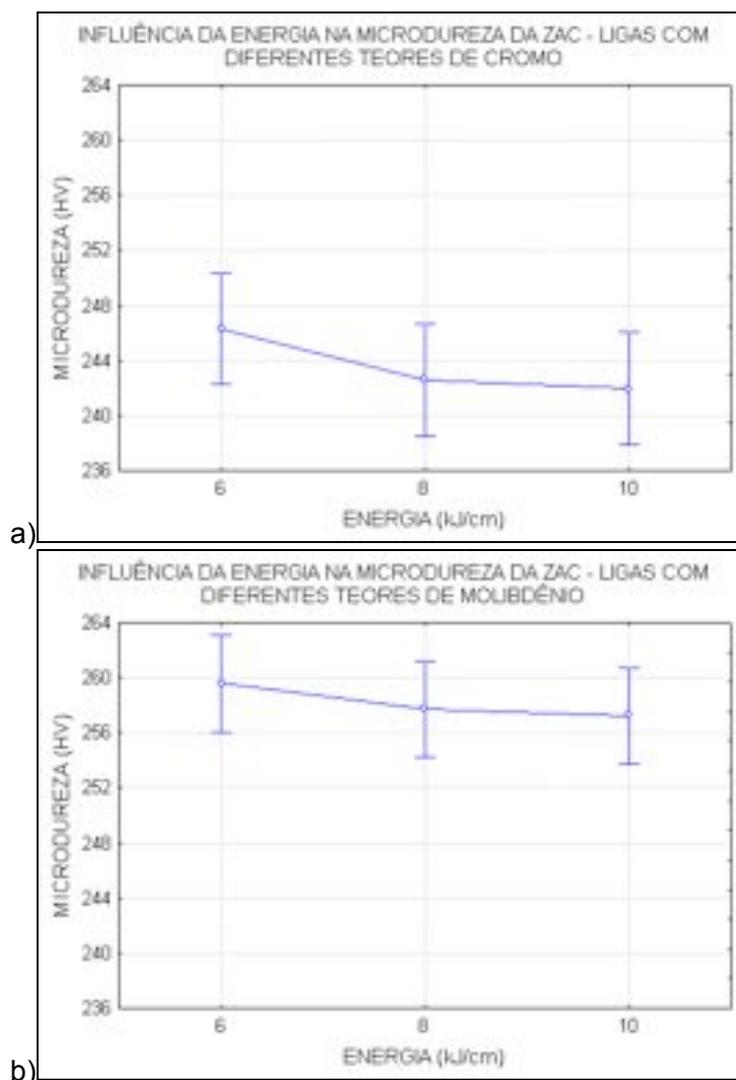


Figura 86. Influência da energia de soldagem sobre a microdureza da ZAC após soldagem autógena. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.

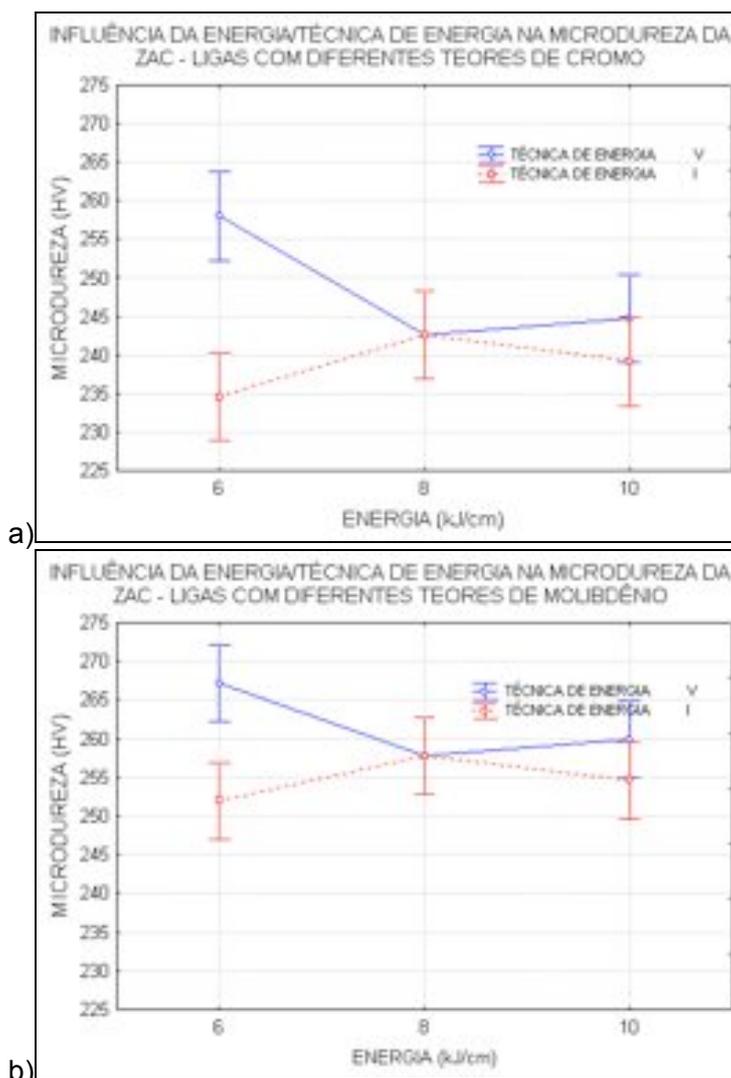


Figura 87. Influência da técnica de energia sobre a microdureza da ZAC após soldagem autógena. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.

A microdureza Vickers das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, após a soldagem autógena, medida a partir do metal de solda até o metal de base é apresentada da Figura 88 até a Figura 104. À distância zero corresponde a zona de ligação entre o MS e a ZAC

Pela observação da Figura 88 a Figura 92 verifica-se que o perfil de microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 para os diferentes parâmetros empregados não sofreu alterações, onde é possível observar um comportamento semelhante independente da liga soldada. A distância entre cada medida realizada foi de 0,2 mm. Contudo, as análises de variância indicam que a microdureza das ligas é afetada pelo percentual de cromo e molibdênio e pela técnica de energia.

Para a liga E1 é possível verificar a presença de alguns picos de dureza, medidos em cima dos precipitados identificados como martensita.

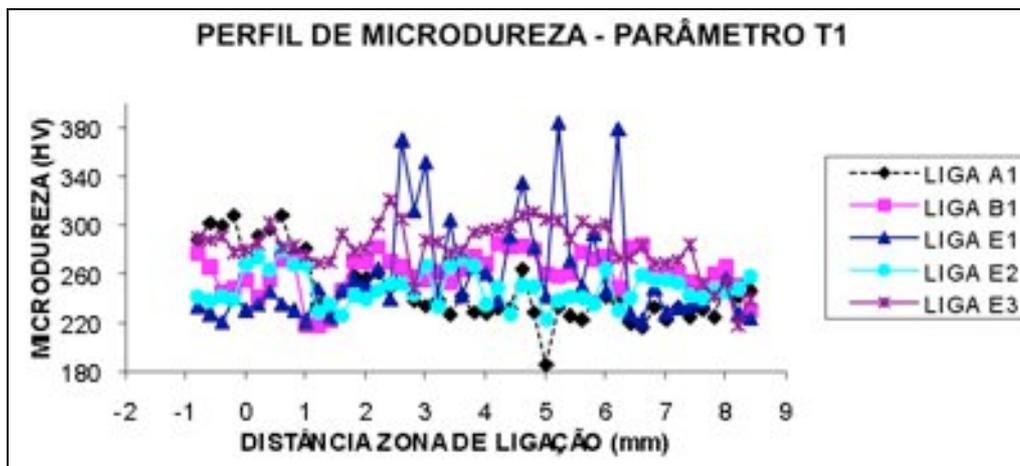


Figura 88. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro T1.

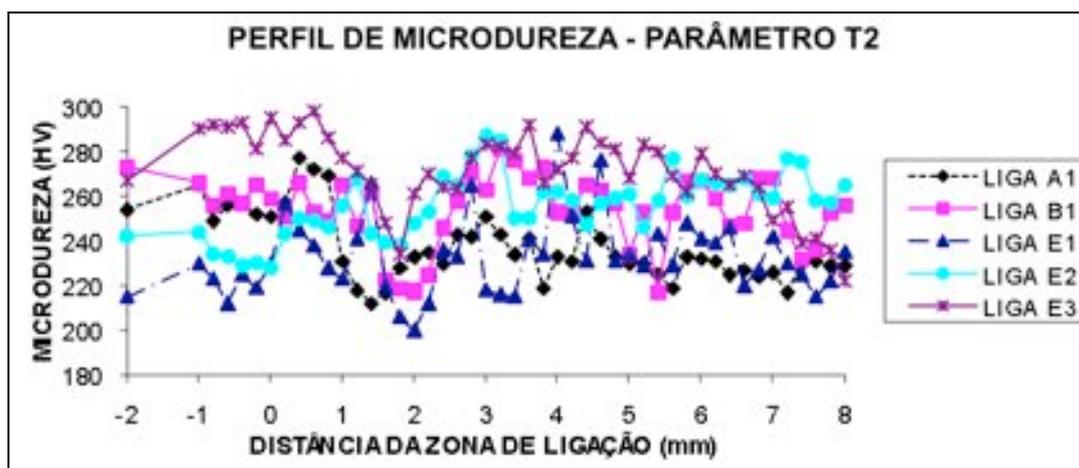


Figura 89. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro T2.

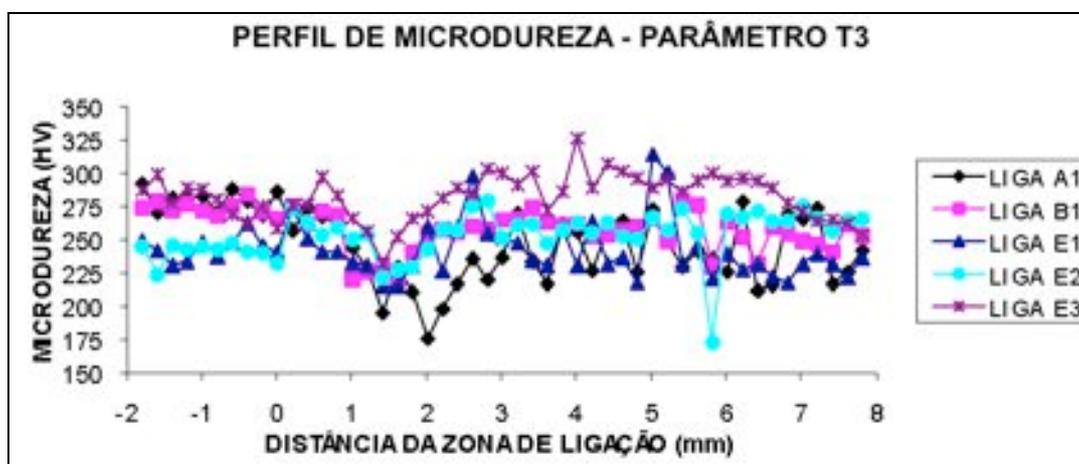


Figura 90. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro T3.

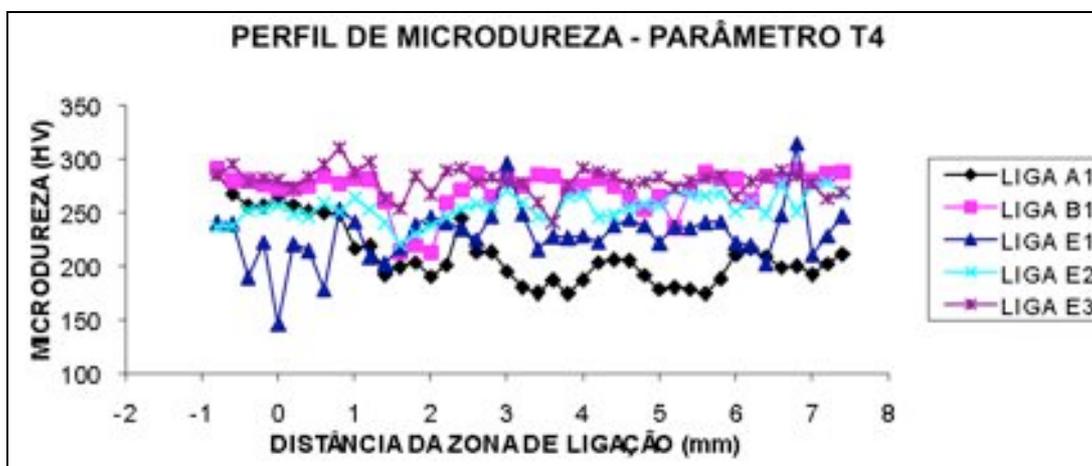


Figura 91. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro T4.

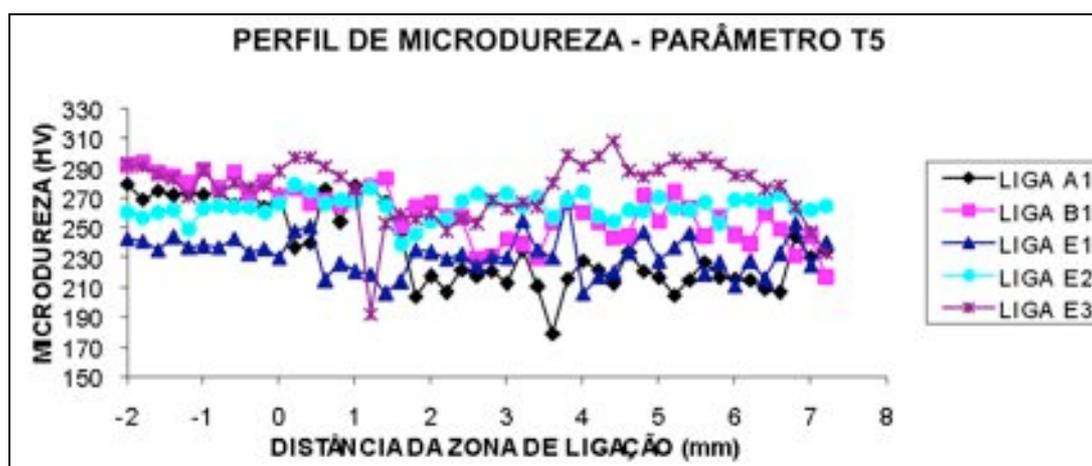


Figura 92. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro T5.

Quando foram analisadas as ligas com 5% de molibdênio (A1, B1 e E1, Figura 93), verifica-se que até a ZF as ligas A1 e B1 (17% e 15% de cromo, respectivamente) apresentam dureza com valores próximos e superiores ao da ZF da liga E1 (9% de cromo). Após a ZF este comportamento muda, não sendo possível verificar uma diferença entre os valores de dureza. Todavia existe uma tendência na dureza da liga B1 ser superior as demais. Estes resultados foram verificados para todas as condições de soldagem da ligas A1, B1 e E1. As análises de variância mostraram que existe uma diferença significativa na microdureza da ZAC da liga B1 em relação as ligas A1 e E1 (Figura 85a).

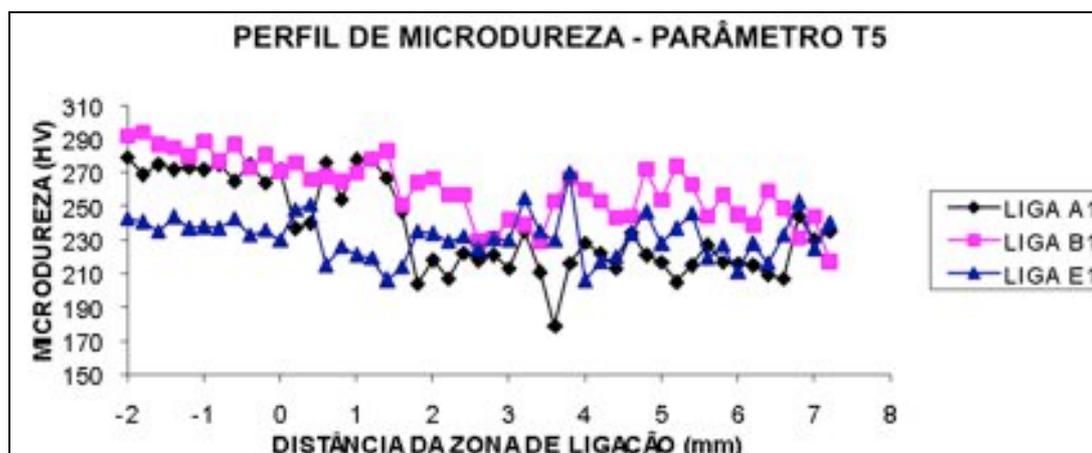


Figura 93. Variação do teor de Cr na microdureza das ligas, parâmetro T5.

O perfil de microdureza das ligas com mesmo teor de cromo e diferentes teores de molibdênio (E1, E2 e E3, Figura 94) mostra que as ligas E1 e E2 (5% e 7% de molibdênio) apresentaram dureza semelhante na ZF, inferiores a dureza da ZF da liga E3 (9% de molibdênio). Na ZAC e no MB verifica-se uma tendência de que a liga E3 apresente uma dureza superior a liga E2 e a liga E2 superior a Liga E1. Este resultado foi obtido para todos os parâmetros, confirmando o resultado apresentado na Figura 85b.

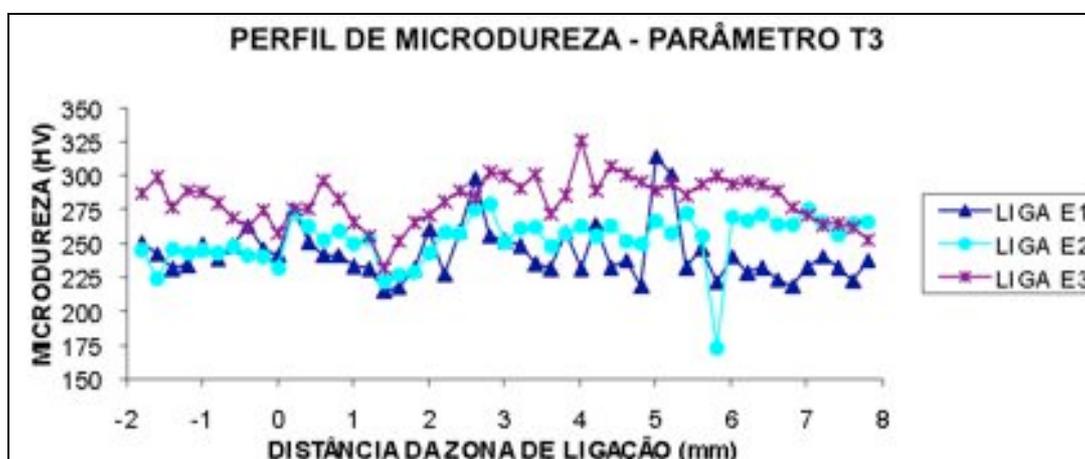


Figura 94. Variação do teor de Mo na microdureza das ligas, parâmetro T3.

Na Figura 95 são apresentados os perfis de microdureza para a liga A1 considerando a variação da V (técnica de energia tipo V) e na Figura 96 os perfis para a variação da I (técnica de energia tipo I). Como pode ser observado nestas figuras tanto a variação da V quanto da I não apresentaram mudança significativa no perfil de microdureza da liga A1.

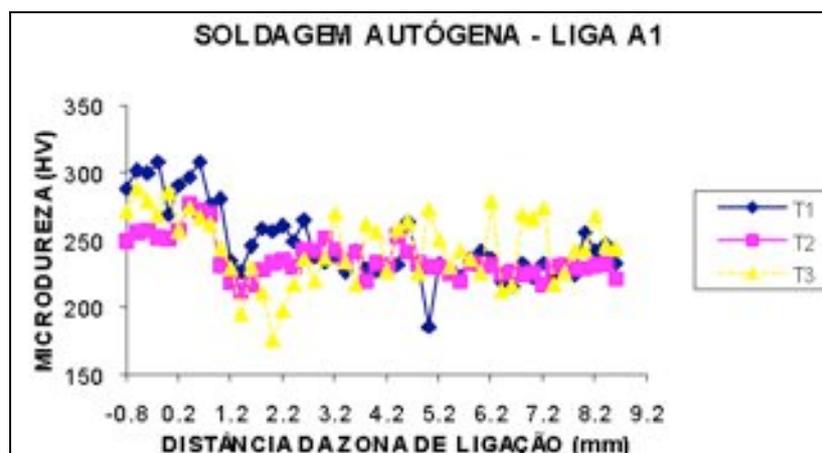


Figura 95. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga A1 soldada sem adição de material.

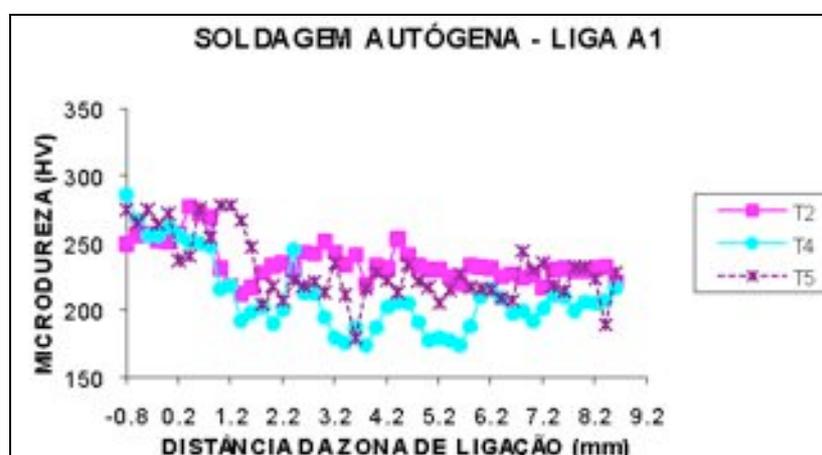


Figura 96. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga A1 soldada sem adição de material.

Comportamento semelhante ao da Figura 95 e da Figura 96 (liga A1) pode ser verificado para a liga B1, considerando a técnica de energia tipo V (Figura 97) e a técnica de energia tipo I (Figura 98), onde independente do parâmetro empregado a liga apresenta comportamento similar.

Resultados semelhantes aos das ligas A1 e B1 foram obtidos para as ligas E1, E2 e E3 (Figura 99 a Figura 104). Na Figura 99 e na Figura 100 é possível verificar os resultados para a liga E1, sendo identificada a presença dos picos medidos na martensita identificada para estas ligas.

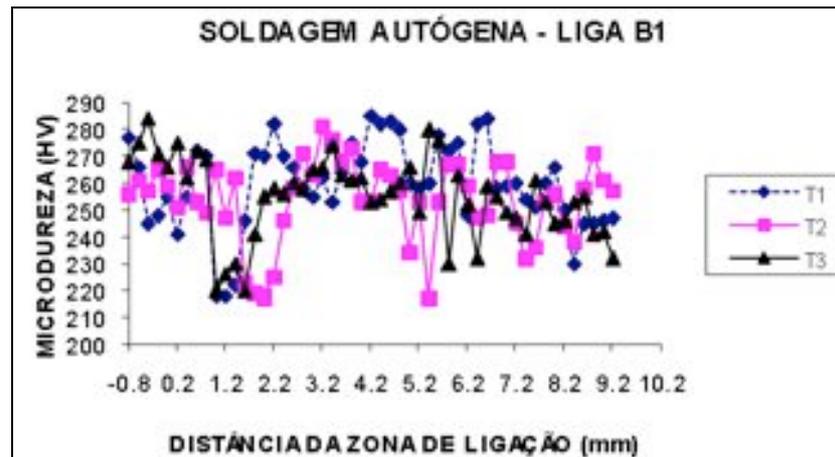


Figura 97. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga B1 soldada sem adição de material.

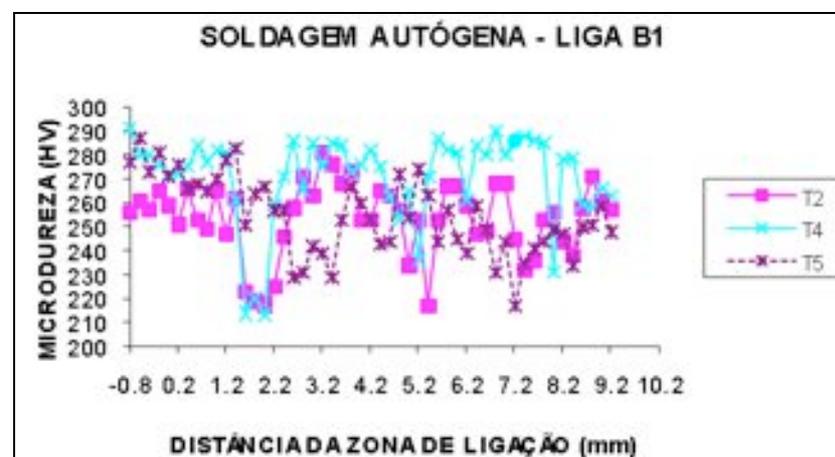


Figura 98. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga B1 soldada sem adição de material.

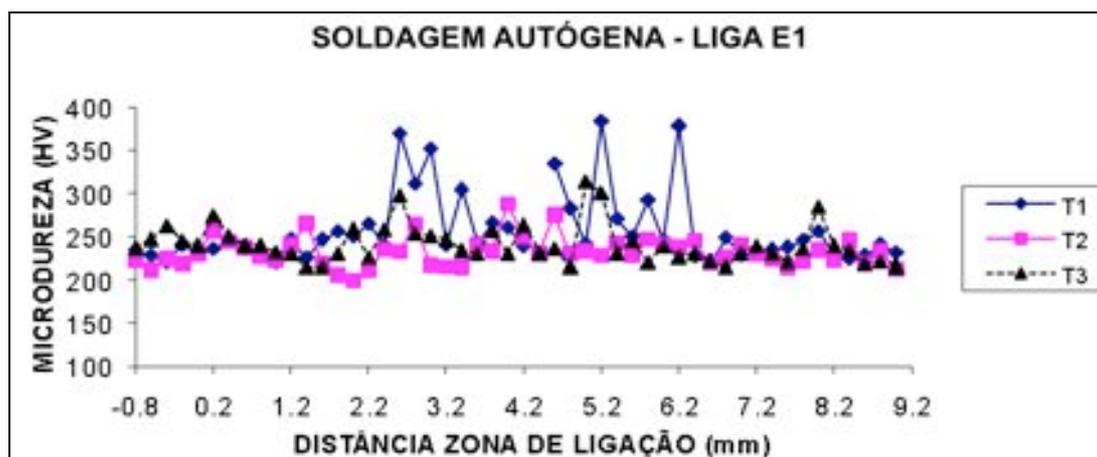


Figura 99. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga E1 soldada sem adição de material.

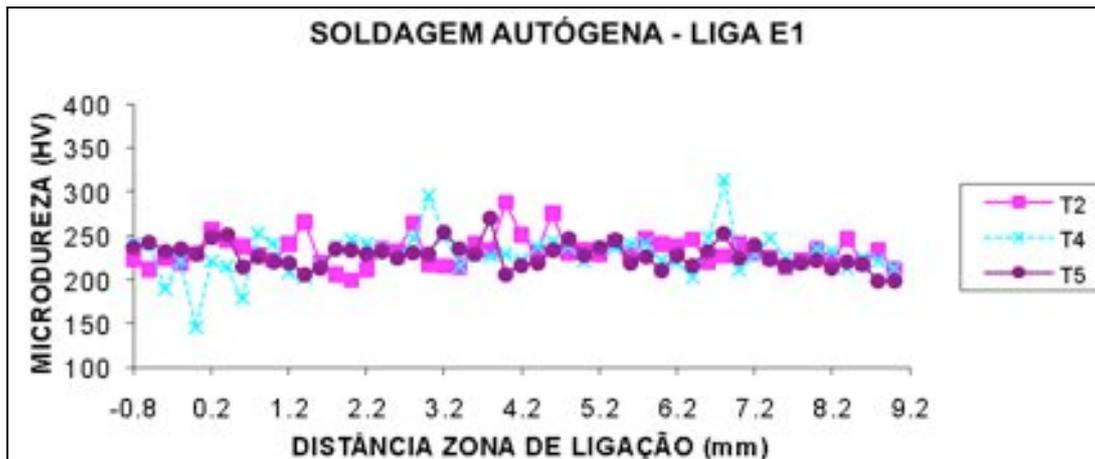


Figura 100. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga E1 soldada sem adição de material.

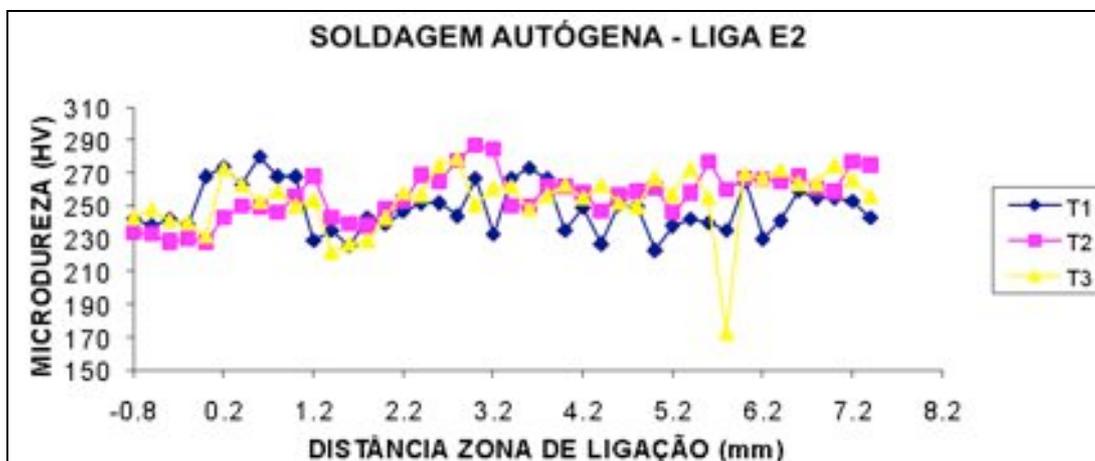


Figura 101. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga E2 soldada sem adição de material.

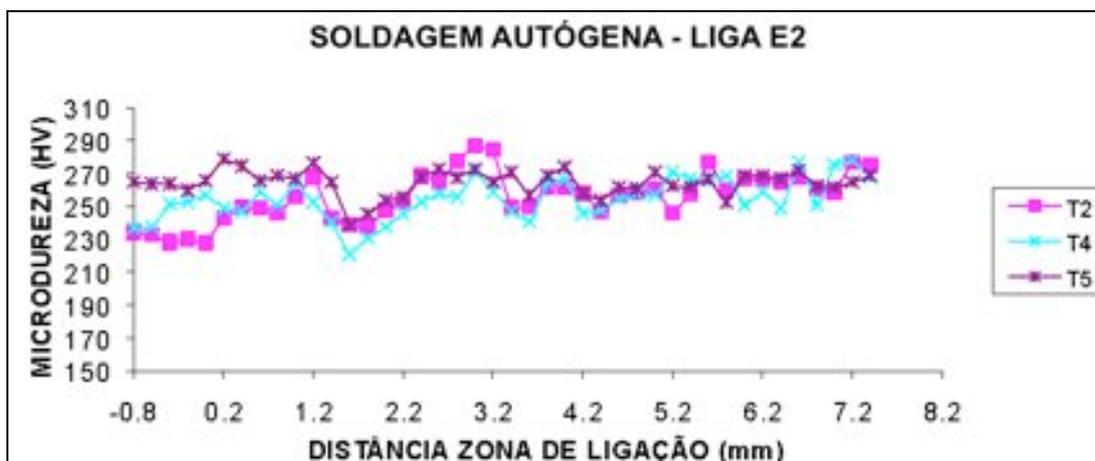


Figura 102. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga E2 soldada sem adição de material.

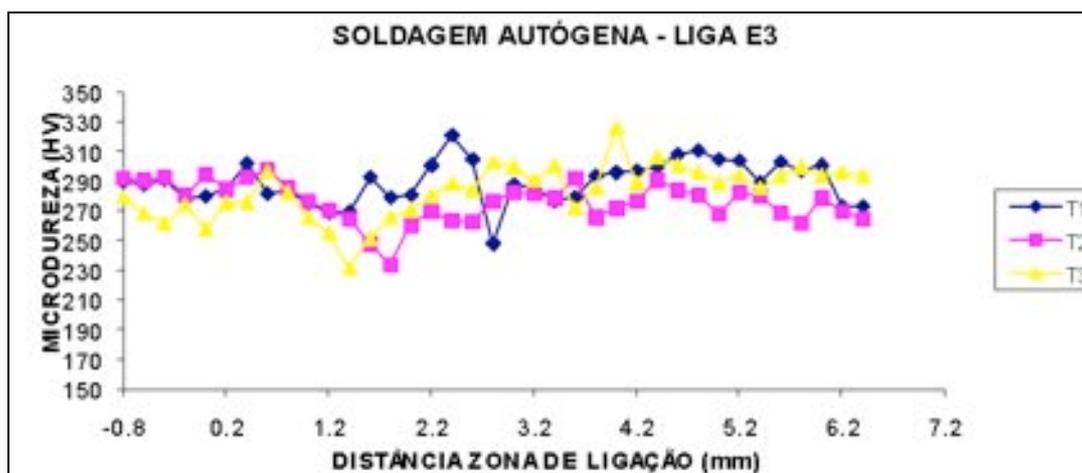


Figura 103. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga E3 soldada sem adição de material.

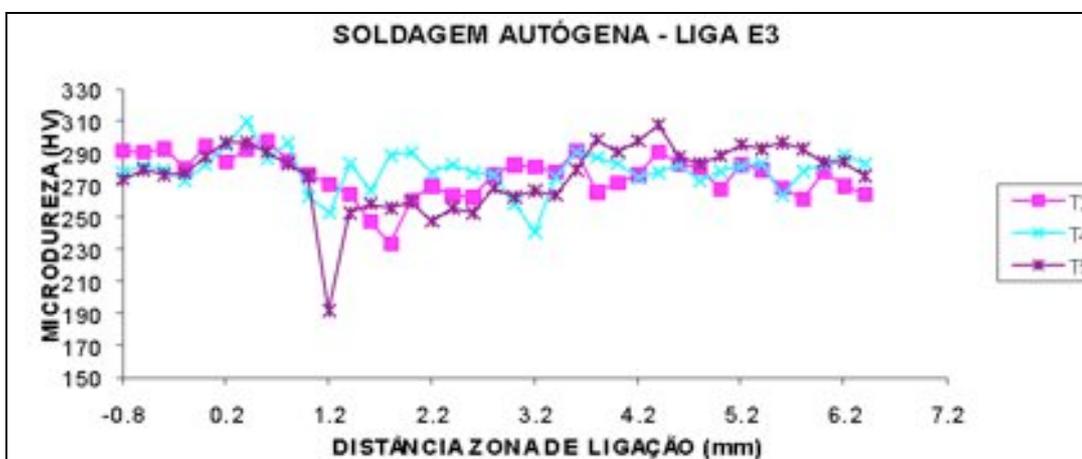


Figura 104. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga E3 soldada sem adição de material.

5.6 Soldagem com adição de material

A macrografia das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, após a soldagem, está mostrada da Figura 105 a Figura 109. Um dos possíveis problemas de ligas ferríticas é sua difícil soldabilidade associada a formação de defeitos ao longo das ZAC's. Contudo, como pode ser verificado, as macrografias indicam que foi possível realizar a soldagem dissimilar, com a adição de material, proporcionando a união dos corpos de prova de acordo com o desenho apresentado na Figura 28 sem a presença de defeitos, independente da liga e do parâmetro empregado.

Da Figura 105 a Figura 109 observam-se círculos indicando a presença de defeitos, estes defeitos, identificados como falta de fusão, estão associados ao posicionamento da tocha em relação à peça a ser soldada e não a possíveis problemas entre as peças a serem unidas e o material de adição. O comportamento

observado nas macrografias foi verificado em todas as soldagens realizadas, independente do tipo de liga, da energia de soldagem e da técnica de energia.

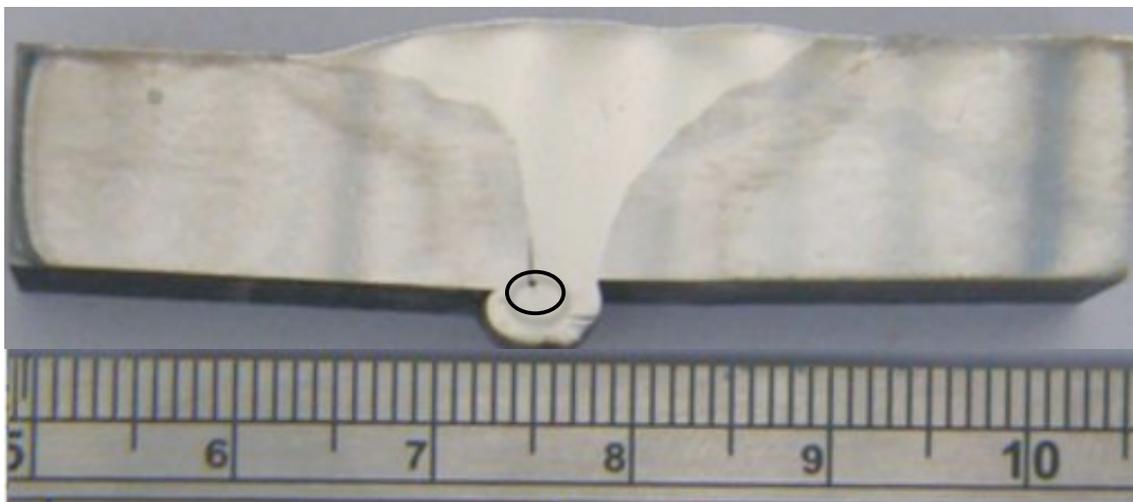


Figura 105. Macrografia após a soldagem com adição de material da liga A1, parâmetro M2.

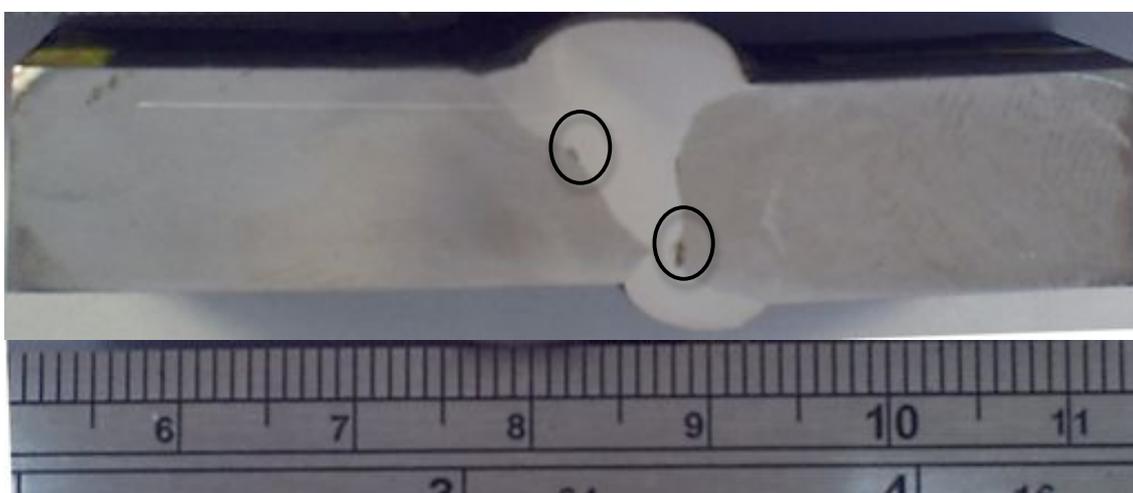


Figura 106. Macrografia após a soldagem com adição de material da liga B1, parâmetro M2.

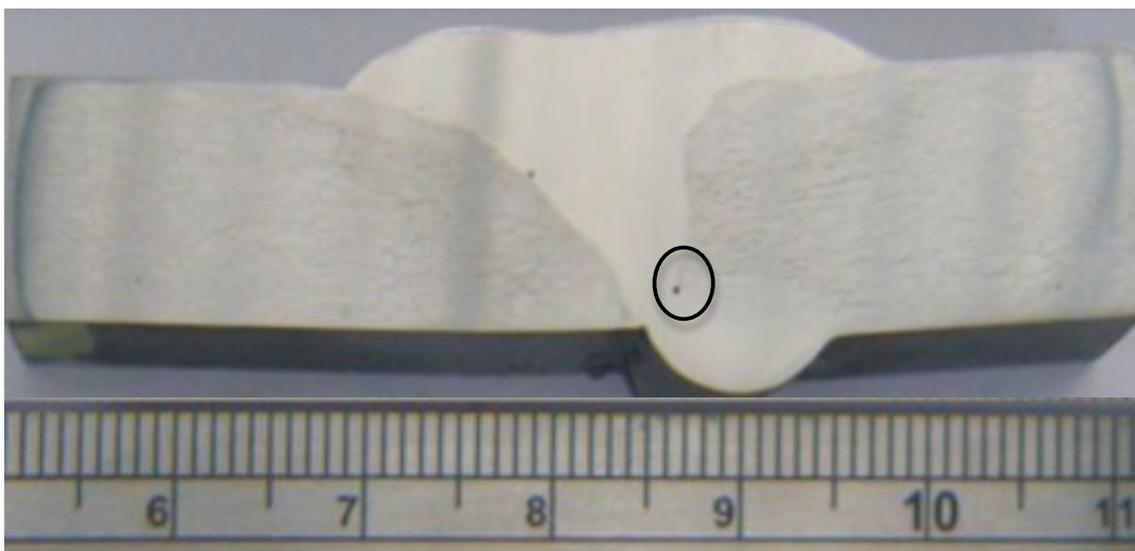


Figura 107. Macrografia após a soldagem com adição de material da liga E1, parâmetro M2.

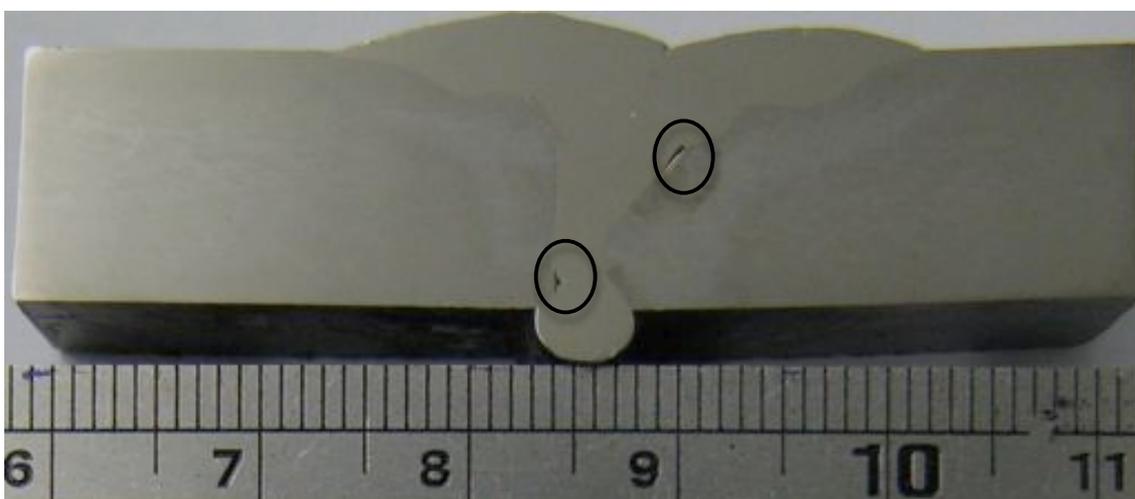


Figura 108. Macrografia após a soldagem com adição de material da liga E2, parâmetro M2.

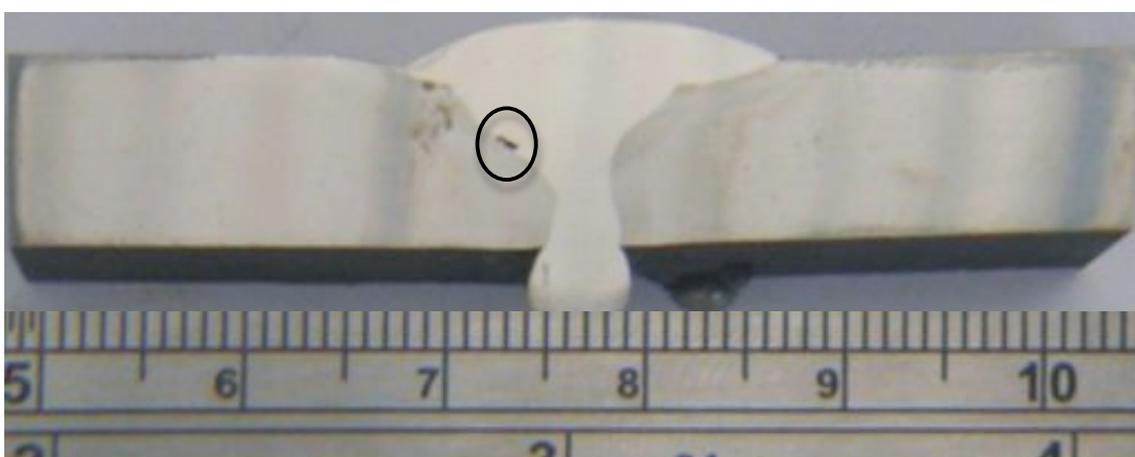


Figura 109. Macrografia após a soldagem com adição de materia da liga E3, parâmetro M2.

5.6.1 Caracterização Microestrutural

Os valores médios de tamanho de grão obtidos a partir de medidas feitas na ZAC das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 após a soldagem TIG com relação a Es e a técnica de energia empregadas são apresentados na Tabela 33. Da mesma forma que fora observado para a ZAC das ligas após a soldagem TIG, a ZAC das ligas soldadas pelo processo MIG apresentaram grão grandes.

Tabela 33. Efeito da técnica de energia (TE) e da energia de soldagem (Es) no tamanho de grão (TG) da ZAC das ligas após a soldagem MIG.

LIGA	TE	Es (kJ/cm)	TG ASTM da ZAC
A1 (17Cr5Mo)	V	10,0	1,4
		15,0	0,9
		20,0	1,4
	I	10,0	1,5
		15,0	0,9
		20,0	1,4
B1 (15Cr5Mo)	V	10,0	1,0
		15,0	1,2
		20,0	1,0
	I	10,0	1,6
		15,0	1,2
		20,0	1,6
E1 (9Cr5Mo)	V	10,0	1,2
		15,0	1,3
		20,0	0,9
	I	10,0	1,3
		15,0	2,0
		20,0	2,0
E2 (9Cr7Mo)	V	10,0	1,5
		15,0	1,5
		20,0	0,9
	I	10,0	1,3
		15,0	1,1
		20,0	1,1
E3 (9Cr9Mo)	V	10,0	2,1
		15,0	1,7
		20,0	1,7
	I	10,0	1,5
		15,0	1,3
		20,0	1,3

NA Tabela 34 e na Tabela 35 é apresentado o resultado da análise de variância do efeito da variação do teor de cromo e molibdênio, da energia de soldagem e da técnica de energia sobre o tamanho de grão da ZAC das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 após a soldagem MIG.

Os fatores de controle empregados para as ligas estudadas não afetaram estatisticamente ($\alpha > 5\%$), de forma significativa, o tamanho de grão da ZAC (Tabela 34 e Tabela 35), independente do teor de molibdênio e da condição de soldagem empregada (Tabela 16).

Tabela 34. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de cromo sobre o tamanho de grão ASTM da ZAC das ligas após a soldagem MIG.

Variável Resposta	Fator de Controle	α
TG ASTM	Variação do teor de Cr	0,420
	Es	0,610
	TE	0,498

Tabela 35. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de molibdênio sobre o tamanho de grão ASTM da ZAC das ligas após a soldagem MIG.

Variável Resposta	Fator de Controle	α
TG ASTM	Variação do teor de Mo	0,051
	Es	0,411
	TE	0,198

Na Figura 110 tem-se os gráficos mostrando a influência dos teores de cromo (Figura 110a) e molibdênio (Figura 110b) no tamanho de grão da ZAC.

A análise estatística indicou que a variação de cromo e molibdênio não afetou significativamente o tamanho de grão da ZAC para os diferentes parâmetros de soldagem TIG (Tabela 34 e Tabela 35), o que pode ser confirmado pelos gráficos da Figura 110.

Os diferentes parâmetros empregados na soldagem MIG das ligas resultou, de uma forma geral, na diminuição do tamanho de grão da ZAC quando comparados ao

tamanho de grão das ligas solubilizadas apresentados no item 5.3, contudo os grãos continuam grandes.

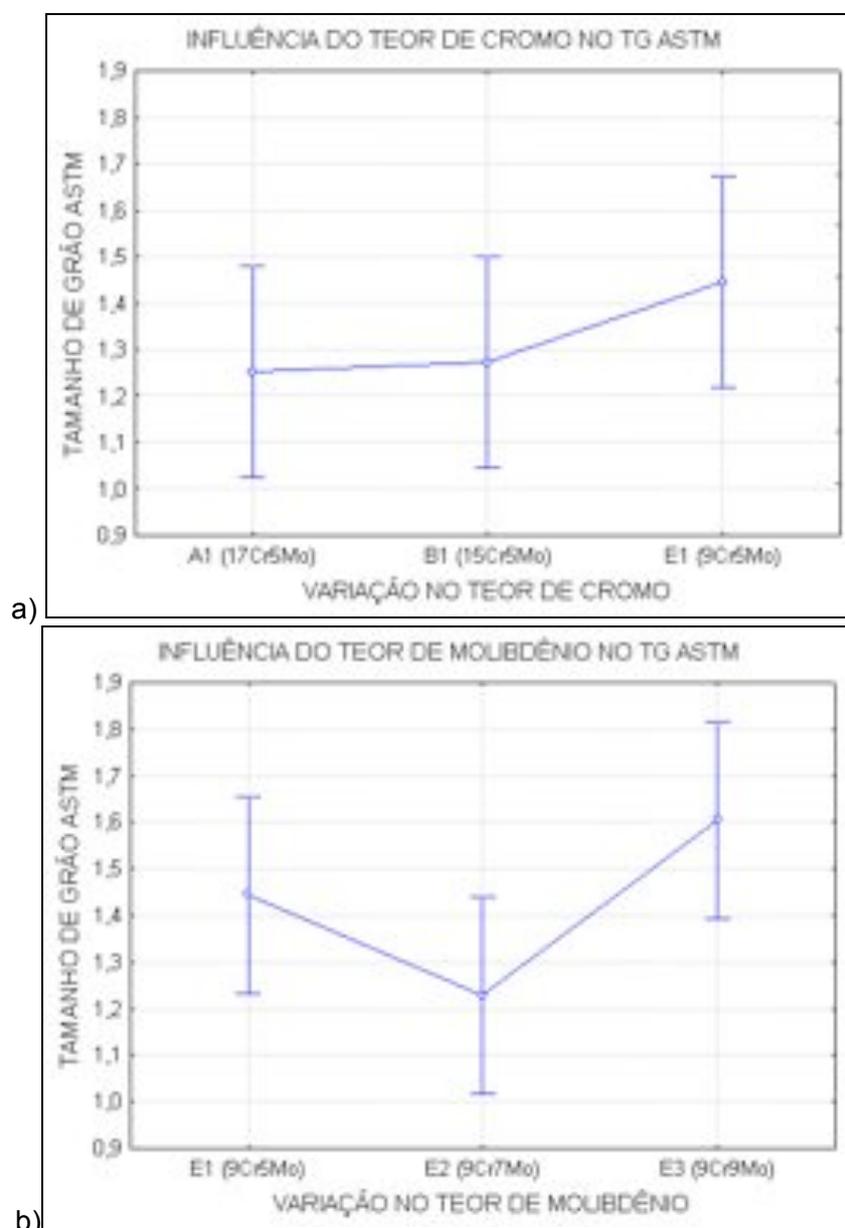


Figura 110. Influência da variação do teor de cromo ou molibdênio sobre o tamanho de grão ASTM. a) Variação de cromo. b) Variação de Molibdênio.

Os gráficos que mostram o efeito da energia de soldagem, para as ligas com diferentes teores de cromo (ligas A1, B1 e E1, Figura 111a) e teores de molibdênio (ligas E1, E2 e E3, Figura 111b) confirmam o resultado da Tabela 34 e da Tabela 35 mostrando que a energia de soldagem não afetou o tamanho de grão da ZAC.

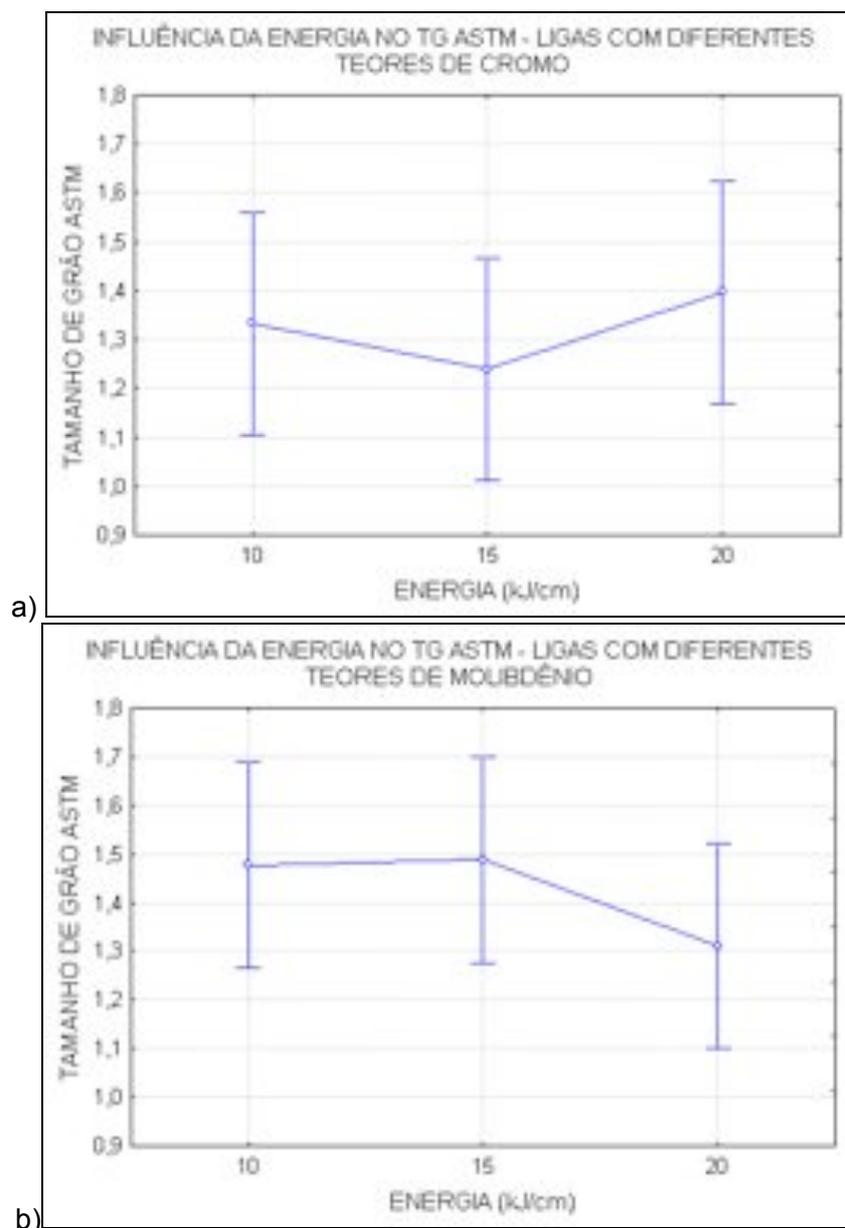


Figura 111. Influência da energia de soldagem sobre o tamanho de grão ASTM. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.

Na Figura 112 é possível verificar que a técnica de energia não afetou o tamanho de grão da ZAC para os diferentes teores de cromo e molibdênio presentes nas ligas estudadas após a soldagem MIG.

O tamanho de grão das ligas na condição solubilizada foi afetado somente pelo teor de cromo. Contudo, os parâmetros de soldagem empregados se sobrepuseram aos efeitos do teor de cromo no tamanho de grão das ligas.

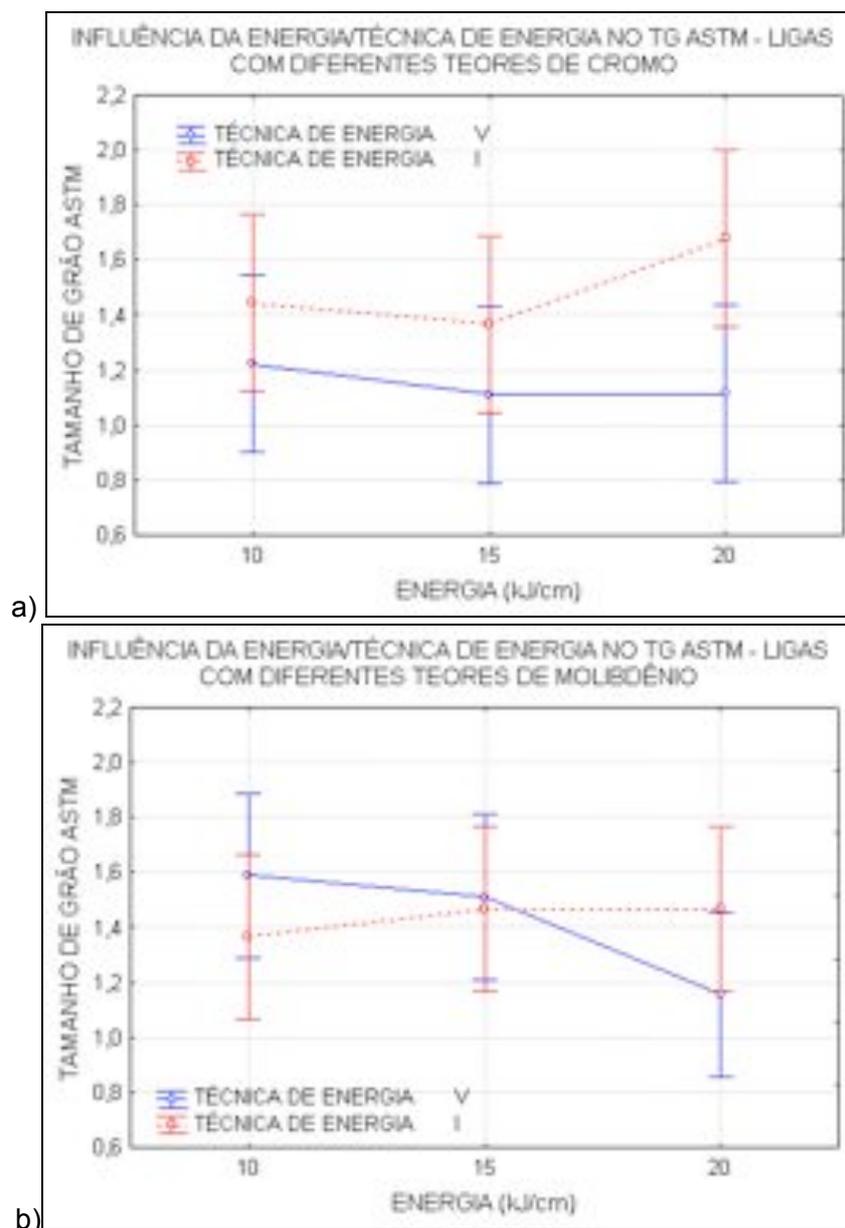


Figura 112. Influência da técnica de energia sobre o tamanho de grão ASTM. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.

A microscopia ótica das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, soldadas pelo processo MIG, são apresentadas da Figura 113 a Figura 127.

Na Figura 113 têm-se as microestruturas das regiões da ZAC e MB da liga A1 para a soldagem com o parâmetro M1. A microestrutura apresentada é do tipo ferrítica com a presença de alguns precipitados (pontos escuros), observados tanto na ZAC (Figura 113a) quanto no MB (Figura 113b). Estes precipitados estão distribuídos de

forma dispersa ao longo dos grãos, sendo observados tanto na matriz quanto nos contornos de grão.

Através da análise da seção transversal do corpo de prova soldado nas diferentes regiões, não foi possível identificar uma diferença significativa entre a ZAC e o MB da liga A1 para o parâmetro M1. Independente da região é possível observar que os grãos apresentam diferentes tamanhos. Também são observados a presença de sub-grãos. A ausência de elementos estabilizadores do grão pode favorecer a este comportamento no tamanho do grão da liga A1. Resultado semelhante ao da solda da liga A1 com o parâmetro M1 foi obtido para os demais parâmetros empregados, com uma microestrutura ferrítica de grãos grandes, na sua maioria, com a presença de sub-grãos e pontos escuros, provavelmente inclusões (Figura 114 a Figura 117).

A variação nos parâmetros de soldagem não resultou em mudanças significativas na microestrutura da liga A1, conforme observado da Figura 113 a Figura 117). As microscopias óticas estão de acordo com as análises de variância realizadas.

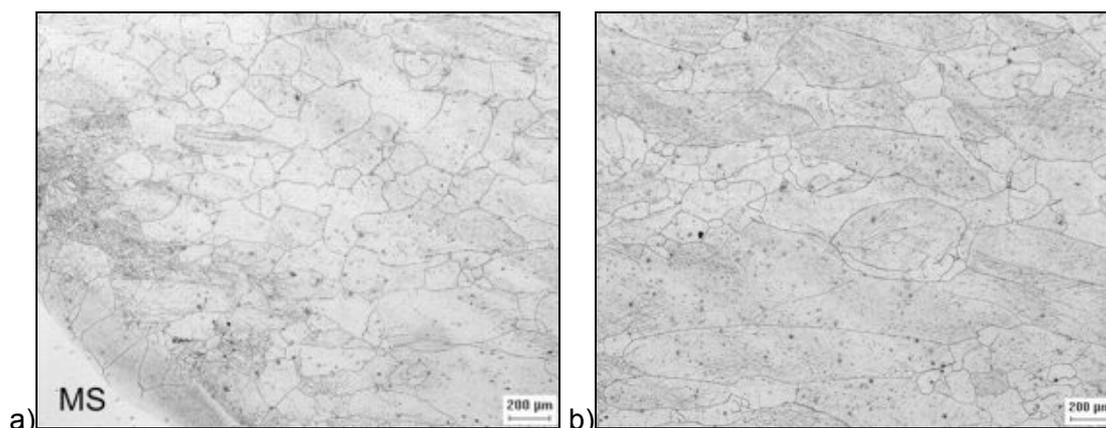


Figura 113. Micrografia da solda com adição de material da liga A1, parâmetro M1. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

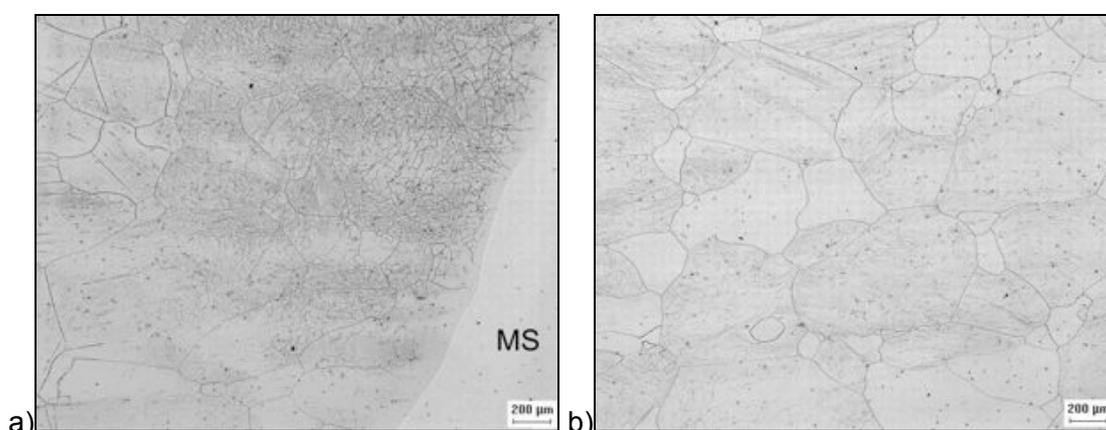


Figura 114. Micrografia da solda com adição de material da liga A1, parâmetro M2. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

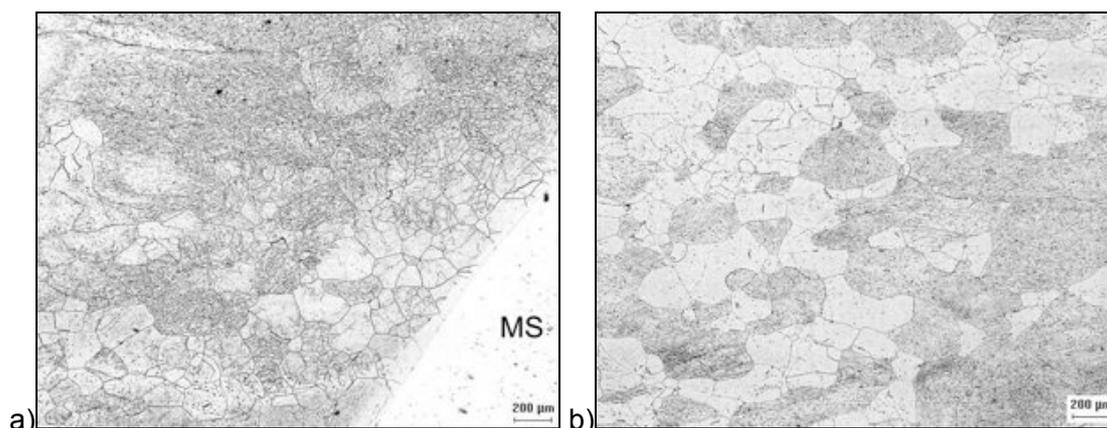


Figura 115. Micrografia da solda com adição de material da liga A1, parâmetro M3. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

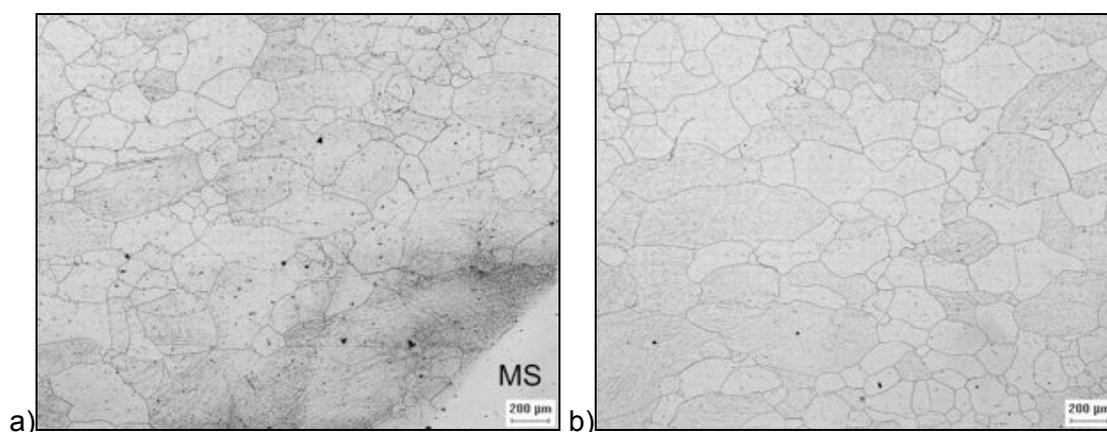


Figura 116. Micrografia da solda com adição de material da liga A1, parâmetro M4. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

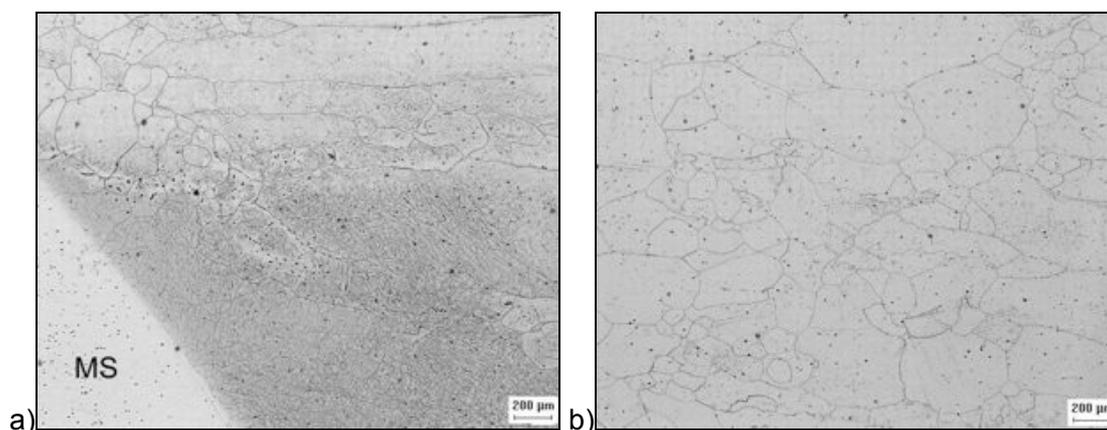


Figura 117. Micrografia da solda com adição de material da liga A1, parâmetro M5. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

A liga B1 apresentou comportamento semelhante ao da liga A1 após a soldagem pelo processo MIG, onde a microestrutura apresentada é do tipo ferrítica com a presença de alguns precipitados (pontos escuros), observados tanto na ZAC

quanto no MB (Figura 118 e Figura 119). Não foi possível identificar uma diferença significativa entre a ZAC e o MB da liga B1 para os parâmetros empregados. São observados a presença de sub-grãos, além de grãos de diferentes tamanhos.

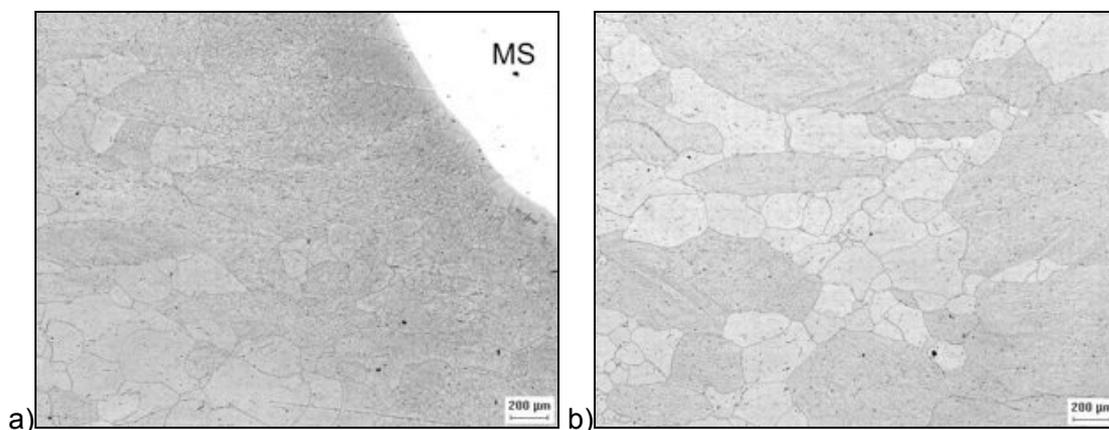


Figura 118. Micrografia da solda com adição de material da liga B1, parâmetro M2. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

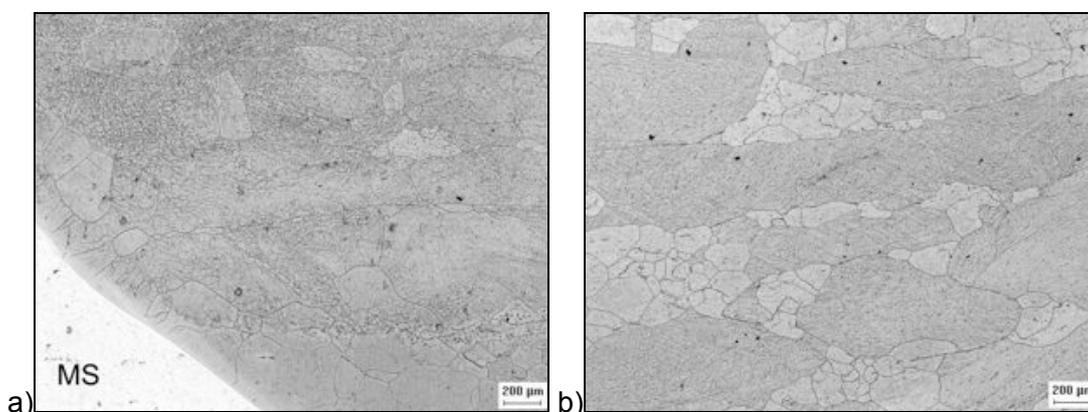


Figura 119. Micrografia da solda com adição de material da liga B1, parâmetro M5. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

A ZAC e o MB da liga E1 são apresentados da Figura 120 a Figura 122 onde se percebe além da microestrutura ferrítica característica desta liga, a presença de regiões escuras ao longo de todo o contorno de alguns grãos.

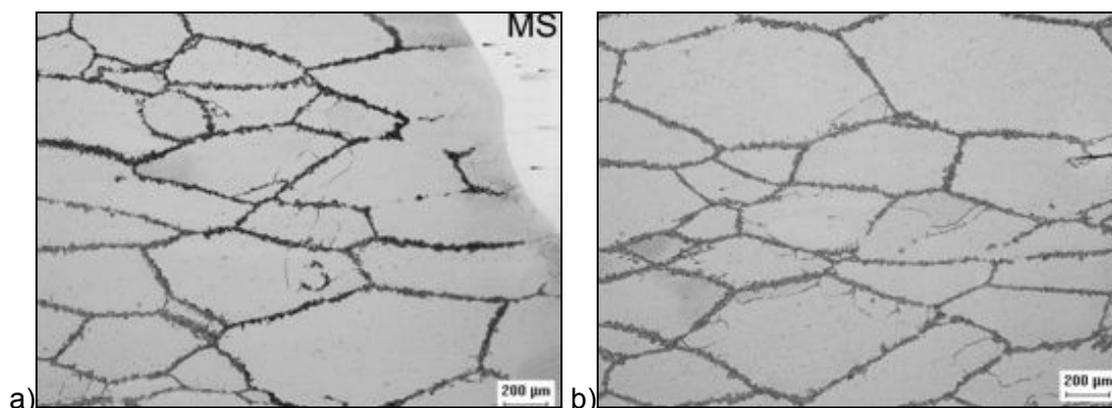


Figura 120. Micrografia da solda com adição de material da liga E1, parâmetro M1. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

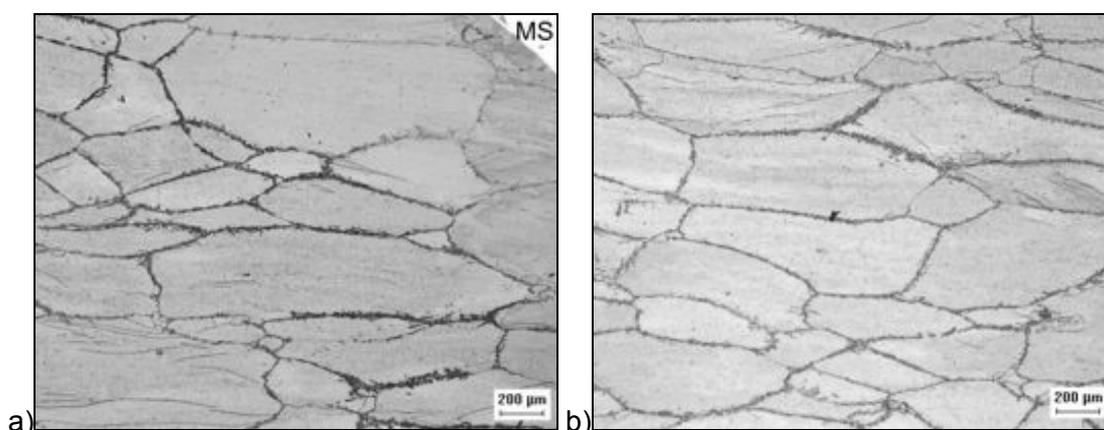


Figura 121. Micrografia da solda com adição de material da liga E1, parâmetro M4. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

O aspecto destas regiões escuras formadas ao longo dos grãos da ZAC e MB da liga E1 após a soldagem MIG já foi verificado na soldagem autógena desta mesma liga (Figura 70). As análises realizadas indicam que esta fase, observada somente nas soldagens realizadas na liga E1, é martensita.

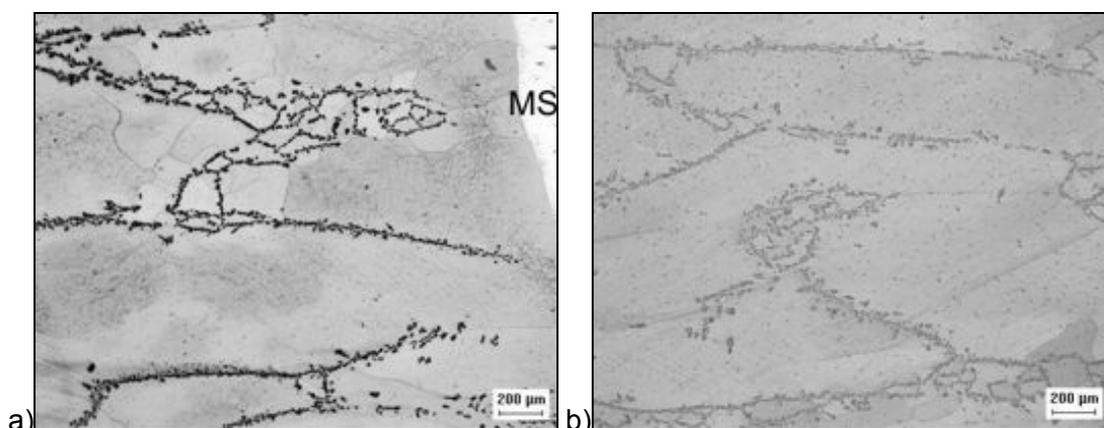


Figura 122. Micrografia da solda com adição de material da liga E1, parâmetro M5. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

As microestruturas da liga E2 (Figura 123 e Figura 124) e da liga E3 (Figura 125 e Figura 127), soldadas pelo processo MIG, apresentaram comportamento semelhante ao observado nas ligas A1 e B1, sendo ferríticas de grão grandes com tamanhos diferentes e a presença de alguns precipitados dispersos nos grãos.

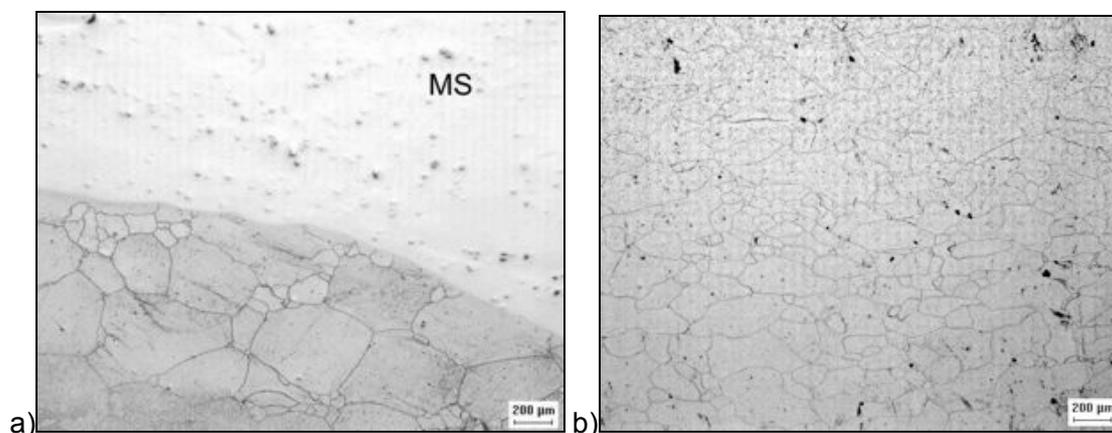


Figura 123. Micrografia da solda com adição de material da liga E2, parâmetro M1. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

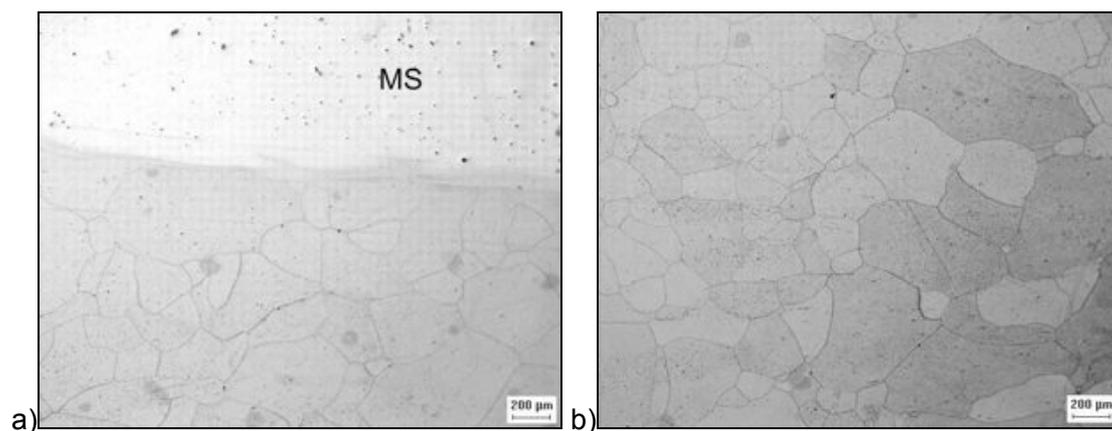


Figura 124. Micrografia da solda com adição de material da liga E2, parâmetro M5. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

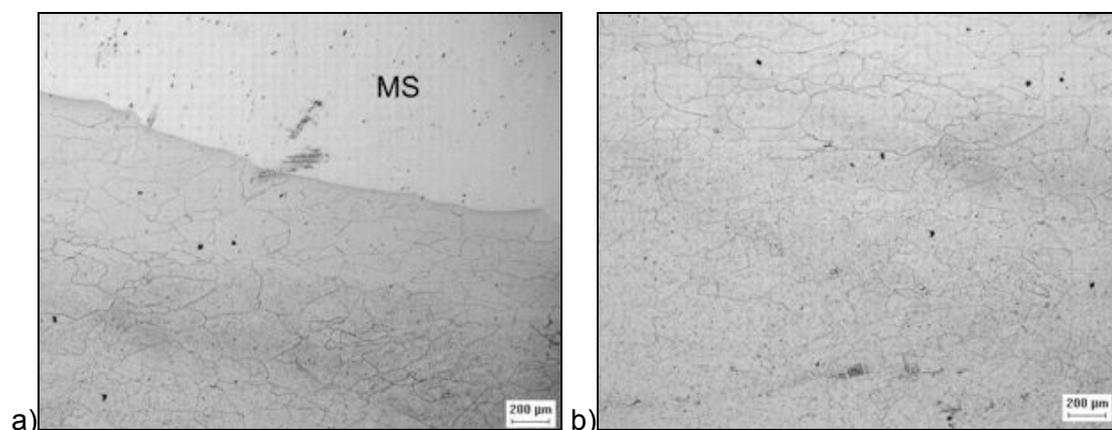


Figura 125. Micrografia da solda com adição de material da liga E3, parâmetro M1. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

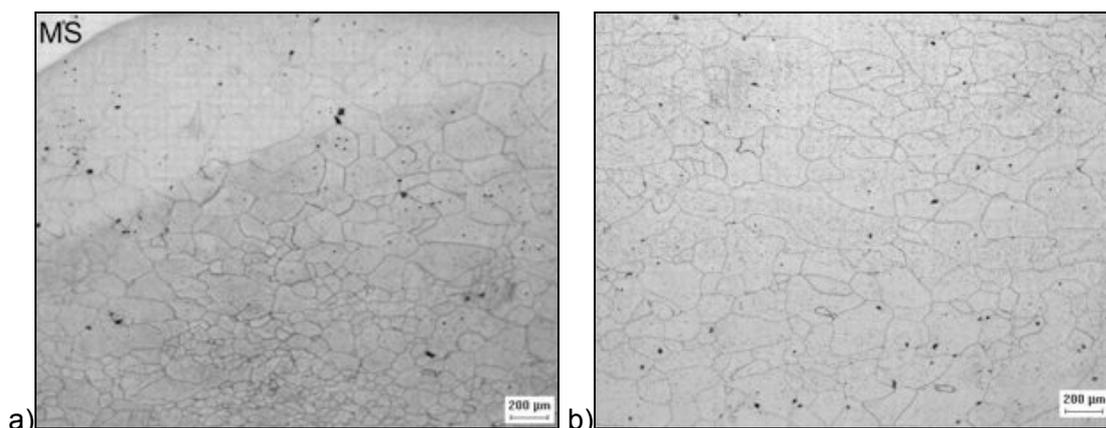


Figura 126. Micrografia da solda com adição de material da liga E3, parâmetro M3. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

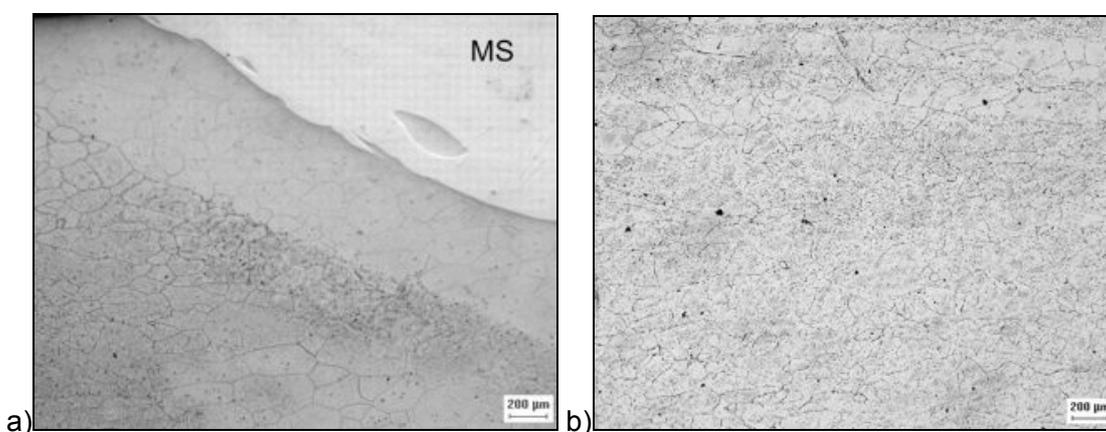


Figura 127. Micrografia da solda com adição de material da liga E3, parâmetro M5. Aumento 50 X. Ataque: Vilella. a) MS-ZAC. b) ZAC-MB.

Da Figura 128 a Figura 132 são apresentadas as microscopias óticas das ligas estudadas com um aumento de 1000X. Exceto a liga E1, que apresenta a formação de martensita, as demais ligas apresentaram precipitados semelhantes independente do parâmetro empregado. Na Figura 128, Figura 129, Figura 131 e Figura 132 é possível verificar que estes precipitados ocorrem tanto na matriz quanto nos contornos dos grãos. A liga E1 (Figura 130) apresenta a morfologia da martensita verificada na soldagem desta liga semelhante a apresentada na soldagem autógena.

Com exceção aos precipitados observados, nenhum outro defeito, como a presença de trincas, foi observado nos corpos de prova soldado para as diferentes ligas e parâmetros empregados. Ressalta-se que o maior teor de molibdênio presentes nestas ligas, comparados ao de ligas ferríticas comerciais, pode favorecer a formação de fases intermetálicas e elevar a dureza destas ligas prejudicando a soldabilidade, contudo os precipitados formados, exceto a liga E1, a princípio não aparecem em grande quantidade, onde estes resultados indicam que estas não apresentam dificuldade na sua soldagem para os parâmetros empregados.

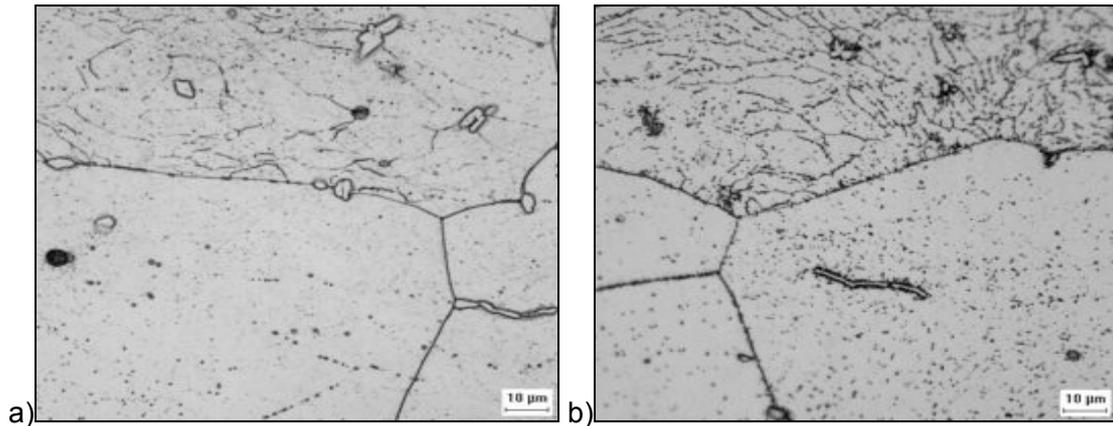


Figura 128. Micrografia dos precipitados da liga A1 após soldagem MIG. Aumento 1000 X. Ataque: Vilella. a) Parâmetro M1. b) Parâmetro M3.

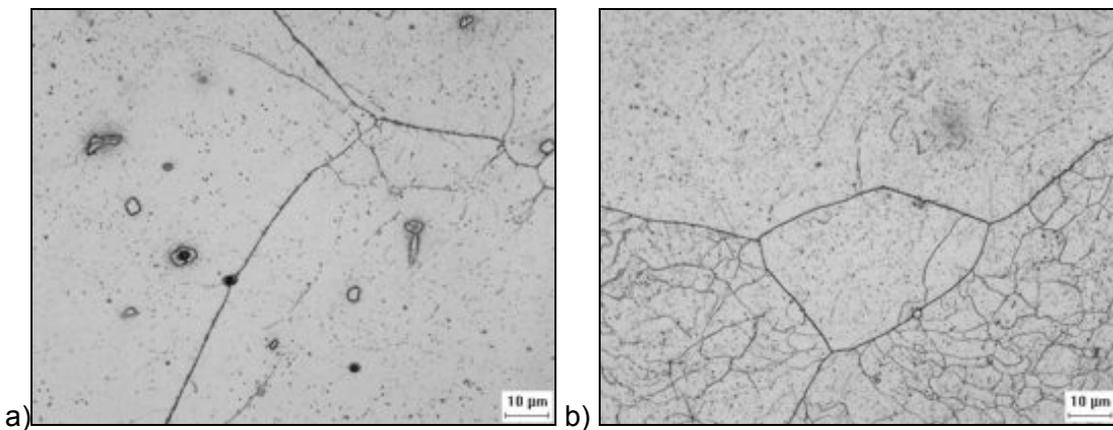


Figura 129. Micrografia dos precipitados da liga B1 após soldagem MIG. Aumento 1000 X. Ataque: Vilella. a) Parâmetro M3. b) Parâmetro M4.

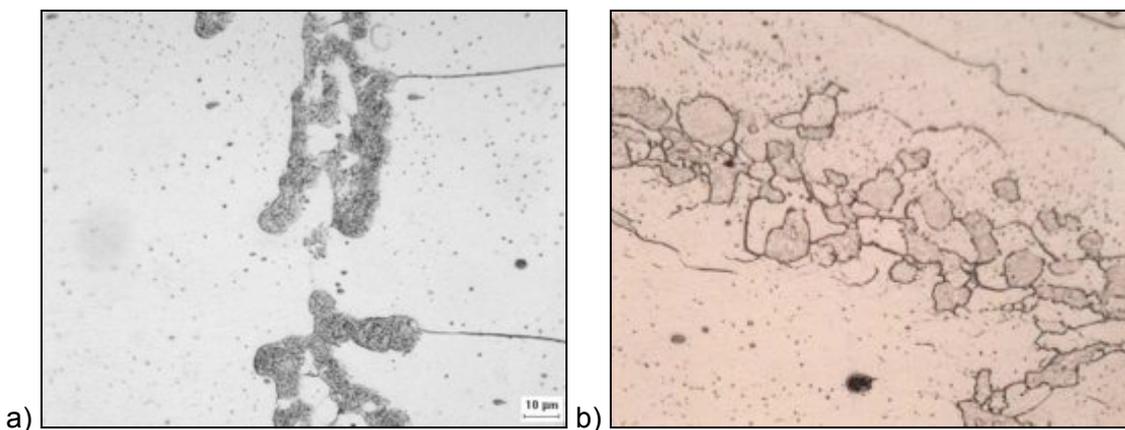


Figura 130. Micrografia dos precipitados da liga E1 após soldagem MIG. Aumento 1000 X. Ataque: Vilella. a) Parâmetro M2. b) Parâmetro M4.

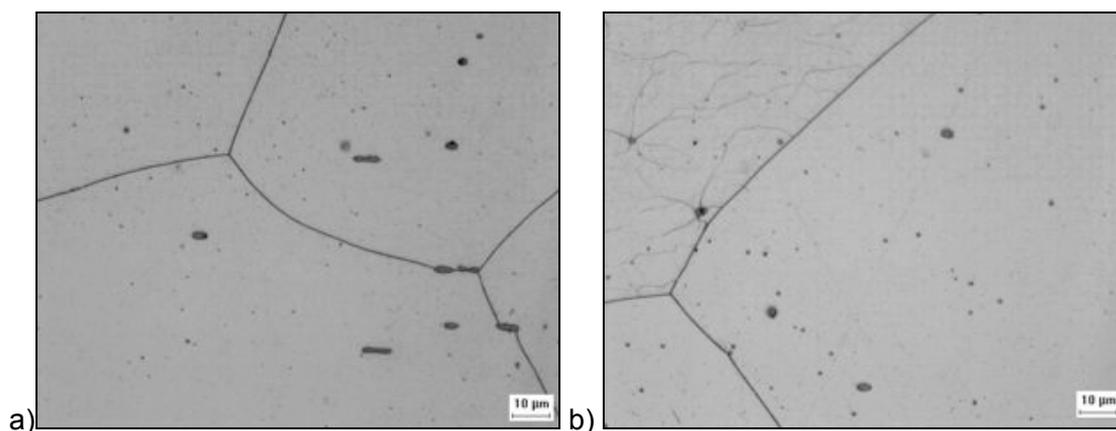


Figura 131. Micrografia dos precipitados da liga E2 após soldagem MIG. Aumento 1000 X. Ataque: Vilella. a) Parâmetro M4. b) Parâmetro M5.

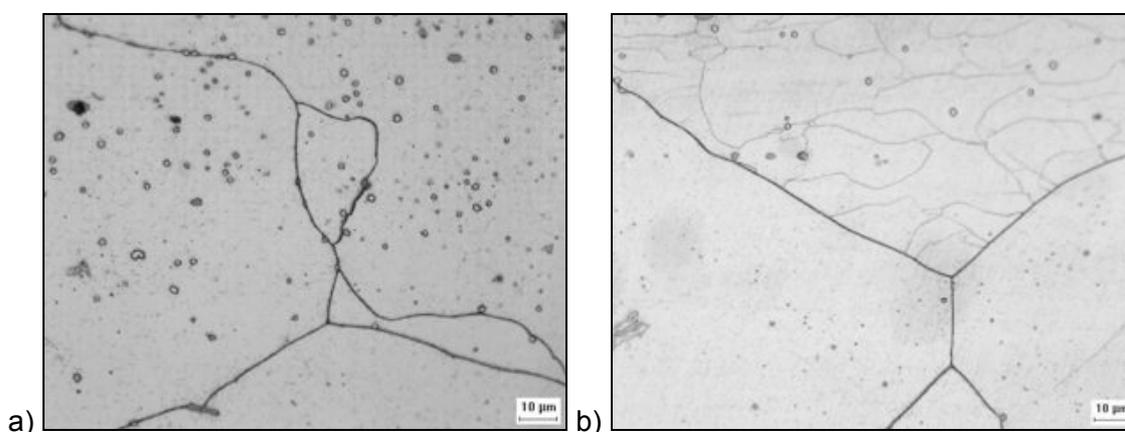


Figura 132. Micrografia dos precipitados da liga E3 após soldagem MIG. Aumento 1000 X. Ataque: Vilella. a) Parâmetro M2. b) Parâmetro M3.

De acordo com os diagramas de fase plotados para as ligas A1, B1, E1, E2 e E3 (Figura 71 a Figura 75), as possíveis fases que podem surgir, além da ferrítica, são χ , σ , μ , M23C6 e M6C. A presença de cromo e molibdênio em ligas ferríticas pode favorecer a formação destas fases (PADILHA, 2002 apud XU *et al.*, 2007; DAS e JOARDER, 2004 apud LIMA *et al.*, 2008; JOUBERT, 2001 apud JOUBERT, 2004).

5.6.1.1 Caracterização das Fases Precipitadas

Com o intuito de identificar as fases observadas na solda MIG das ligas experimentais foram realizadas análises por meio de simulação computacional, MEV e EDX.

A simulação com o programa computacional foi realizada para dar uma indicação da composição dos elementos químicos presentes nas fases observadas nos diagramas de fases das ligas e assim levantar o espectro com os elementos

presentes em cada fase passível de ser formada facilitando a caracterização dos precipitados identificados da Figura 128 a Figura 132.

Foram feitas comparações entre os espectros obtidos através da simulação e os espectros das fases, obtidos por EDX, apresentados por MEV. Os espectros obtidos na simulação foram levantados com base nos teores de elementos apresentados na Tabela 12.

As fases analisadas para cada liga, χ , σ , μ , M23C6 e M6C, são apresentadas da Figura 133 a Figura 155.

As ligas A1 e B1 (Figura 133 e Figura 134) apresentaram comportamento semelhante com relação ao percentual de elementos presentes na fase. Em ambas as figuras é possível verificar que a fase χ é composta por ferro, cromo e molibdênio. A simulação indica que a fase χ possui teor de ferro superior ao de cromo, seguido de molibdênio.

A possível formação da fase χ na liga E1 é caracterizada por um maior teor de ferro (semelhante às ligas A1 e B1), todavia há uma inversão nos percentuais de cromo e molibdênio presentes na fase χ , apresentando um maior teor de molibdênio que o de cromo, diferente do observado nas ligas A1 e B1.



Figura 133. Elementos de liga presentes na Fase χ obtidos por simulação computacional para a liga A1.



Figura 134. Elementos de liga presentes na Fase χ obtidos por simulação computacional para a liga B1.

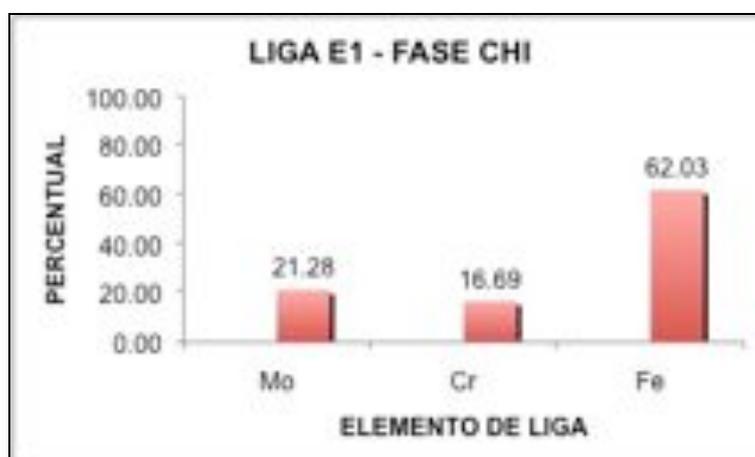


Figura 135. Elementos de liga presentes na Fase χ obtidos por simulação computacional para a liga E1.

Para as ligas E2 e E3 (Figura 136 e Figura 137), com mesmo teor de cromo que a liga E1, e maior teor de molibdênio, constata-se que a fase χ apresenta o mesmo comportamento da liga E1, com maior teor de ferro, seguido por molibdênio e cromo.

De acordo com os resultados de simulação, a fase σ é composta pela presença de ferro, cromo, molibdênio e manganês. O percentual destes elementos depende dos percentuais de cromo e molibdênio presentes nas ligas. A fase σ formada nas ligas A1 (Figura 138) e B1 (Figura 139) têm composição semelhante nesta fase, com maior teor de ferro, seguido de cromo, molibdênio e manganês.



Figura 136. Elementos de liga presentes na Fase χ obtidos por simulação computacional para a liga E2.

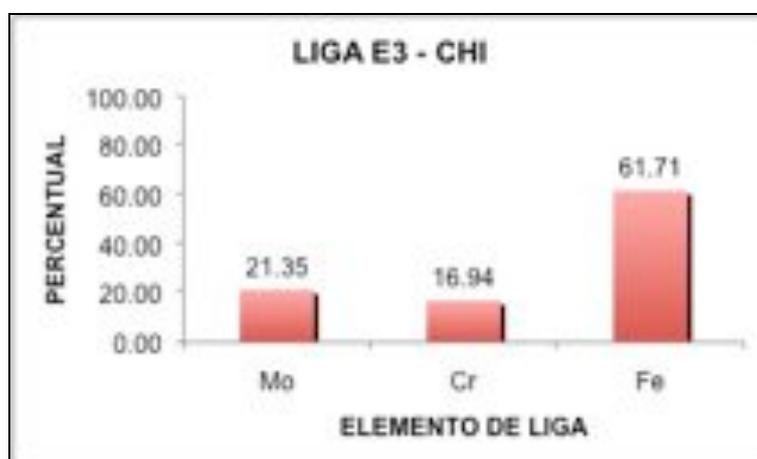


Figura 137. Elementos de liga presentes na Fase χ obtidos por simulação computacional para a liga E3.



Figura 138. Elementos de liga presentes na Fase σ obtidos por simulação computacional para a liga A1.



Figura 139. Elementos de liga presentes na Fase σ obtidos por simulação computacional para a liga B1.

Com a diminuição do teor de cromo (9%) e a variação do teor de molibdênio (5%, 7% e 9%) verifica-se uma leve inversão no percentual de cromo e ferro na fase σ , uma queda no percentual de molibdênio e aumento no teor de manganês, como pode ser observada para as ligas E1 (Figura 140), E2 (Figura 141) e E3 (Figura 142).



Figura 140. Elementos de liga presentes na Fase σ obtidos por simulação computacional para a liga E1.



Figura 141. Elementos de liga presentes na Fase σ obtidos por simulação computacional para a liga E2.

A fase μ não apresenta mudanças consideráveis, para as ligas A1, B1, E1, E2 e E3 (Figura 143 a Figura 147) na composição dos elementos presentes nesta fase. A relação entre os percentuais de elementos presentes na fase μ pode ser dada da seguinte forma: $\%Mo > \%Fe > \%Cr$.



Figura 142. Elementos de liga presentes na Fase σ obtidos por simulação computacional para a liga E3.



Figura 143. Elementos de liga presentes na Fase μ obtidos por simulação computacional para a liga A1.



Figura 144. Elementos de liga presentes na Fase μ obtidos por simulação computacional para a liga B1.



Figura 145. Elementos de liga presentes na Fase μ obtidos por simulação computacional para a liga E1.



Figura 146. Elementos de liga presentes na Fase μ obtidos por simulação computacional para a liga E2.



Figura 147. Elementos de liga presentes na Fase μ obtidos por simulação computacional para a liga E3.

De acordo com a análise computacional, apresentado da Figura 148 a Figura 152, o carboneto M23C6 apresenta o mesmo comportamento na sua composição independente da liga estudada, apresentando a seguinte relação entre os seus percentuais: $\%Cr > \%Mo > \%Fe > \%C$.

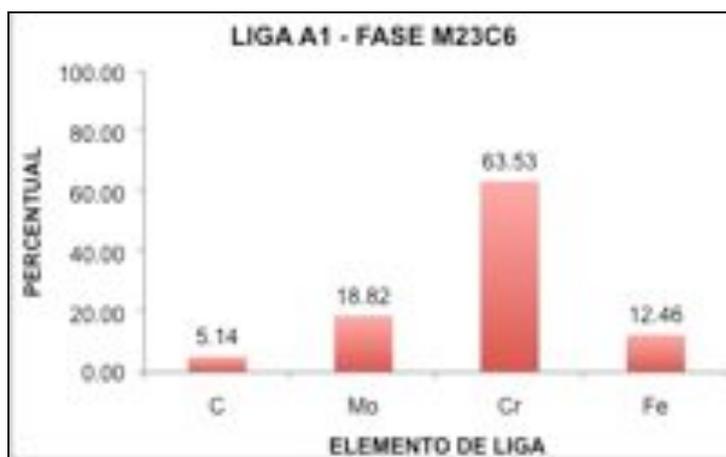


Figura 148. Elementos de liga presentes na Fase M23C6 obtidos por simulação computacional para a liga A1.



Figura 149. Elementos de liga presentes na Fase M23C6 obtidos por simulação computacional para a liga B1.1



Figura 150. Elementos de liga presentes na Fase M23C6 obtidos por simulação computacional para a liga E1.



Figura 151. Elementos de liga presentes na Fase M23C6 obtidos por simulação computacional para a liga E2.



Figura 152. Elementos de liga presentes na Fase M23C6 obtidos por simulação computacional para a liga E3.

As ligas A1 e B1, com base na composição dos elementos presentes nestas ligas, não apresentam a formação do carboneto M₆C de acordo com a simulação realizada. Este carboneto é formado para as ligas E1, E2 e E3 (Figura 153 a Figura 155), apresentando maior teor de molibdênio, seguido de ferro, cromo, carbono e silício.

Ressalta-se que os resultados apresentados referentes a composição das fases presentes nas ligas A1, B1, E1, E2 e E3 são simulações obtidas através de um programa computacional, para condições estáveis, e que as mesmas são fases difusionais que necessitam de determinadas condições de tempo e temperatura para que haja a formação das mesmas, a formação destas fases ocorre quando o aço é exposto a altas temperaturas por longos períodos de tempo (BRANDI, 1992; SEDRICKS,1996).

As soldagens foram realizadas sem preaquecimento ou controle da temperatura de interpasse, o que a princípio poder ser uma condição desfavorável a formação das fases intermetálicas, contudo não se pode comparar as condições de soldagem com condições estáveis. Outro fator a ser considerado é que estas ligas são experimentais, não havendo informação disponível na literatura sobre o efeito dos teores de elementos presentes nestas ligas.

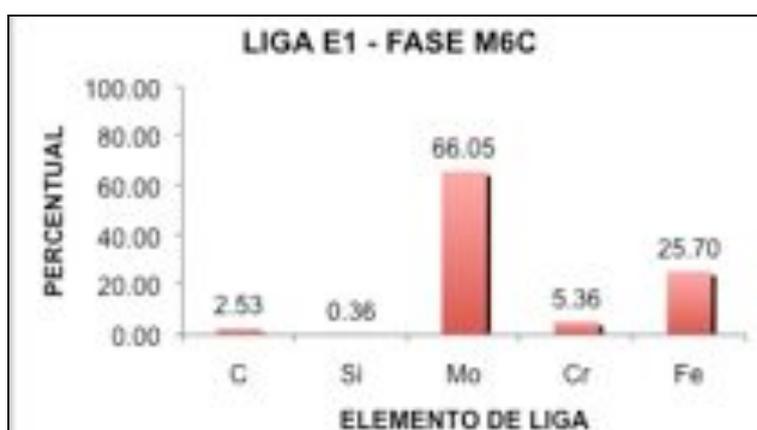


Figura 153. Elementos de liga presentes na Fase M6C obtidos por simulação computacional para a liga E1.

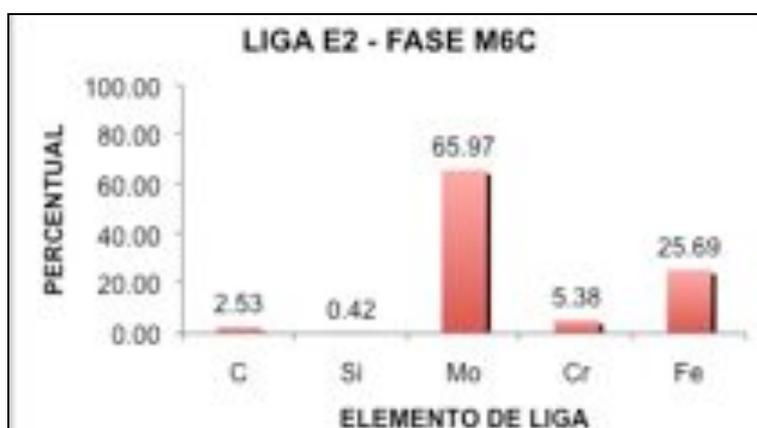


Figura 154. Elementos de liga presentes na Fase M6C obtidos por simulação computacional para a liga E2.

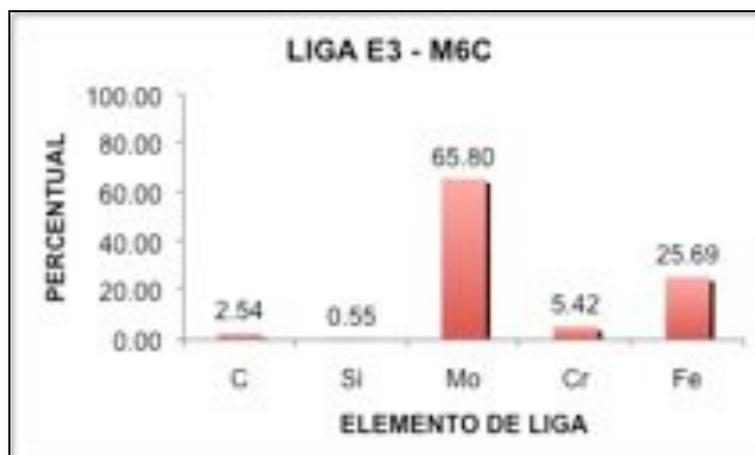


Figura 155. Elementos de liga presentes na Fase M6C obtidos por simulação computacional para a liga E3.

Os precipitados formados nas ligas experimentais são apresentados da Figura 156 a Figura 163. A exceção da martensita observada na liga E1, os demais precipitados são observados em todas as ligas ocorrendo tanto no interior quanto nos contornos de grão. Não foi possível identificar uma diferença na quantidade de precipitados formados para as ligas estudadas e nem para os diferentes parâmetros empregados.

O precipitado da Figura 156a pode ser identificado como sendo um carboneto do tipo M₂₃C₆ quando comparado o EDX da Figura 156b com o gráfico da Figura 148, onde se verifica em ambos um maior teor de cromo seguido de molibdênio e ferro. A Figura 148 indica que este precipitado deveria apresentar carbono na sua composição, contudo a identificação deste elemento através do EDX não pode ser considerada. O primeiro pico observado na Figura 156b corresponde ao elemento carbono, sendo o indício da presença do mesmo. Ligas de aço inoxidável com teor de cromo semelhante apresentaram a formação deste carboneto após realização de tratamento térmico (HONG *et al.*, 2001).

Os precipitados com a morfologia apresentada na Figura 156a foram observados em todas as ligas estudadas, independente do parâmetro de soldagem.

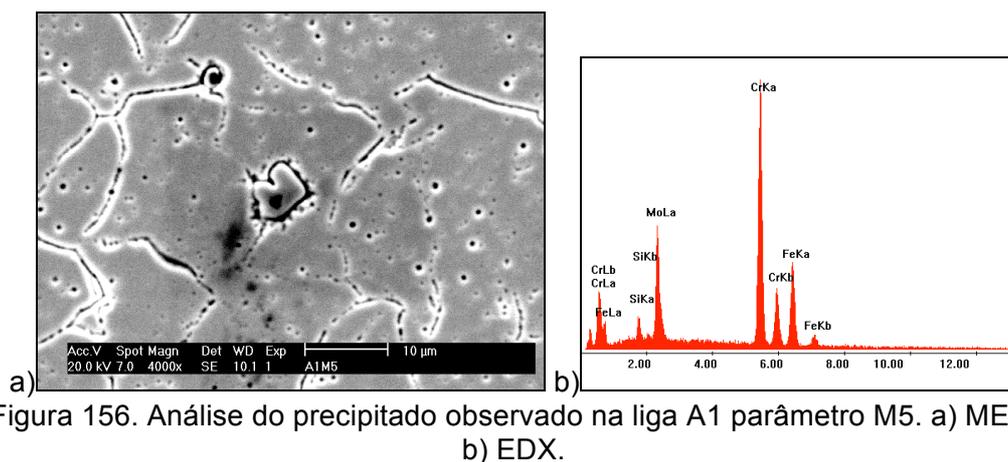


Figura 156. Análise do precipitado observado na liga A1 parâmetro M5. a) MEV. b) EDX.

Na Figura 157a, tem-se um precipitado observado na liga B1. O EDX da Figura 157b mostra que este precipitado é composto por molibdênio (em maior quantidade), seguido de cromo e ferro. O precipitado que apresentam maior teor de molibdênio, através da simulação, para a liga B1 é a fase μ . A fase M6C também apresenta maior teor de molibdênio, contudo, de acordo com as simulações realizadas este carboneto não deveria aparecer para a liga B1.

Ao analisar a Figura 144 (fase μ , liga B1) e a Figura 153 (fase M6C, liga E1), verifica-se que ambas as fases apresentam maior teor de molibdênio, seguido de ferro e cromo, sendo o teor de cromo muito inferior ao dos outros elementos, diferente do observado na Figura 157b. O primeiro pico observado na Figura 157b é um indício da presença de carbono neste precipitado, indicando que este precipitado seja o carboneto do tipo M6C.

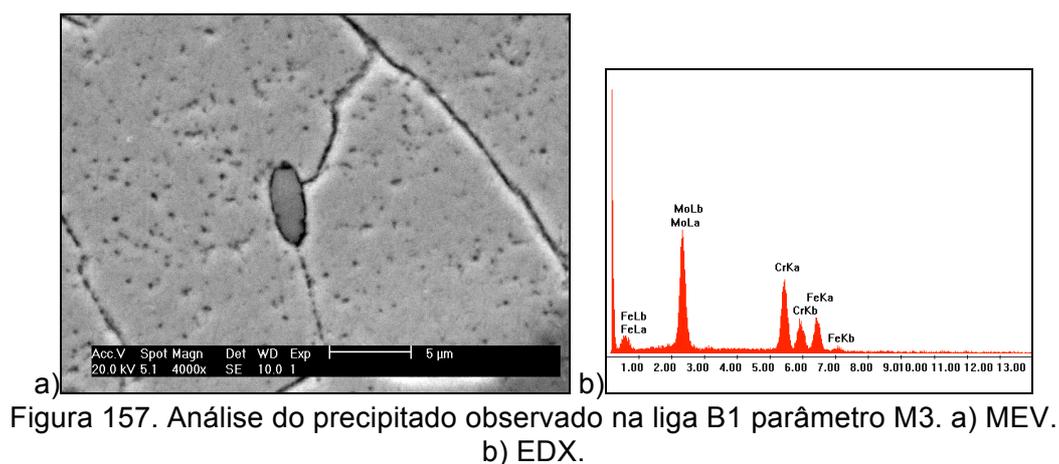


Figura 157. Análise do precipitado observado na liga B1 parâmetro M3. a) MEV. b) EDX.

Na Figura 158 é observado um precipitado formado ao longo do contorno de grão da liga B1 (Figura 158a). Comparando o EDX com a Figura 133 (fase χ) e a

Figura 138 (fase σ) é possível verificar que ambas as fases apresentam maior teor de ferro, seguido cromo e molibdênio.

Já na Figura 148 é possível verificar que o carboneto M23C6, para a liga B1, é caracterizado por uma maior concentração de cromo, indicando com base no EDX da Figura 158b que o precipitado da Figura 158a seja o carboneto do tipo M23C6.

Carbonetos do tipo M23C6 formados nos contornos de grão das ligas estudadas são semelhantes aos observados por Hong *et al.* (2001), que estudou a correlação da morfologia dos carbonetos do tipo M23C6 com as características do contorno de grão em um aço inoxidável austenítico.

A presença de carbonetos nos contornos de grão pode favorecer a concentração de tensão em aços quando submetidos a ciclos de fadiga (HONG *et al.*, 1988 apud HONG *et al.*, 2001).

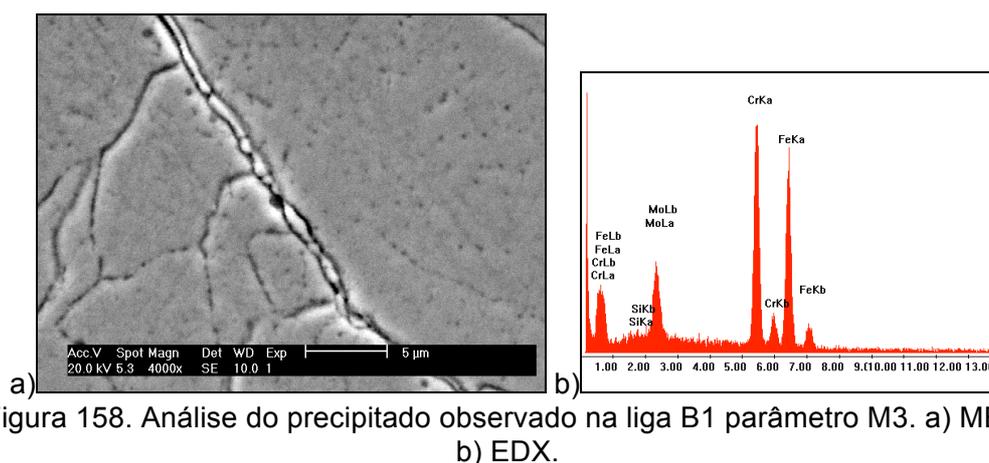


Figura 158. Análise do precipitado observado na liga B1 parâmetro M3. a) MEV. b) EDX.

Na Figura 159a é observado a morfologia da fase formada após a soldagem da liga E1 identificada como martensita. O EDX da Figura 159b mostra o espectro da fase e como poder ser observado este espectro é semelhante ao da matriz da liga E1 (Figura 160), confirmando as análises feitas para a soldagem autógena.

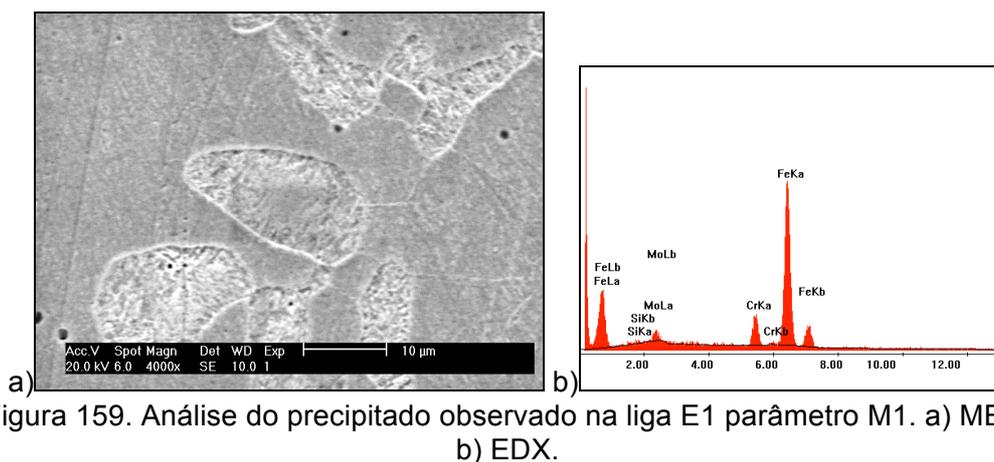


Figura 159. Análise do precipitado observado na liga E1 parâmetro M1. a) MEV. b) EDX.

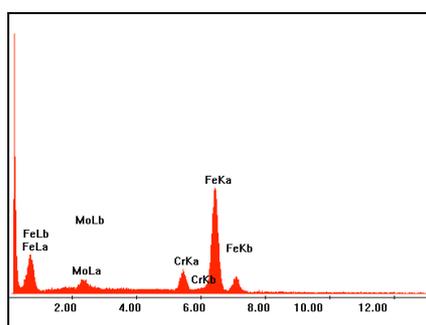


Figura 160. EDX da matriz da liga E1.

Além da martensita a liga E1 também apresentou os precipitados observados para as demais ligas (Figura 161a). O EDX da Figura 161b mostra que este precipitado é composto por molibdênio, seguido de ferro e cromo. Os precipitados que apresentam maior teor de molibdênio, através da simulação, para a liga E1 são as fases μ e M6C.

Ao analisar a Figura 145 (fase μ , liga E1) e a Figura 153 (fase M6C, liga E1), verifica-se que ambas as fases apresentam maior teor de molibdênio, seguido de ferro e cromo, sendo o teor de cromo inferior ao dos outros elementos, semelhante ao observado na Figura 161b. A fase μ (Figura 145) apresenta teores próximos de molibdênio e ferro, enquanto a fase M6C (Figura 153) apresenta um teor de molibdênio bem superior ao de ferro, o que indica que a fase apresentada na Figura 161a seja a fase μ . Contudo, Yang *et. al.* (2006) verificou que o tempo necessário para a formação da fase μ foi de 1000 h em uma liga de níquel.

Outro fator a ser considerado é a presença do pico não identificado no EDX da Figura 161b que indica que existe carbono no precipitado analisado, o que evidencia que o precipitado da Figura 161a é o carboneto M6C.

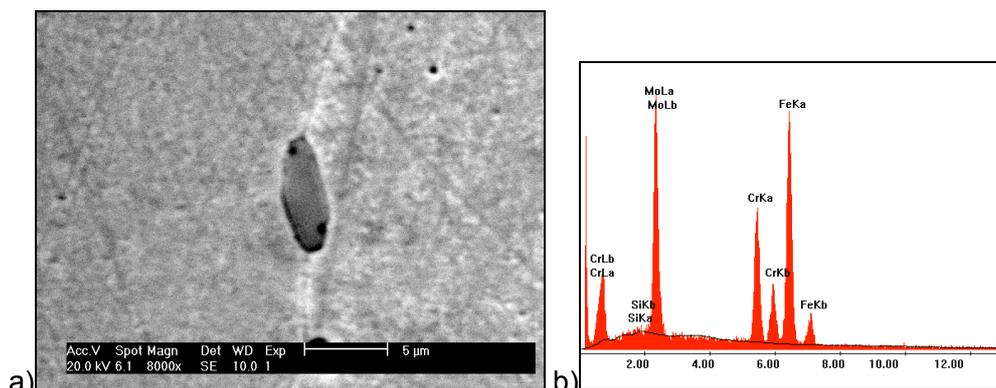


Figura 161. Análise do precipitado observado na liga E1 parâmetro M1. a) MEV. b) EDX.

Na Figura 162a, tem-se um dos precipitados observados para a liga E2. O EDX da Figura 162b mostra que este precipitado é composto por molibdênio (em maior quantidade), seguido de cromo e ferro. Os precipitados que apresentam maior teor de molibdênio, através da simulação, para a liga E2 são as fases μ e M6C.

Ao analisar a Figura 146 (fase μ) e a Figura 154 (fase M6C), verifica-se que ambas as fases apresentam maior teor de molibdênio, seguido de ferro e cromo, sendo o teor de cromo muito inferior ao dos outros elementos, diferente do observado na Figura 157b. O pico de carbono identificado no EDX da Figura 162b indica que a fase formada pode ser o carboneto M6C.

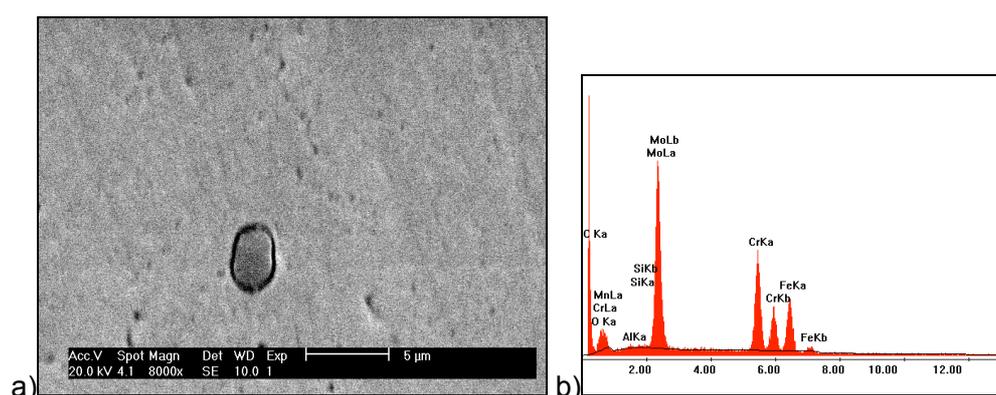


Figura 162. Análise do precipitado observado na liga E2 parâmetro M3. a) MEV. b) EDX.

O precipitado observado no contorno de grão da Figura 163a é composto por molibdênio, seguido de ferro e cromo Figura 163b.

Ao analisar a Figura 147 (fase μ , liga E3) e a Figura 155 (fase M6C, liga E3), verifica-se que ambas as fases apresentam maior teor de molibdênio, seguido de ferro e cromo, sendo o teor de cromo inferior ao dos outros elementos, semelhante ao observado na Figura 161b. A morfologia da fase apresentada na Figura 163a é diferente da morfologia da fase μ observada em outros trabalhos como por exemplo a observada por Yang *et. al.* (2006) que tinha forma agulhada.

A presença do pico não identificado no EDX da Figura 163b indica que existe carbono no precipitado analisado, o que evidencia que o precipitado da Figura 161a é o carboneto M6C.

A exceção da martensita observada para a liga E1, as demais fases identificadas apresentaram alto teor de cromo e/ou molibdênio, favorecendo ao aumento da dureza destas fases podendo ser uma fase fragilizante e provocar queda na resistência a corrosão na matriz das ligas. Estas fases aparecem de forma dispersa tanto na matriz quanto no contorno do grão e pela quantidade observada é possível que estas fases não alterem o comportamento mecânico e nem a resistência a corrosão da ligas. Contudo, são necessários a realização de ensaios mecânicos e testes de corrosão para comprovar os possíveis efeitos destas fases nas quantidades observadas.

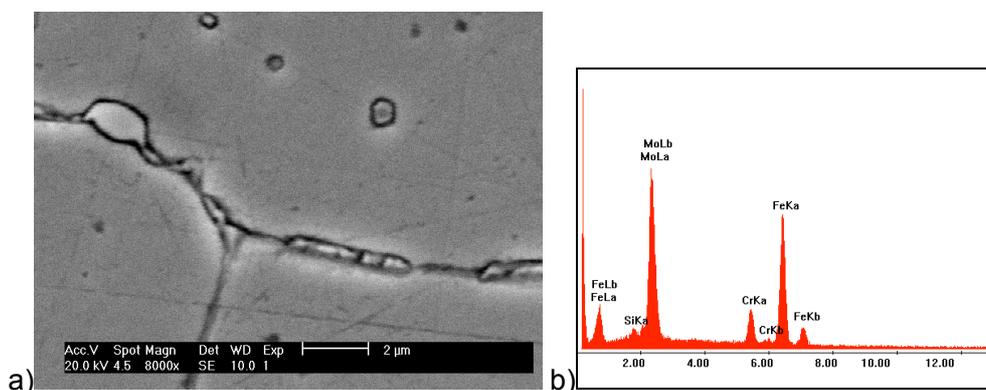


Figura 163. Análise do precipitado observado na liga E3 parâmetro M3. a) MEV.b) EDX.

A presença dos carbonetos do tipo M23C6 e M6C nas ligas A1, B1, E1, E2 e E3, observados após soldagem com e sem adição de material podem anteceder a formação das fase intermetálicas do tipo σ , χ e μ (PARDAL *et al.*, 2008).

5.6.2 Caracterização da Microdureza

NA Tabela 36 e na Tabela 37 é apresentado o resultado da análise de variância do efeito da variação do percentual de cromo e molibdênio, da energia de soldagem e da técnica de energia sobre a microdureza da ZAC das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 após a soldagem MIG.

Quando são analisadas as ligas com diferentes teores de cromo (liga A1, B1 e E1), verifica-se que a microdureza da ZAC após a soldagem MIG é afetada de forma significativa pela variação nos teores de cromo e pela energia de soldagem, não sendo afetada de forma significativa pela técnica de energia (Tabela 36).

Já a ZAC das ligas E1, E2 e E3 (com diferentes teores de molibdênio), após a soldagem MIG, foram afetadas estatisticamente de forma significativa por todas os fatores de controle apresentados na Tabela 37.

Tabela 36. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de cromo sobre a microdureza da ZAC das ligas após soldagem MIG.

Variável Resposta	Fator de Controle	α
Microdureza da ZAC	Varição do teor de Cr	0,000
	Es	0,000
	TE	0,635

Tabela 37. Influência dos fatores de controle no nível de significância (α) considerando a variação do teor de molibdênio sobre a microdureza da ZAC das ligas após soldagem MIG.

Variável Resposta	Fator de Controle	α
Microdureza da ZAC	Varição do teor de Mo	0,000
	Es	0,000
	TE	0,018

A análise de variância da ZAC considerando o efeito da variação nos teores de cromo e molibdênio apresentou comportamento semelhante (Tabela 36 e Tabela 37). A microdureza da ZAC foi afetada estatisticamente ($\alpha < 5\%$) de forma significativa pelo diferentes teores de cromo e molibdênio das ligas A1, B1, E1, E2 e E3 para as condições de soldagem empregadas (Tabela 16).

Na Figura 164 é apresentada a relação entre a variação dos teores de cromo (Figura 164a) e molibdênio (Figura 164b) e a microdureza da ZAC para as diferentes condições empregadas.

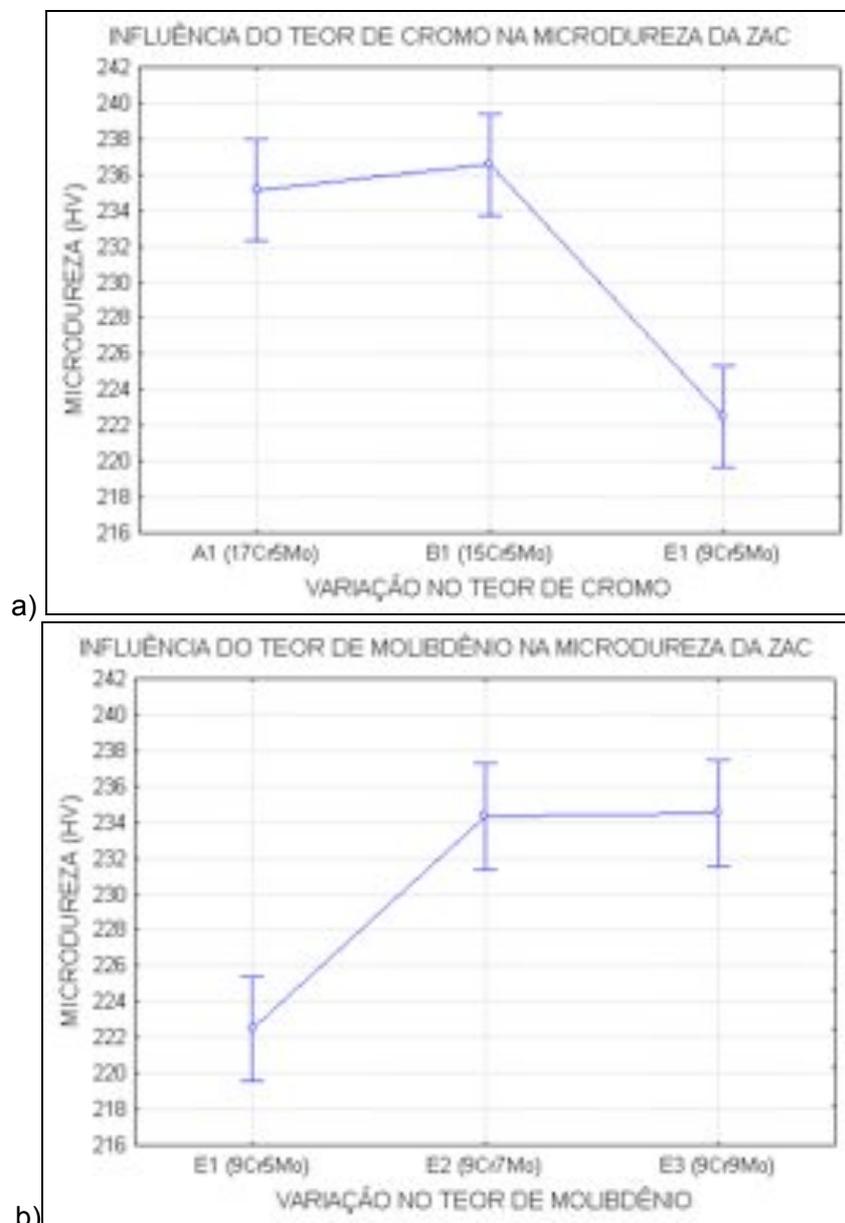


Figura 164. Influência da variação do teor de cromo ou molibdênio sobre a microdureza da ZAC após soldagem autógena. a) Variação de cromo. b) Variação de Molibdênio.

Na Figura 164a verifica-se que a ZAC das ligas A1 e B1 apresentam microdureza semelhante e superiores a microdureza da ZAC da liga E1. A diferença estatística na microdureza da ZAC para as ligas com diferentes teores de cromo indicada na Tabela 36 está associada à liga E1 em relação as ligas A1 e B1 e não entre as ligas A1 e B1.

A Figura 164b mostra que as ligas E2 e E3 possuem microdureza da ZAC semelhantes e superiores a microdureza da liga E1, semelhante ao observado na Figura 164a, onde a liga E1 apresentou uma microdureza da ZAC inferior ao das demais ligas, sendo a responsável pelo resultado apresentado na Tabela 37.

Os gráficos da Figura 165 mostram que o aumento da energia de soldagem resultou na queda na microdureza da ZAC para as ligas com diferentes teores de cromo (ligas A1, B1 e E1, Figura 165a) e teores de molibdênio (ligas E1, E2 e E3, Figura 165b).

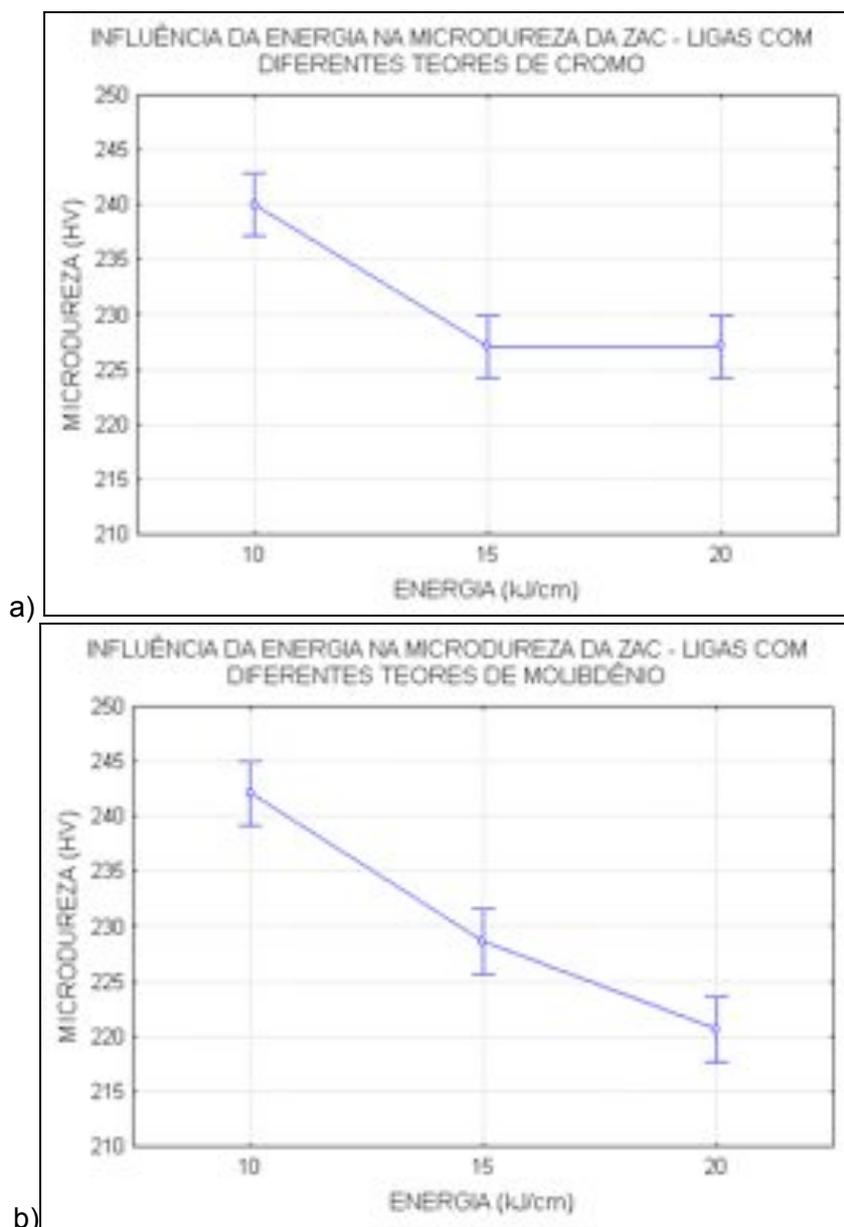


Figura 165. Influência da energia de soldagem sobre a microdureza da ZAC após soldagem autógena. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.

A Figura 165a indica que as energias de soldagem de 15 kJ/cm e 20 kJ/cm não apresentaram diferença nos valores de microdureza da ZAC, contudo a microdureza destas energias foi inferior a microdureza da ZAC da Es de 10kJ/cm. Já o resultado mostrado na Figura 165b mostrou que o aumento da energia de soldagem apresentou diferença significativa na microdureza da ZAC.

Na Figura 166 tem-se o efeito da técnica de energia empregada para os diferentes teores de cromo (Figura 166a) e molibdênio (Figura 166b). Verifica-se que a técnica de energia afetou de forma semelhante o comportamento da microdureza da ZAC para a variação nos teores de cromo (Figura 166a) e molibdênio (Figura 166b), onde há uma diminuição na microdureza da ZAC com o aumento da energia de soldagem independente da técnica de energia.

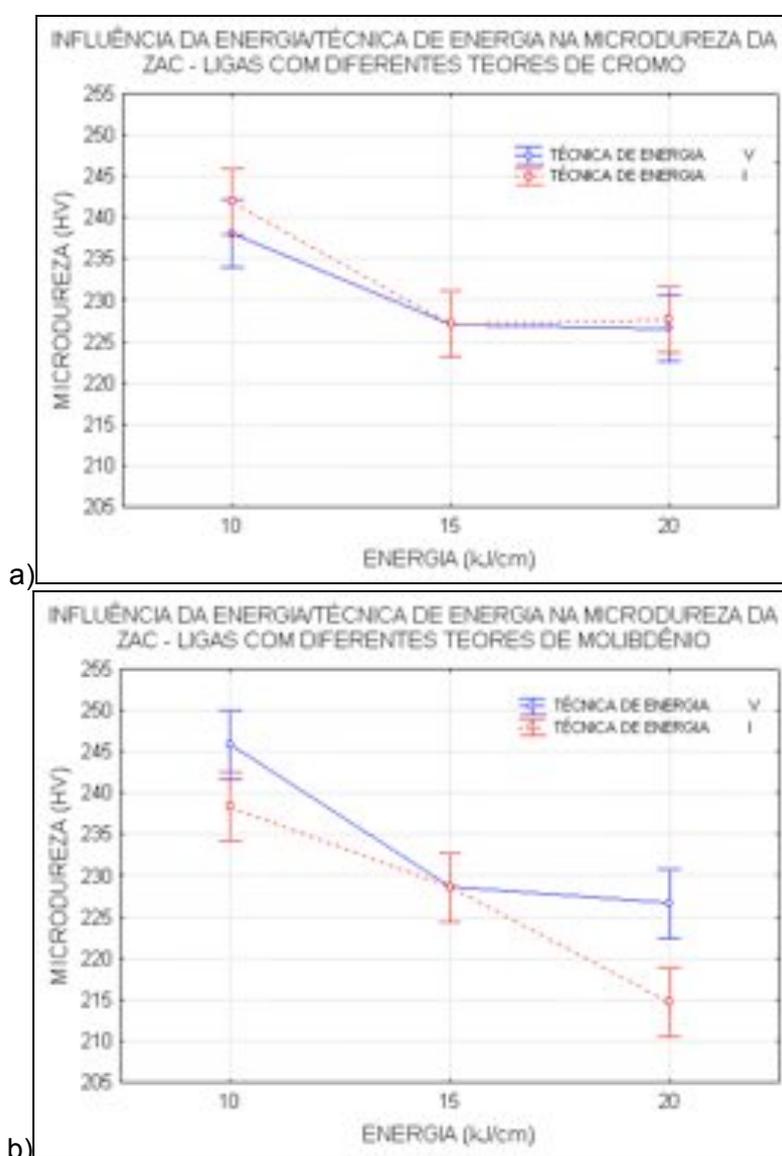


Figura 166. Influência da Es/TE sobre a microdureza da ZAC após soldagem autógena. a) Ligas A1, B1 e E1. b) Ligas E1, E2 e E3.

O perfil de microdureza comparando as ligas estudadas para um mesmo parâmetro é apresentado na Figura 167 e na Figura 168. Independente do parâmetro empregado não é possível verificar uma diferença significativa para os perfis de microdureza considerando as diferentes ligas, contudo as análises de variância mostraram que a microdureza da ZAC é afetada pelos percentuais de cromo e molibdênio, pela Es e técnica de energia.

De uma forma geral é possível verificar que o perfil de microdureza da liga E1 tende a ser inferior aos demais, como está mostrado na Figura 168 e Figura 164. Para o parâmetro M1 (Figura 167) este comportamento não foi observado.

Os picos de dureza na Figura 168 para a liga E1 correspondem as medidas realizadas em cima da martensita.

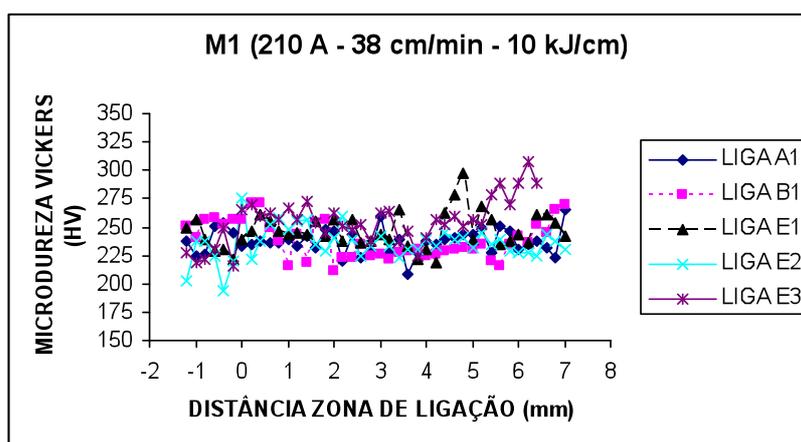


Figura 167. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro M1.

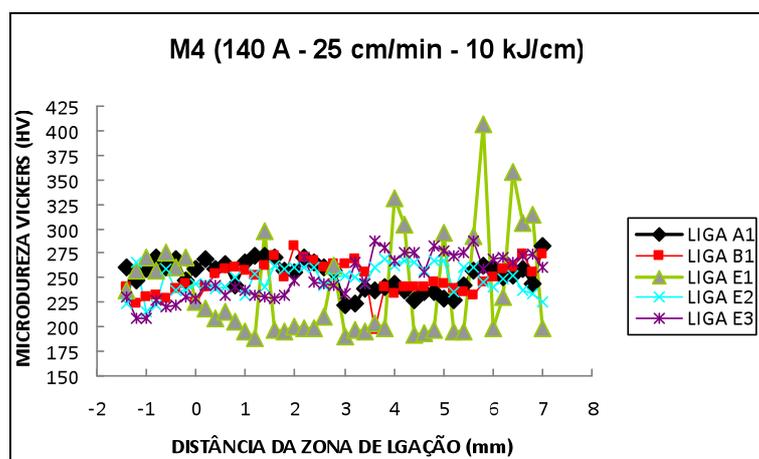


Figura 168. Microdureza das ligas A1, B1, E1, E2 e E3, parâmetro M4.

Na Figura 169 é mostrado o comportamento da microdureza comparando as ligas com mesmo teor de molibdênio e diferentes teores de cromo (A1, B1 e E1) para

o parâmetro M2. Como podem ser observadas após o MS, as microdurezas entre as ligas não variam muito, com a liga E1 tendendo a apresentar menores valores de microdureza. Este comportamento foi observado para todos os parâmetros empregados.

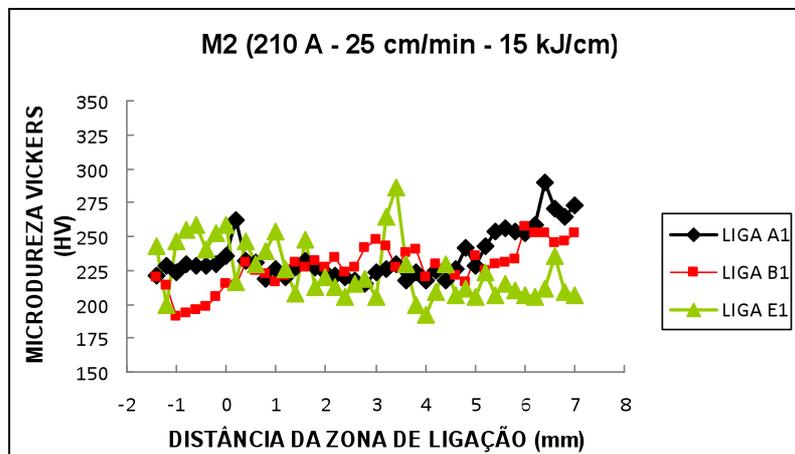


Figura 169. Variação do teor de Cr na microdureza das ligas, parâmetro M2.

Comportamento parecido ao da microdureza da ligas A1, B1 e E1 pode ser confirmado para as ligas E1, E2 e E3 (Figura 170), independente do parâmetro empregado. A microdureza apresentou um comportamento parecido para as ligas, com a liga E1 tendendo a ter uma dureza inferior ficando esta diferença mais clara no final da medida com a liga E3 (maior teor de molibdênio) apresentado dureza superior a liga E2 e a liga E1 (menor teor de molibdênio).

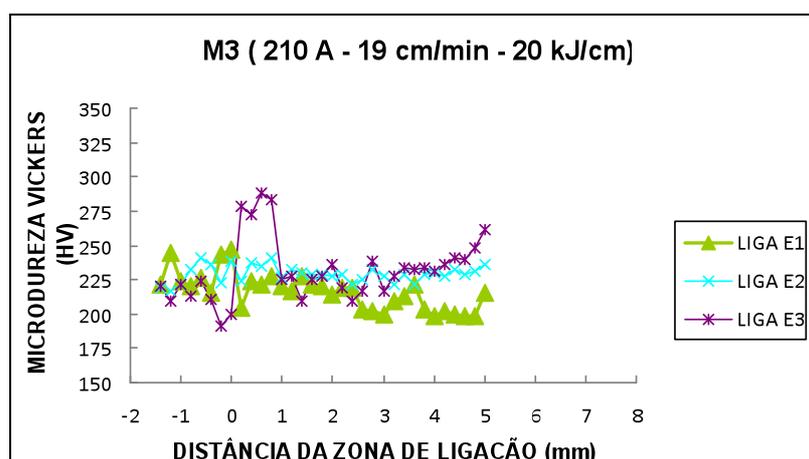


Figura 170. Variação do teor de Mo na microdureza das ligas, parâmetro M3.

Quando são analisados os diferentes parâmetros empregados (Figura 171, Figura 172 e Figura 173) para uma mesma liga, verifica-se que o perfil de microdureza não apresentou mudança significativa. Em uma região entre aproximadamente 1 mm e 3 mm foi verificado um aumento na dureza das ligas A1, B1 e E2 (Figura 171 e Figura

173), não sendo verificado este comportamento para as ligas E1 e E3 (Figura 172). Nenhuma alteração microestrutural que justifique o comportamento observado foi identificada.

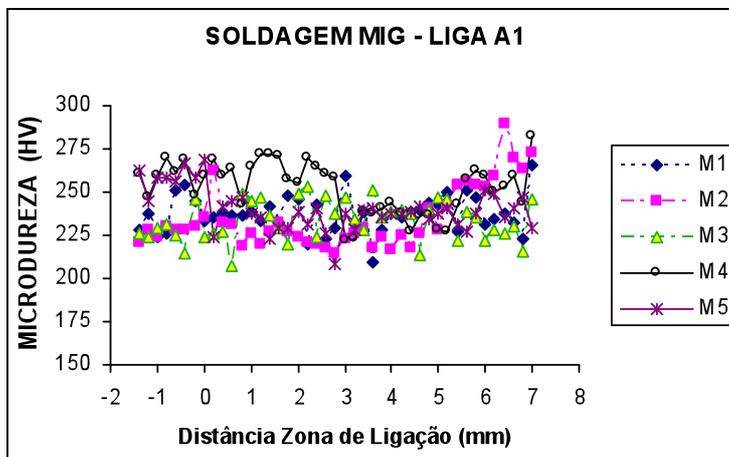


Figura 171. Efeito dos parâmetros de soldagem no perfil de microdureza da liga A1 soldada com adição de material.

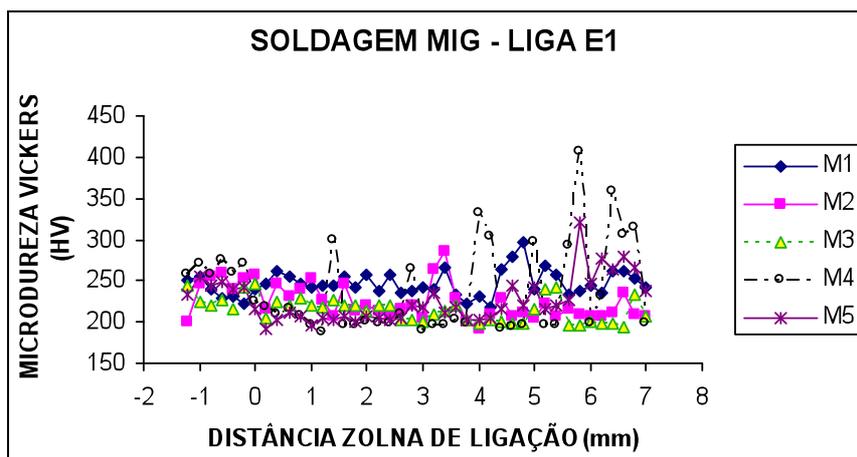


Figura 172. Efeito dos parâmetros de soldagem no perfil de microdureza da liga E1 soldada com adição de material.

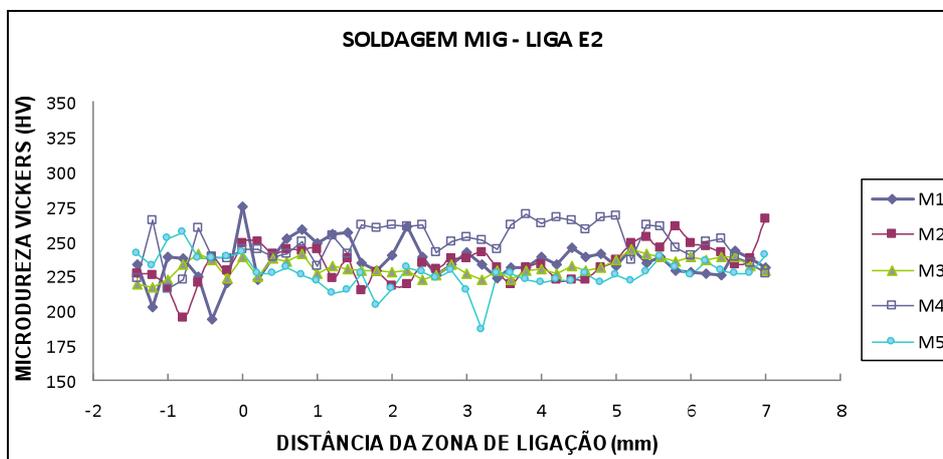


Figura 173. Efeito dos parâmetros de soldagem no perfil de microdureza da liga E2 soldada com adição de material.

Na Figura 174 e na Figura 175 são apresentados os perfis de microdureza para a liga B1 e a liga E2, respectivamente, considerando a técnica de energia tipo V. Como pode ser observada nestas figuras, a variação da velocidade de soldagem empregada não apresentou mudança significativa no perfil de microdureza da liga B1 e da liga E2. Este resultado foi observado para as demais ligas.

Quando é analisado o efeito da técnica de energia tipo I no perfil de microdureza das ligas (Figura 176 e Figura 177), a exceção da liga E1 (Figura 177), verifica-se a mesma tendência no perfil de microdureza, com os parâmetros M2 (210 A) e M5 (280 A) não apresentando diferença significativa, Figura 176. Já o parâmetro M4 (140 A) apresenta uma região entre aproximadamente 1 mm e 3 mm com dureza superior ao dos demais parâmetros. Nenhuma mudança significativa foi identificada na microestrutura das ligas que possam justificar esta diferença na microdureza observada para o parâmetro M4 com relação aos demais.

Já a liga E1 (Figura 177) não apresentou diferença entre os parâmetros M4 (140 A), M2 (210 A) e M5 (280 A). Este resultado pode estar associado ao fato da liga E1 ter apresentado a formação de martensita.

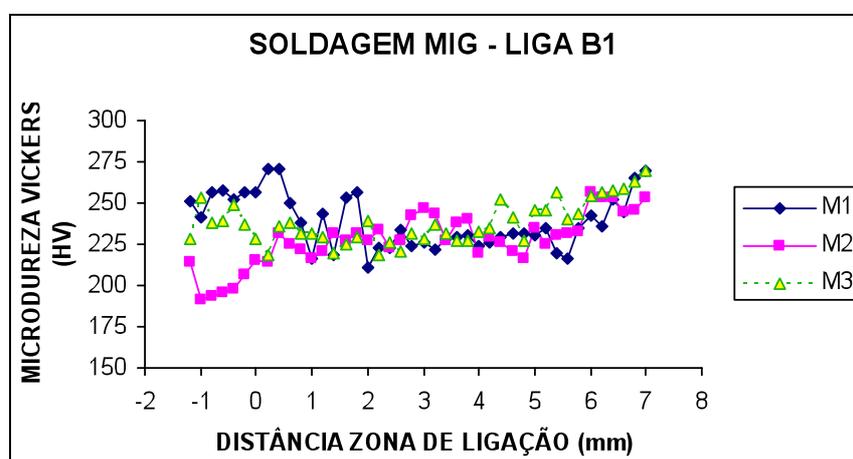


Figura 174. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga B1 soldada com adição de material.

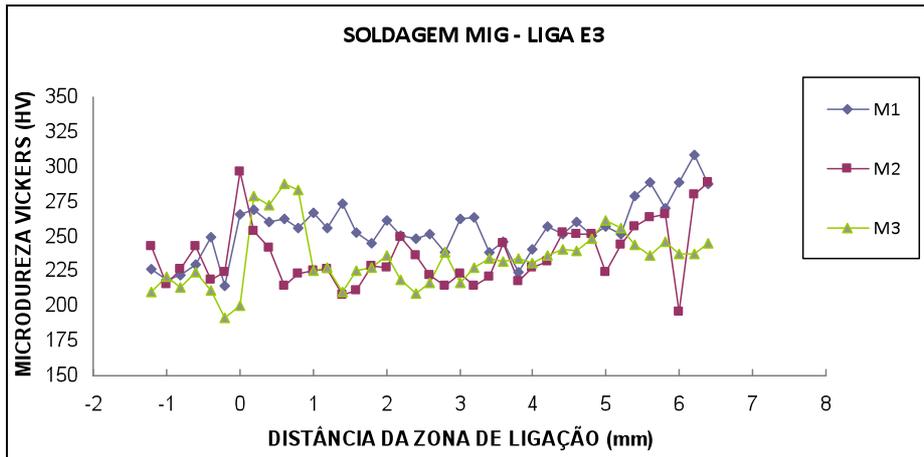


Figura 175. Efeito da velocidade de soldagem no perfil de microdureza da liga E3 soldada com adição de material.

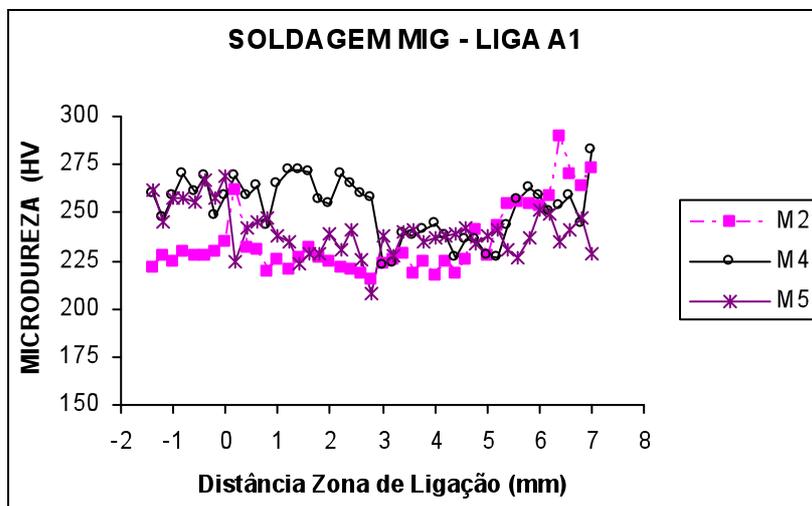


Figura 176. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga A1 soldada com adição de material.

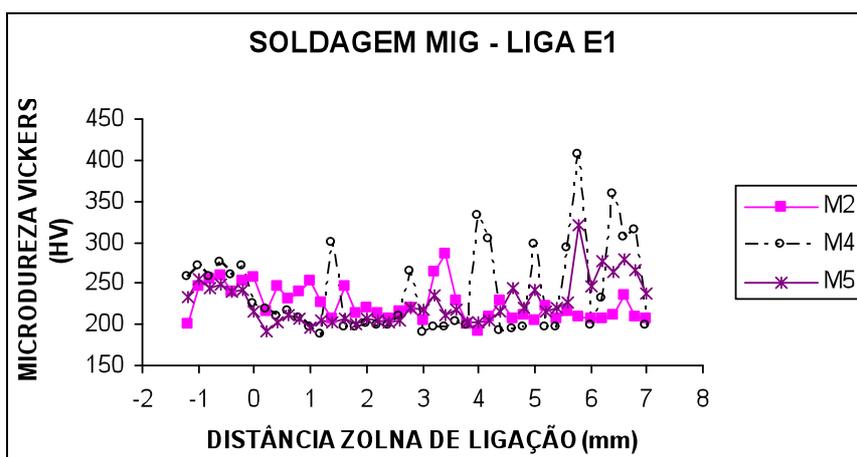


Figura 177. Efeito da corrente de soldagem no perfil de microdureza da liga E1 soldada sem adição de material.

5.7 Considerações Finais

Com relação às etapas realizadas neste trabalho, as seguintes considerações foram feitas em vista dos resultados obtidos.

[1]. Os resultados obtidos no estudo termodinâmico são um indício das possíveis fases a serem formadas. Contudo, o programa utilizado não permite identificar o tempo necessário para a formação das mesmas.

[2]. Considerando que as ligas experimentais inoxidáveis (A1 e B1) apresentaram propriedades mecânicas superiores a ligas inoxidáveis ferríticas como o AISI 444, deve ser considerado a possibilidade das mesmas serem empregadas em condições de operação das torres de destilação.

[3]. As ligas E1, E2 e E3 foram desenvolvidas a partir da liga 9Cr-1Mo, que é uma liga ferrítica com boa temperabilidade, muito empregada como uma liga martensítica.

[4]. A liga E1 apresentou uma estreita faixa de temperatura de austenitização, podendo favorecer a uma transformação martensítica. A liga E1, após as soldagens realizadas apresentou a formação de martensita, contudo com baixa dureza. As ligas E2 e E3 não apresentaram a possibilidade da formação de martensita.

[5]. Os valores de propriedades mecânicas apresentados pelas ligas estudadas podem favorecer ao seu emprego em condições com temperaturas elevadas.

[6]. Uma vez que a fragilização a 475°C está diretamente relacionada com a composição química do aço, é possível reduzi-la ou até mesmo eliminá-la por meio de variações dos teores de cromo e molibdênio do aço ferrítico. Contudo estudos para a verificar a possível formação desta fase são necessários.

[7]. O foco dos experimentos de soldagem realizados foi verificar se o aumento no teor de molibdênio inviabilizaria a soldagem das ligas estudadas, não sendo dado enfoque ao processo de soldagem.

[8]. Considerando-se a importância estratégica do refino de óleos cada vez mais pesados, este trabalho buscou desenvolver novos aços ferríticos, com variações nos teores de cromo e molibdênio que resultem em maior resistência a corrosão naftênica e que possam atender as diferentes condições de operação dos equipamentos empregados no setor.

[9]. Torna-se fundamental o desenvolvimento de novos aços ferríticos, a partir das ligas estudadas neste trabalho, com adição de elementos

estabilizadores do grão que resultem em maiores tenacidade e resistência a corrosão naftênica.

[10]. A possível aplicação destas ligas em outros setores, além do setor Petróleo e Gás Natural, deve ser considerada.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, destacam-se as seguintes conclusões:

6.1 *Ensaio de Corrosão Naftênica*

- Teores de molibdênio superiores a 5%, em peso, além de acarretarem em uma série de dificuldades metalúrgicas, não promovem melhorias na resistência a corrosão naftênica para as ligas estudadas com 9% de cromo.
- O aumento do teor de cromo melhorou a resistência a corrosão naftênica para as ligas com 9% e 5% de molibdênio.

6.2 *Estudo Termodinâmico do Sistema Fe-Cr-Mo*

- O programa termodinâmico mostrou-se uma ferramenta interessante na previsão das possíveis fases formadas para ligas Fe-Cr-Mo estudadas, possibilitando tomar medidas preventivas para evitar a formação de fases indesejáveis em uma dada condição.
- Através do THERMOCALC foi possível estimar as temperaturas para realização dos tratamentos de solubilização.
- O molibdênio tem um efeito mais significativo na temperatura de solubilização das ligas do que o cromo.
- A adição de molibdênio favorece ao surgimento de fases intermetálicas, elevando a faixa de temperatura de existência das mesmas.

6.3 *Caracterização Microestrutural das Ligas Solubilizadas*

- Apesar dos altos teores de molibdênio favorecerem a formação de fases precipitadas que são prejudiciais as propriedades destas ligas, a adequada análise dos resultados dos estudos termodinâmicos permitiu a correta seleção das condições para a realização dos tratamentos de solubilização das ligas experimentais, de forma que fosse possível obter uma microestrutura ferrítica para as ligas estudadas.

- Não foi possível obter uma microestrutura ferrítica isenta de precipitados. Contudo, os mesmos apareceram em pequena quantidade.
- O alto teor de molibdênio combinado com o cromo e a ausência de elementos estabilizadores do grão resultou em ligas com grãos extremamente grandes.

6.4 Caracterização das Propriedades Mecânicas das Ligas Solubilizadas

- Os resultados confirmam o molibdênio e o cromo como elementos endurecedores.
- O molibdênio apresentou um efeito mais significativo na dureza das ligas do que o cromo.
- A dureza das ligas estudadas foi superior ao de ligas comerciais semelhantes, com microestrutura ferrítica, como por exemplo o aço AISI 444 e o aço 9Cr-1Mo.
- As ligas apresentaram baixa capacidade de deformação.
- A temperatura ambiente (22 °C) as ligas apresentaram baixos valores de energia absorvida e um comportamento do tipo frágil.
- As ligas apresentam um comportamento do tipo dúctil, para temperaturas acima de 60 °C no caso da liga A1, B1, E1 e E2, e acima de 100 °C para a liga E3.
- As ligas Fe-Cr-Mo apresentaram elevados limites de escoamento e de resistência à tração, contudo baixos valores de alongamento percentual.
- As ligas A1, B1, E1, E2 e E3 apresentam um comportamento completamente frágil à temperatura ambiente.
- A resistência mecânica das ligas experimentais, superior ao de ligas comerciais, indica que as ligas estudadas podem apresentar propriedades que lhes permitam o emprego em faixas de temperatura superior ao de ligas comerciais semelhantes.

6.5 Ensaio de Soldagem

- De uma forma geral a ZF das ligas estudadas, após soldagem autógena, apresentaram morfologia semelhantes para as energias empregadas.
- As velocidades de soldagem empregadas não afetaram a morfologia da ZF na soldagem autógena.
- A corrente de soldagem apresentou um efeito mais significativo, tanto na ZF quanto na ZAC das ligas soldadas pelo processo TIG autógeno, do que a velocidade de soldagem.
- A variação da energia de soldagem empregada neste trabalho não resultou em mudanças significativas no comportamento do perfil de microdureza das ligas, independente do parâmetro de corrente e velocidade de soldagem.
- A liga E1 apresentou ao longo da ZAC, da solda sem e com adição de material, a presença de alguns precipitados, com altos valores de dureza, identificados como sendo martensita, formados nos contornos de grão.
- Mesmo havendo a formação de martensita na liga E1 a dureza das regiões da solda foi menor em comparação com as ligas A1, B1, E2 e E3, onde não foi verificada a presença da mesma, indicando que esta fase pode não prejudicar as propriedades mecânicas da liga E1.
- A dureza da martensita observada na liga E1 não foi superior a 400 HV, possivelmente associada ao baixo teor de carbono presente.
- As soldagens realizadas com os diferentes parâmetros empregados não resultaram em mudanças prejudiciais, tanto na microestrutura quanto na dureza das ligas estudadas.
- Além da martensita, observada na liga E1, também foram identificados a presença de outras fases caracterizadas por altos teores de cromo, ferro e ou molibdênio, identificadas como sendo carbonetos do tipo M₂₃C₆ e M₆C e fase sigma e mu, prejudiciais. Contudo estas fases são formadas de forma dispersa na ZAC e no MB das ligas estudadas, não influenciando, a princípio, de forma negativa na soldagem das mesmas.

- Os altos teores de molibdênio, o baixo alongamento percentual e o comportamento frágil destas ligas a temperatura ambiente indicam que estas ligas seriam de difícil soldabilidade. Contudo, os resultados obtidos mostraram que a realização das soldagens destas ligas, tanto sem quanto com adição de material, de uma forma geral, foi realizada com sucesso.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com relação as diversas características estudadas das ligas Fe-Cr-Mo, as seguintes considerações foram feitas em vista dos resultados obtidos.

[1]. A validação das fases identificadas através do estudo termodinâmico deve ser feita com o uso de programas complementares que permitam a determinação das condições de tempo e temperatura para a formação das fases. De posse destes dados tratamentos térmicos com base nestes valores são necessários para confirmar o surgimento ou não destas fases, de forma a confrontar os resultados obtidos neste trabalho.

[2]. Apesar do comportamento frágil destas ligas a temperatura ambiente, as realizações de ensaios tração e impacto em diferentes temperaturas fazem-se necessário para a obtenção da temperatura de transição dúctil-frágil e da resistência à tração destas ligas e, assim, determinar as temperaturas de trabalho.

[3]. Para uma melhor caracterização das fases observadas na ligas experimentais, uma caracterização através de microscopia eletrônica de transmissão é necessária.

[4]. Os perfis de microdureza indicam que os parâmetros empregados não apresentaram efeito significativo no comportamento das ligas. Contudo uma análise aprofundada considerando o efeito do modo de transferência pode caracterizar melhor o comportamento observado.

[5]. Apesar das ligas experimentais não terem apresentado problemas na sua soldagem, uma estudo do comportamento corrosivo das ligas é de fundamental importância realizar um estudo aprofundado com base nos parâmetros empregados, no modo de transferência, na geometria da junta e na microestrutura, de forma a selecionar as condições mais adequadas a soldagem das ligas.

[6]. Deve ser feito uma avaliação do efeito da soldagem dissimilar empregada neste trabalho na resistência a corrosão das ligas experimentais.

[7]. Uma vez que as ligas 9Cr-1Mo podem ser empregadas na forma martensítica, estudos sobre a temperabilidade da liga E1 são necessários.

[8]. Determinar a faixa de temperatura de trabalho das ligas estudadas de forma a potencializar a sua aplicação.

[9]. Realizar um estudo sobre a fragilização a 475 °C das ligas experimentais para confirmar o efeito da adição de molibdênio no surgimento da fase α' .

[10]. Verificar a soldabilidade das ligas empregando uma maior variação nos níveis de energia com relação aos empregados neste trabalho.

[11]. Avaliar o desempenho as ligas Fe-Cr-Mo em experimentos que simulem de forma mais adequada as condições de trabalho na indústria do setor Petróleo e Gás Natural.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. AIDAR, C. H. "Aço Inoxidável Austenítico com Elevado Teor de Nitrogênio para Utilização em implantes cirúrgicos". Anais do 51º Congresso Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Porto Alegre/Brasil, 1996.
- [2]. ALAMO, A., BERTIN, J.L., SHAMARDIN, V. K., WIDENT, P. "Mechanical properties of 9Cr martensitic steels and ODS-FeCr alloys after neutron irradiation at 325 °C up to 42 dpa". Journal of Nuclear Materials, pp. 54 - 59, 2007.
- [3]. AMERICAM SOCIETY FO TESTING AND MATERIALS – Standard test methods for determining average grain size. E112-96, USA, 2004.
- [4]. AMERICAM SOCIETY FO TESTING AND MATERIALS – Standard test methods for microhardness of materials. E384-89, USA, 1990.
- [5]. AMERICAM SOCIETY FO TESTING AND MATERIALS – Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials. E 23 – 96. USA, 2004.
- [6]. AMERICAM SOCIETY FO TESTING AND MATERIALS – Standard test methods for tension testing of metallic materials. E8-03, USA, 2003.
- [7]. AMERICAM SOCIETY FO TESTING AND MATERIALS – Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. G1-03, USA, 2003.
- [8]. ARMIJO, J. S., Corrosion, 1968.
- [9]. ASM HANDBOOK – Corrosion, “Corrosion of Nickel-Base Alloys”, Vol. 13, 10th Edition, ASM Metals Park, Ohio, 1993a
- [10]. ASM HANDBOOK – Casting, “Nickel and Nickel Alloys”, Vol. 15, 10th Edition, ASM Metals Park, Ohio 1993b.
- [11]. ASM HANDBOOK – Welding, Brazing and Soldering, “Selection of Nickel, Nickel-Copper, Nickel-Chromium, and Nickel-Chromium-Iron Alloys”, Vol. 6, 10th Edition, ASM Metals Park, Ohio, 1993c.
- [12]. ASM SPECIALTY HANDBOOK, “Stainless Steels”, first edition, Materials Park, 1994.

- [13]. ASME Boiler and Pressure Vessel Code. Section III, Division I, Figure NB-433.1-1. The American Society of Mechanical Engineers, New York, N.Y., 1995.
- [14]. AWS. American Welding Society. Welding Handbook, vol. 1, 8th Edition, USA, 638p, 1991.
- [15]. AWS. American Welding Society. Welding Handbook, vol. 2, 8th Edition, USA, 638p, 1991.
- [16]. BABAIAN-KIBALA, E., Craig Jr., H. L., Rusk, G. L., Blanchard, K. V., Rose, T. J., B. L. Uehlein, 1993, "Naphthenic Acid Corrosion in a Refinery Setting". CORROSION 93, paper n. 631.
- [17]. BAIN, E.C., PAXTON, H.M. "Alloying elements in steel. 2a Ed. ASM, Metals Park, 1966.
- [18]. BECKET, F.M., "On the allotropy of stainless steels", Transaction AIME v. 131, pp 15-36, 1938.
- [19]. BHADSHIA, H.K.D.H.; HONEYCOMBE, S. R. "Steels: Microstructure and Properties". Elsevier, 2006.
- [20]. BILMES, P., GONZÁLEZ, A., LIORANTE, C., SOLARI, M., "Influencia de la Morfología de Solidificación de la Ferrita δ del Metal de Soldadura de Aceros Inoxidables Austeníticos Sobre las Propiedades de la Unión". Welding Research Abroad. v. 43, n. 2, pp. 18-29, 1997.
- [21]. BLACKBURN, M.J., NUTTING, J., "Metallography of a iron -21% chromium alloy subjected to 475°C embrittlement", Journal of The Iron Steel Institute v. 202, pp 610-613, 1964.
- [22]. BRANDI, S. D.; "Estudo da soldabilidade do aço inoxidável duplex DIN W. Nr 1.4462 (UNS S31803)". Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.
- [23]. BRIANT, C. L., MULFORD, R. A. and HALL, E. L., "Sensitization of austenitic stainless steels. I. Controlled purity alloys." Corrosion, 38 (9), 1982.
- [24]. BUSSINGER, ENG. E. R., "Soldagem dos Aços Inoxidáveis", Petrobras, Petróleo Brasileiro S/A, SEPES-DIVEN-SEN-RIO, 1978.
- [25]. CAMPBELL, R.D. Ferritic stainless steel welding metallurgy. Key Engineering Materials, v.69&70, p.167-216, 1992.

- [26]. CETLIN, P.R.; SILVA, P.S.P. Análise de fraturas. São Paulo, ABMJ 1988J p.5-63.
- [27]. CHIAVERINI, V., Aços e ferros fundidos, 6 ed., São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1988.
- [28]. CORTIE, M. B., POLLAK, H. Embrittlement and Aging at 475°C in Experimental Ferritic Stainless Steels Containing 38wt% Chromium. *Materials Science and Engineering A*. v. 199, pp 153-163, 1995.
- [29]. COSTA E SILVA, A. L., MEI, P. R. Aços e ligas Especiais. 6ª ed., Edgar Blucher, São Paulo, 2006.
- [30]. COURTNALL, M., PICKERING F.B.; "The effect of alloying on 485°C embrittlement". *Metal science*, v. 10, n.8, p.273-276J, Aug. 1976.
- [31]. CUNHA, B. R. M. da. "Soldabilidade Da Nova Geração De Aços Ferríticos Cr-W Resistentes A Altas Temperaturas". Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE, Rio de Janeiro – RJ, 2006.
- [32]. DE LIMA, C. R., PINTO, A. L., FURTADO, H. C., DE ALMEIDA, L. H., DE SOUZA, M. F. P., LE MAY, I. "Quantitative observations of precipitation in 2,25Cr-1Mo steel exposed to different creep conditions in a power station". *Engineering Failure Analysis*, 2008
- [33]. DAVISON, R.M. ASTM Update for stainless steels. *Materials Performance*, v.38 n.2 p.69, February 1999.
- [34]. DELGADO, L.C. "Estudo e Desenvolvimento do Processo TIG com Alimentação de Arame". UFSC, 2000.
- [35]. DELONG, W. T. Ferrite in austenitic stainless steel weld metal. *Welding Journal*, v. 53, n. 7, pp. 273-286, 1974.
- [36]. DEMO, J.J. Mechanism of high temperature embrittlement and loss of corrosion resistance in AISI type 446 stainless steel. *Corrosion*, v.27, n. 12, p.531-544, December 1971.
- [37]. DEVINE, T.M.; RITTER, A.M.; DRUMMOND, B.J. Influence of heat treatment on sensitization of 18Cr-2Mo-Ti stabilized ferritic stainless steel. *Metallurgical Transactions A*. v.12A, p. 2063-2069, December 1981.
- [38]. DIETER, G. E.; "Metalurgia mecânica". 2. Ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois. p.419-450, .1981.

- [39]. EDSTRÖM, H. J., LJUNDBERG, L., Rost- und säurebeständige Chrom-Nickel- Stähle mit max. 0,030% Kohlenstoff als Konstruktionsmaterial für die chemische Industrie. *Werkst. u. Korrosion* 15, 743-753 (1964).
- [40]. FARIA, R. A., BRANDI, S. D., “Efeito dos Teores de Cr e Mo na Tenacidade de ligas Inoxidáveis Ferríticas Estabilizadas Soldadas pelo Processo MIG”, XXVII CONSOLDA – Congresso Nacional de Soldagem, Campinas- SP, 2001.
- [41]. FISHER, R.M. et al, Identification of the precipitate accompanying 885°C embrittlement in chromium steels, *Transaction AIME* v. 197, pp 690-695, 1953.
- [42]. FOLKHARD, E., in: *Welding Metallurgy of Stainless Steels*, Springer, Vienna, 1988.
- [43]. FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*. Cingapura: McGraw-Hill. 1986.
- [44]. FOURNIER, B., SAUZAY, M., CAËS, C., NOBLECOURT, M., MOTTOT, M., BOUGAULT, A., RABEAU, V., PINEAU, A., “Creep-fatigue-oxidation, in a 9Cr-1Mo martensitic steel. Part I: Effect of tensile holding period on fatigue lifetime”. *International Journal of Fatigue* 30, 649-662, 2008.
- [45]. GROBNER, P. J.; “The 885°F (475°C) embrittlement of ferritic stainless steels, *Metallurgical Transactions*”, vol. 4, p. 251-260, 1973.
- [46]. GRONG, O. *Metallurgical modelling of welding*. The Institute of Materials, London, 1994.
- [47]. GUIMARÃES, R. F.; “AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS LININGS DOS AÇOS AISI 444 E AISI 316L PARA APLICAÇÃO EM TORRES DE DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO”. Dissertação de Mestrado, UFC, 2005.
- [48]. HAMMOND; GUNSTONE; “The welding of 18%Cr-2%Mo ferritic stainless steels with low interstitial element contents”. *Welding in the world*, v.19, nº 9/10, 1981.
- [49]. HEGGER, J. J. “885°F Embrittlement of the Ferritic Chromium – Iron Alloys”, *Met. Prog.*, Vol 60, p 55-61, 1951.
- [50]. HIGGINS, R. A. *PROPRIEDADES E ESTRUTURAS DOS MATERIAIS EM ENGENHARIA*. ED. DIFEL, 1982.
- [51]. HOAQUAN, W., “Influence of annealing and aging treatments on the embrittlement of type 446 ferritic stainless steel”, *Journal Material Engineering* v. 9, pp 51-61, 1987.

- [52]. HONG, H.U., RHO, C.B.S., NAM, S.W. "Correlation of the M₂₃C₆ precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel". *Materials Science and Engineering, A* 318, pp 285 - 292, 2001.
- [53]. HULL, F. D., "Effect of delta ferrite on the hot crack of stainless steels." *Welding Journal*, 47 (9), 1967.
- [54]. JACKSON, K. A., GILMER, G. H., TEMKIN, D. E., WEINBERG, J. D. AND BEATTY. "Non-Equilibrium Phase Transformations," *J. Cryst. Growth*, 1993.
- [55]. JOUBERT, J. M., DUPIN, N. "Mixed site occupancies in mu phase". *Intermetallics*, 12, pp. 1373 - 1380, 2004.
- [56]. JUNHUA, K.; LIN, Z. Influence of Mo content on microstructure and mechanical properties of high strength pipeline steel. *Materials & Design*, 2004.
- [57]. KAH, D. H., DICKINSON, D. W., "Weldability of the Ferritic Stainless Steels". *Welding Journal*, ago 1981, pp. 135s-142s.
- [58]. KERBER, S.J.; TVERBERG, J. Stainless steel: surface analysis. *Advanced Materials & Processes*, v.158, n.5, p.33-36, November 2000.
- [59]. KIM, J. S., KWON, H.-S. "Effects of Tungsten on Corrosion and Kinetics of Sigma Phase Formation of 25% Chromium Duplex Stainless Steels". *Corrosion*, v. 55, n. 5, pp. 512-521, 1999.
- [60]. KOTECKI, D. J., and SIEWERT, T. A. "WRC-1992 Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metals: a Modification of the WRC-1988 Diagram". *Welding Journal*, v. 71, n. 5, pp. 171-178, 1992.
- [61]. KOTECKI, D. J. "Standards and Industrial Methods for Ferrite Measurement". *Welding Journal*, v. 77, n. 5, pp. 49-52, 1998.
- [62]. KOTECKI, D. J. "A Martensite Boundary on the WRC-1992 Diagram". *Welding Journal*, v. 78, n. 5, pp. 180-192, 1999.
- [63]. KOTECKI, D. J. "A Martensite Boundary on the WRC-1992 Diagram — Part 2: The Effect of Manganese". *Welding Journal*, v. 79, n. 12, pp. 346-354, 2000.
- [64]. KOU, S., "Welding metallurgy", 2nd Ed., John Wiley & Sons. USA, New Jersey, 2003.
- [65]. KUNIMITSU, S.; IWAMOTO, T.; HOTTA, A.; SASAKI, Y.; HOSOI: "Effect of Mo and Si on Laves phase precipitation in 10% chromium steels. In:

- International conference on stainless steels”, Chiba. Tokyo, ISIJ, 1991. v.1 , p. 627-632, 1991.
- [66]. LAFFLER, B., “Stainless – Stainless Steel and their Properties”. pp.1-44, 1999.
- [67]. LAGNEBORG, R., Metallography of the 475°C embrittlement in an iron – 30% chromium alloys”, Transaction. ASM v. 60, pp 67-78, 1967.
- [68]. LEE, W. H., SHIUE, R. K., CHEN, C. "Mechanical properties of modified 9Cr-1Mo steels welds with notches". Materials Science and Engineering, A356, pp. 153-161, 2003.
- [69]. LESLIE, W.C. “The Physical metallurgy of steels”, 1ª edição. India, Techbooks, 1991.
- [70]. LINK, M.S.; MARSHALL, P.W. "The formation of sigma phase in 13 to 16% chromium steels". Transactions of America Society for Metals. v.44, 1952. ASM Cleveland, Ohio. P. 549-565.
- [71]. LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. John Wiley & Sons. USA, New Jersey, 2005.
- [72]. LONG, C. J., DELONG, W. T. the ferrite content of austenitic stainless steels weld metals. Welding Journal, v. 52, n. 7, pp. 281-297, 1973.
- [73]. LUZ, T. S. Avaliação da Extensão Sensitizada na Soldagem de Aços Inoxidáveis Austeníticos. Fortaleza-CE. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Universidade Federal do Ceará, 2002.
- [74]. MACHADO, I. G. Soldagens e Técnicas Conexas: Processos. Editado pelo autor. Porto Alegre, 477p, 1996.
- [75]. MACHADO, I. F., PADILHA, A. F. “The Occurrence of Laves Phase in Fe-15%Cr-15%Ni Austenitic Stainless Steels Containing Niobium”. Acta Microscopica, v. 12, n. 1, pp. 111-114, 2003.
- [76]. MARCELINO NETO, M. A., “Caracterização da Zona Afetada pelo Calor do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 444”, UFC, 2004.
- [77]. MARQUES, P. V.; MODENESI, P. J.; BRACARENSE, A. Q. Soldagem: Fundamentos e Tecnologia. Ed. UFMG, Belo Horizonte 363p, 2005.

- [78]. MASUBUCHI, K., 1983, "Residual stress and distortion", Metals Handbook, 9th ed., vol 6. Metals Park, OH, American Society for Metals - ASM, pp. 1094-1102.
- [79]. MEDVEDEVA, M. L., 2000, "Specifics of High-Temperature Corrosion Processes During Oil Recovery". Chemical and Petroleum Engineering, v. 36, pp. 749-754.
- [80]. METALS HANDBOOK, "V1: Properties and selection. Irons, steels and high performance alloys." 10^a ed, Materials Park, OH, USA, ASM, 1990.
- [81]. MIRANDA, H. C. Reconhecimento e Controle da Transferência Metálica o Processo MIG/MAG Pulsado. Tese de Doutorado, UGMG, Uberlândia, MG, 213p, 2002.
- [82]. MODENESI, P. J., MARQUES, P. V., DOS SANTOS, DABERTO B., "Curso de Metalurgia da Soldagem", UFMG, 1992.
- [83]. MODENESI, P. J., MARQUES, P. V., "Introdução aos Processos de Soldagem", UFMG, 1996.
- [84]. MODENESI, P. J.; AVELAR, R. C. The Influence of Small Variations of Wire Characteristics on Gas Metal Arc Welding Process Stability. Journal of Materials Processing Technology. 86, pp. 226–232, 1997.
- [85]. MUNGOLE, M. N., SAHOO, G., BHARGAVA, S., BALASUBRAMANIAM, R. "Recrystallised grain morphology in 9Cr 1Mo ferritic steel". Materials Science and Engineering, 476, pp. 140-145, 2007.
- [86]. NASCIMENTO, A. M., "Estudo da Fragilização a 475° C do Aço Inoxidável ferrítico AISI 444 usado na Industria do Petróleo", UFC, 2004.
- [87]. NBR 6152. Materiais metálicos – Ensaio de tração a temperatura ambiente. Dezembro de 2002.
- [88]. NBR 6157. Materiais metálicos - Determinação da resistência ao impacto em corpos de prova entalhados simplesmente apoiados. Dezembro de 1980.
- [89]. NEWMAN, R.C. 2001 W.R. Whitney Award Lecture: Understanding the corrosion of stainless steel. Corrosion, v.57, n.12, p.1030-1041, December 2001.
- [90]. NORRISH, J. Gas metal arc welding. In: Avanced Welding Process. IOP Publishing, Bristol, Philadelphia and New York, pp. 131 - 173, 1992.
- [91]. OHASHI, N.; ONOJ Y. KINOSHITA, N.; YOSHIOKA, K; "Effects of metallurgical and mechanical factors on Charpy impact toughness of extra low

- interstitial ferritic stainless steels". In: SYMPOSIUM ON FERRITIC STAINLESS STEELS, San Francisco, 1979. Philadelphia, ASTM, p. 202-220, 1980.
- [92]. PADILHA, A.F., Guedes, L.C.: Aços Inoxidáveis austeníticos – Microestrutura e propriedades, Ed. Hemus, 1994.
- [93]. PARDAL, J.M., TAVARES, S. S. M., CINDA FONSECA, M., de SOUZA, J. A., CÔRTE, R. R. A., ABREU, H. F. G. "Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in superduplex stainless steel UNS S322750. *Materials Characterization*, 2008.
- [94]. PARK, C.J., KWON, H.S., 2002, Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. *Corrosion Science* vol. 44, pp 2817-2830.
- [95]. PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. Handbook of stainless steels, New York, McGraw-Hill, p.5-5 a 5-7, 1977.
- [96]. PÉREZ, G. J. A. Caracterização das Fases Presentes em Depósito de Níquel ER-NiCrMo-3 em Tubos de Aço de 9Cr 1Mo Usados em Fornos de Refinária de Petróleo. 2005. 129p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- [97]. PEREZ, N. "Electrochemistry and Corrosion Science," vol. 1, pp. 304 e 335, 2004.
- [98]. PESSOA, E. F.; "ESTUDO EXPLORATÓRIO DA SOLDAGEM MIG/MAG COM DUPLO ARAME EMPREGANDO CORRENTE ALTERNADA", UFC, 2007.
- [99]. PICKERING, F.B. "Physical metallurgy of stainless steel developments". *International Metals Reviews*, Review 211, p.227-249, December 1976.
- [100]. PIMENTA J.S., RIBEIRO H. O., BOHORQUEZ C. E. N, BUSCHINELLI A. J. A. "Análise da Soldagem de Reparo do Aço 9Cr-1Mo Grau P9", 57º Congresso Anual da ABM – Internacional, pag 2174-2182, 2002.
- [101]. POURBAIX, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions". NACE, Houston, p. 263, 312, 1974.
- [102]. POTGIETER, J. H., CORTIE, M. B. Determination of microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels. *Materials Characterization*. v. 26, p. 155-165, 1991.

- [103]. PROTIVA, K.; SAFEK, V.; Toughness of a ferritic corrosion resisting steel with a low carbon and nitrogen content *Hutnicke Listy*, v.4, n.3, p. 171-179, 1989.
- [104]. PLUMTREE, A. GULLBERG, R. Influence of interstitial and some substitutional alloying elements. In: *Toughness of Ferritic Stainless Steels*. ASTM STP 706. R. A. Lula, Ed. American Society for Testing and Materials, 1980, p. 34-35.
- [105]. QUITES, A.M.. *Introdução à Soldagem a Arco Voltáico*. Soldasoft, Florianópolis, 352 p, 2002.
- [106]. RADAJ, D., 1992. "Heat Effects of Welding - Temperature Field, Residual Stress, Distortion", Springer-Verlag.
- [107]. RAMOS, M.A. Principais tipos e utilizações de aços inoxidáveis. Rio de Janeiro, *Boletim Técnico da Petrobrás*, 21: 85, 1978.
- [108]. RAVINDRANATH, K. MALHOTRA, S.N. "The influence of aging on the intergranular corrosion of 22-chromium 5-nickel duplex stainless steel". *Corrosion Science*, Vol. 37, No. 1, pp. 121-132, 1995.
- [109]. RAYNOR, G. V. RIVLIN, V. G. Phase equilibria in iron ternary alloys. The Institute of Metals, London, p.316-32, 1985.
- [110]. REDMOND, J.D. "Toughness of 18Cr-2Mo stainless steel. In: *Symposium on ferritic stainless steel*, San Francisco, 1979.
- [111]. RENNER, F.U., STIERLE, A., DOSCH, H., KOLB, D. M. , LEE, T. -L., ZEGENHAGEN, J. "Initial Corrosion Observed on the Atomic Scale". *Nature*, Vol 439, pp 707 - 710, 2006.
- [112]. SANTANDRÉA, R.; "Análise da corrosão em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados e com teores variáveis de molibdênio". Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, 1999.
- [113]. SCHAEFFLER, A. L. Constitution diagram for stainless steel weld metal. *Metal Progress*, v. 56, n. 11, pp. 680-680B, 1949.
- [114]. SEDRICKS A.J.: *Corrosion of Stainless Steels*. Wiley-Interscience Publications, second edition, New York, USA, 1996.
- [115]. SEKINE, I.; KAWASE, T.; KOBAYASHI, M.; YUASA, M.; "The effects of chromium and molybdenum on the corrosion behaviour of ferritic stainless steels in boiling acetic acid solutions", *Corrosion Science*, Vol. 32, No. 8, pp. 815-825, 1991.

- [116]. SILVA, C. C.; “AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM PETRÓLEO CRU DE JUNTAS SOLDADAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS”, UFC, 2004.
- [117]. SILVA, C. C., NETO, J.C.A, SANT’ANA, H. B., FARIAS, J. P. “Alterações Microestruturais na ZAC do aço inoxidável ferrítico 410S - Efeitos sobre a resistência à corrosão”. Soldagem & Inspeção 11, 2006.
- [118]. SMITH, W. F., “Structure and properties of engineering alloys”, second edition, USA, McGraw-Hill, Inc, 1993.
- [119]. SOUZA, J. A., “Avaliação da Fragilização a 400 E 475°C do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 444 Utilizado em Torres de Destilação de Petróleo”, UFC, 2004.
- [120]. SOUZA, S. A., “Composição Química dos Aços”. São Paulo, Edgard Blücher, 1989.
- [121]. STEIN, F.; PALM, M.; SAUTHOFF, G.; “Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability”, Intermetallics 12, pp. 713-720, 2004.
- [122]. STREET, J. A.: Pulsed arc welding. 1^a. ed. – Abington Publishing. Cambridge, 1990.
- [123]. STREICHER, M. A. Austenitic and ferritic stainless steels. In: REVIE, R. W. (Org.). Uhlig’s Corrosion Handbook. Nova Iorque: John Wiley & Sons. 2000.
- [124]. TAVARES, S.S.M., “O maravilhoso mundo dos aços inoxidáveis“, Apostila do Departamento de Engenharia Mecânica, UFF, 1997.
- [125]. TAVARES, S.S.M., de NORONHA, R.F., da SILVA, M.R., NETO, J.M., PAIRIS, S. “475 °C Embrittlement in a Duplex Stainless Steel UNS S31803”, Materials Research, v. 4, n°. 4, pp. 237-240, 2001.
- [126]. TOMARI, H., FUJIWARA, K., SHIMOGORI, K., FUKUZUKA, T., KANDA, M. Intergranular stress corrosion cracking of 13%Cr and 18%Cr ferritic stainless steels in high temperature high purity water. Corrosion, v.38, n.5, p. 283-294. May 1982.
- [127]. TOWERS, O.L; “Charpy-V - notch tests: influences of striker geometry and specimen thickness”. The welding institute research bulletin, p.266-268, Aug., 1983.

- [128]. VILLAFUERTE, J.C.; KERR, H.W. "Phase transformations in stainless steel weld metal and heat-affected zones". *Key Engineering Materials*, v.69&70, p.129-148, 1992.
- [129]. VILLAFUERTE, J.C.; PARDO, E.; KERR, H.W. *Metall. Trans. A 21A*, 2009-2019, 1990.
- [130]. VOORT G.F.V., JAMES H, MILLS M. K., DAVIS J.R., DESTEFANI J. D., DIETERICH D. A., CRANKOVIC G. M., FRISSELL M.J. (Eds.). *ASM Handbook: "Metallography and Microstructures"*. Vol, 9, USA: ASM International, p. 284, 1992.
- [131]. XU, W., SAN MARTIN, D., RIVERA DÍAZ DEL CASTILLO, P. E. J., VAN DER ZWAAG, S. "Modelling and characterization of chi-phase grain boundary precipitation during of Fe-Cr-Ni-Mo stainless steel". *Materials Science and Engineering*, A467, pp. 24 - 32, 2007.
- [132]. WELDING HANDBOOK, American Welding Society, vol. 4, 7^a ed., USA, 1991.
- [133]. WILLIAMS, R.O., PAXTON, H.W., "The nature of aging of binary iron-chromium alloys around 500°C", *Journal of The Iron Steel Institute* v. 185, pp 358-374, 1957.
- [134]. WITHERS, P. J., BHADRESHIA, H. K. D. H. "Residual stress. Part 1 – Measurement techniques". *Materials Science and Technology*. v. 17, pp. 355-365, 2001a.
- [135]. WRIGHT, I.G, MAZIASZ, P.J, ELLIS, F.V, GIBBONS, T.B. AND WOODFORD, "Material issues for operation in USC plants" , US Department of Energy, 2004.
- [136]. VAN ZWIETEN, A. C. T. M., BULLOCH, J. H. Some considerations on the Toughness Properties of Ferritic Stainless Steel – A Brief Review. *International Journal of Pressure Vesel & piping*, v. 56, pp. 1-31, 1993.
- [137]. YANG, J. X., ZHENG, G. Q., SUN, X. F., GUAN, H. R., HU, Z. Q. "Formation of mu phase during thermal exposure and its effect on the properties of K465 superalloy". *Scripta Materialia*, 55, pp. 331 - 334, 2006.
- [138]. ZAPFFE, C.A., "Fractographic pattern for 475°C embrittlement in stainless steel", *Transaction AIME* v 191, pp 247-248, 1951.
- [139]. http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/port/produtos_servicos/inox_biblioteca.asp#