CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA LIGA AISI 904L COMO MATERIAL DE REVESTIMENTO DE EQUIPAMENTOS NA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS

Orlando Guerreiro Meira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais.

Orientadores:
Jorge Carlos Ferreira Jorge, D.Sc.
Luís Felipe Guimarães de Souza, D.Sc.

Rio de Janeiro
Dezembro de 2015

AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA LIGA AISI 904L COMO MATERIAL DE REVESTIMENTO DE EQUIPAMENTOS NA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Orlando Guerreiro Meira

Aprovada por:

Presidente, Prof. Jorge Carlos Ferreira Jorge, D.Sc. (Orientador)

Prof. Luis Felipe Guimarães de Souza, D.Sc.(Coorientador)

Prof. Hector Reynaldo Meneses Costa, D.Sc.

Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc. – (UFRJ)

Prof. Valter Rocha dos Santos, D.Sc. (PUC-RIO)

Rio de Janeiro

Dezembro de 2015

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

M514 Meira, Orlando Guerreiro
Avaliação de desempenho da liga AISI 904L como material de revestimento de equipamentos na indústria de óleo e gás / Orlando Guerreiro Meira.—2015.
xvi, 70f. : il. (algumas color.) , grafs. , tabs. ; enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2015.
Bibliografia : f. 66-70
Orientadores : Jorge Carlos Ferreira Jorge
Luís Felipe Guimarães de Souza

1. Engenharia mecânica. 2. Revestimento em metal. 3. Ligas de aço. 4. Aço – Tratamento térmico. 5. Soldagem. I. Jorge, Jorge Carlos Ferreira (Orient.). II. Souza, Luís Felipe Guimarães de (Orient.). III. Título.

CDD 620.1

“Sábio é aquele que conhece os limites da própria ignorância.”

(Sócrates)

Agradecimentos

- Ao criador de inteligência suprema, causa primária de todas as coisas — DEUS.
- Aos meus pais Onadir e Mercedes (*in memoriam*) pela dedicação e empenho para formação de meu carácter.
- Aos professores ao longo de minha vida pelos ensinamentos, inspiração e incentivo a minha formação educacional e profissional.
- À minha esposa Maria Cláudia pelo amor, compreensão, paciência e suporte durante o período de dedicação a este trabalho.
- Aos professores Jorge Carlos Ferreira Jorge (D.Sc) e Luís Felipe Guimarães de Souza (D.Sc), pelos ensinamentos, incentivo e apoio no desenvolvimento deste tema.
- À equipe de professores do PPEMM/CEFET/RJ, pelos conhecimentos transmitidos nas disciplinas que foram ministradas ao longo deste curso.
- À PETROBRAS, em particular ao meu antigo gerente Laelson Aparecido Martins, pelo encorajamento, incentivo e pela permissão concedida para que eu pudesse me dedicar à realização do meu mestrado.
- Ao Laboratório de Metalografia e Microscopia Eletrônica do CEFET, pelo suporte nas análises metalográficas das amostras em estudo.
- Ao professor Leonardo Sales Araújo (D.Sc), pela ajuda técnica e auxílio na realização das análises através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) das amostras em estudo e simulações no THERMO-CALC^{TM}.

RESUMO

AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA LIGA AISI 904L COMO MATERIAL DE REVESTIMENTO DE EQUIPAMENTOS NA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS

Orlando Guerreiro Meira

Orientadores:

Jorge Carlos Ferreira Jorge, D.Sc.

Luis Felipe Guimarães de Souza, D.Sc.

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Este trabalho tem o objetivo de avaliar o desempenho da liga AISI 904L, quanto às suas propriedades mecânicas e microestruturais na função de revestimento, na condição de como soldada e tratada termicamente, depositada pelos processos de soldagem a arco com gás inerte (GMAW) e eletroescória (ESW) sobre o aço carbono ASTM A 516 grau 70. A avaliação microestrutural foi conduzida através de microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) e as propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaios de microdureza conduzidos desde o metal base até o revestimento, passando pela interface da união dos materiais. Foi realizada, adicionalmente, análise química por espectrometria de emissão ótica para avaliação da composição química e da diluição ao longo do perfil do metal de solda, e ainda, análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD) para caracterizar regiões de interesse, identificação de fases secundárias e ocorrência de zonas parcialmente diluídas próximas à linha de fusão. Os resultados mostraram a formação de uma microestrutura austenítica com pequena proporção de fases secundárias. O tratamento térmico de alívio de tensões não promoveu mudanças significativas nas propriedades do metal depositado. De uma maneira geral, o material depositado preserva suas propriedades mecânicas e apresenta um grande potencial quanto a sua resistência à corrosão.

Palavras-chave:
Revestimentos Metálicos, Aços Inoxidáveis Superausteníticos, Tratamentos Térmicos, Microestrutura.

Rio de Janeiro

Dezembro de 2015

ABSTRACT

ASSESSEMENT OF AISI 904L ALLOY AS WELD OVERLAY FOR OIL & GAS INDUSTRY

Orlando Guerreiro Meira

Advisors:

Jorge Carlos Ferreira Jorge, D.Sc.

Luis Felipe Guimarães de Souza, D.Sc.

Abstract of dissertation submitted to Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, as partial fulfillment of the requirements for the Master's degree in Mechanical Engineering and Materials Technology.

This work aimed to evaluate the mechanical and microstructural properties of the AISI 904L alloy weld overlay, both in the as welded and post weld heat treated (PWHT) conditions, obtained by gas metal arc welding process (GMAW) and electroslag welding process (ESW) on carbon steel ASTM A 516 Grade 70 as base metal. Microstructural evaluation was carried out by optical (OM) and scanning electronic microscopy (SEM) and mechanical properties were investigated by microhardness tests performed in weld metal, base metal and interface zone. Chemical analysis was conducted in order to evaluate chemical composition and dilution along the material profile. Finally, analysis by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Electron Backscatter Diffraction (EBSD) techniques were conducted to evaluate secondary phases and the presence of partially diluted zones (PDZ) near to the fusion line. The results showed the occurrence of a microstructure composed by austenite having low proportion of secondary phases. PWHT did not promote significant changes on the microstructure and mechanical properties of the weld metal. In general, the overlay preserves its mechanical properties and presents a great potential as corrosion resistant layer.

Key-words:
Weld Overlay, Superaustenitic Stainless Steel, Heat Treatment, Microstructure.

Rio de Janeiro

December 2015

Sumário

Introdução 1

Capítulo I – Revisão Bibliográfica

I. 1. Aços Inoxidáveis Superausteníticos 4

I. 1.1 Introdução 4

I. 1.2. Efeito dos Elementos de Liga 5

I. 1.3. Microestrutura 7

I. 1.4. Comportamento em Ambientes Corrosivos 9

I. 2. O Aço Inoxidável Superaustenítico AISI 904L 11

I. 2.1. Características e Propriedades 11

I. 2.2. Aplicações Gerais 12

I. 2.3. Metalurgia Básica do Aço Inoxidável Austenítico e Superaustenítico 14

I. 2.4. Fases Secundárias 16

I. 2.5. Efeito da Precipitação de Compostos e Fases Intermetálicas 18

I. 2.6. Efeito das Fases Secundárias na Corrosão Localizada 22

I. 2.7. Cinética de Precipitação das Fases Secundárias 23

I. 3. Metalurgia da Soldagem 24

I. 3.1. Soldabilidade 24

I. 3.2. Diluição em Materiais Dissimilares 26

I. 3.3. Tratamento Térmico de Alívio de Tensões (TTAT) 29

Capítulo II – Procedimento Experimental

II. 1. Materiais 31

II. 1.1. Material de Base 31

II. 1.2. Materiais de Adição 31

II. 2. Procedimentos de Soldagem 32

II. 2.1. Processos GMAW e ESW 32

II. 2.2. Parâmetros de Soldagem 33

II. 3. Tratamento Térmico Pós-Soldagem (TTPS) 33

II. 4. Ensaios de Microdureza 34

II. 5. Ensaios Metalográficos 35

II.6. Análise Química 35

II. 7. Avaliações Complementares 36

Capítulo III – Resultados e Discussão

III. 1. Introdução 37

III. 2. Ensaios de Microdureza 37

III. 3. Ensaios Metalográficos 41

III. 3.1. Penetração e Diluição 41

III. 3.2. Efeitos da Soldagem e dos Tratamentos Térmicos 45

III. 3.2.1. No processo GMAW 45

III. 3.2.2. No processo ESW 55

III. 4. Considerações Finais 62

Conclusões 64

Sugestões para Trabalhos Futuros 65

Referências Bibliográficas 66

Lista de Figuras

Figura I. 1 – (a) Carbonetos $M_{23}C_6$ e fase Sigma (σ) (solubilização a 900 °C), (b) Carbonetos M_6C e fases Sigma (σ) e Chi (χ) (envelhecimento a 900 °C por 24h) e (c) Nitretos de cromo e fase Sigma (σ) (envelhecimento a 900 °C por 168h) presentes em uma liga superaustenítica Fe-22Cr-21Ni-6Mo-(N) 8

Figura I. 2 - Representação esquemática da precipitação da fase Sigma (σ) no ponto triplo (contorno de grão) e na matriz austenítica com: (a) detalhe da microestrutura nos aços inoxidáveis com Ferrita Delta (δ), transformando-se em fase Sigma (b) (c) (d) 8

Figura I.3 – Temperatura versus tempo para diferentes ocorrências nos aços inoxidáveis 9

Figura I.4 - Comparação da liga AISI 904L com outros tipos de aços inoxidáveis em meio de ácido fosfórico 13

Figura I.5 – Curva de Iso-corrosão (0,1mm/ano de perda de material), em ácido sulfúrico (0 a 100% de concentração) 13

Figura I.6 – Diagrama do sistema ternário Fe-Cr-Ni com corte em 70% Fe 14

Figura I.7 - Diagrama pseudo-binário Cr-Ni-Fe para Cr_{eq} / Ni_{eq} [WRC 1992]; Cr_{eq} / Ni_{eq} = 0.88 correspondente a liga AISI 904L 15

Figura I.8 – Estágios na formação na fase Sigma (σ) na matriz austenítica : (a) matriz austenítica a temperaturas inferiores a 500 ºC; (b) surgimento da fase Chi (χ) entre 500 e 800 ºC; (c) crescimento e a dissolução da fase Chi (χ) entre 800 e 900 ºC; (d) Austenita e fase Sigma (σ) na matriz acima de 900 ºC 19

Figura I.9 – Características para as diferentes condições de envelhecimento 19

Figura I.10 - Modos de fraturas associadas à tenacidade em diferentes condições de envelhecimento na liga 19%Cr, 20%Ni e 7.5%Mo (a) Fratura dúctil; (b) Fratura por quasi-clivagem; (c) Fratura frágil 20

Figura I.11 – Difratograma (DRX) das amostras A (1200 ºC) e B (1240 ºC) da liga ASTM A 744 Gr. CN3MN 21

Figura I.12 – Variação da dureza e da tenacidade do aço ASTM A 744 Gr CN3MN, nas condições de (a) solubilização e (b) após tratamento térmico de alívio de tensões 21

Figura I.13 – Microestruturas da solubilização e do alívio de tensões, (a) solubilizado a 1100 ºC; (b) solubilizado a 1240 ºC; (c) após tratamento térmico de alívio de tensões a 680 ºC e (d) após tratamento térmico de alívio de tensões a 800 ºC 22

Figura I.14 – Curvas TTT dos aços austeníticos e superausteníticos 23

Figura I.15 – Diagrama TTT do aço inoxidável de composição aproximada 20% Cr, 25% Ni e 0.7% Nb (POWELL, 1988) 24

Figura I.16 - Microestrutura mostrando a formação das microtrincas de liquação na ZTA, soldagem com eletrodo revestido e (b) soldagem com MIG 26

Figura I.17 – Diagrama de Schaeffler (modificado) para solda em aço carbono com as ligas 304L e 904L com 25% de diluição A-austenita; F-ferrita; M-martensita 28

Figura II.1 – Desenho esquemático da deposição de solda – corte transversal (a) GMAW – Multipasses dispostos em três camadas e (b) ESW – Passes lateralmente dispostos formando uma única camada de deposição 33

Figura II.2 – Desenho esquemático das medições de microdureza (a) ao longo da seção transversal das amostras abrangendo MB, LF e MS a uma distância de 0,25mm entre endentações e (b) ao longo da ZTA 34

Figura III.1 – Perfil de microdureza do processo GMAW: (a) amostra C – "como soldada", (b) amostra C1 - TTPS a 620ºC e (c) amostra C2 - TTPS a 885ºC 38

Figura III.2 – Perfil de dureza do processo ESW: (a) amostra G – "como soldada", (b) amostra G1 - TTPS a 620 ºC e (c) amostra G2 - TTPS a 885 ºC 39

Figura III.3 – Estrutura com formação de ZPD no processo GMAW 41

Figura III.4 – Macrografia da amostra do processo GMAW 42

Figura III.5 – Macrografia da amostra do processo ESW 42

Figura III.6 – Teor de cromo medido a 3 mm de distância da LF indicando o ponto de estabilização da composição química de ambos os processos de soldagem 44

Figura III.7 – Perfil de Cr_{eq} e Ni_{eq} ao longo da espessura do metal de solda de ambos os processos de soldagem, (a) GMAW e (b) ESW 45

Figura III.8 – Microestruturas dos revestimentos obtidas pelo processo GMAW (MO). Ataque: CrO3 para o metal de solda e nital 2% para o metal base 46

Figura III.9 - Ocorrência de martensita na RGGZTA e na ZPD (MEV). Ataque: nital 2% 47

Figura III.10 – Interfaces observadas com a técnica EBSD (Map e FPI) mostrando uma estrutura CCC na ZPD 47

Figura III.11 – Evidência de martensita (M) na RGGZTA observada pela técnica EBSD 48

Figura III.12 – Efeito do TTPS realizado a 620 ºC na microestrutura da RGGZTA 48

Figura III.13 – Perfil de composição química na interface obtida por EDS (GMAW) 49

Figura III.14 – Ocorrência de fases secundárias no metal de solda (a) "como soldada" e (b) TTPS – 620 ºC 50

Figura III.15 – Diagrama pseudo-binário Cr-Mo (isotérmica 620 ºC) para composição do MS, 3 mm a partir da LF: (a) Com todas as principais fases e (b) Com substituição da fase Sigma pela fase Chi 52

Figura III.16 – Diagrama de Scheil para a soldagem GMAW 53

Figura III.17 – Ocorrência de fases secundárias na amostra tratada a 885 ºC observada por eletrons retroespalhados (MEV). Sem ataque 53

Figura III.18 – Análise por EDS da amostra tratada a 885 ºC 54

Figura III.19 – Aspecto geral do metal depositado da amostra “como soldada” observada por elétrons retroespalhados (MEV); Região Dendrítica (D) 16,73%Cr, 4,43%Mo, 19,17%Ni, 59,64%Fe; Região Interdendrítica (ID) 18,48%Cr, 7,33%Mo, 20,854%Ni, 53,35%Fe 55

Figura III.20 – Microestruturas dos revestimentos obtidas pelo processo GMAW (MO). Ataque: CrO_3 para o metal de solda e nital 2% para o metal base 55

Figura III.21 – Microestrutura da RGGZTA (MO). Ataque: nital 2% 56

Figura III.22 – Observação geral da região de interface do revestimento. (a) Micrografia obtida por MO e (b) Figura de polo invertida obtida por EBSD 57

Figura III.23 – Perfil de composição química na interface obtida por EDS (ESW) 58

Figura III.24 – Aspecto geral do metal depositado da amostra “como soldada” (MEV). Ataque : CrO_3 59

Figura III.25 – Ocorrência de fases secundárias no metal de solda observada por eletrons retroespalhados (MEV). Sem ataque 60

Figura III.26 – Diagrama de Scheil para a soldagem ESW 60

Figura III.27 – Diagrama pseudo-binário Cr-Mo (isotérmica 620 ºC) para composição do MS, 3 mm a partir da LF: (a) Com todas as principais fases e (b) Com substituição da fase Sigma pela fase Chi 61

Figura III.28 – Ocorrência de fase Sigma na amostra tratada a 885 ºC observadas por eletrons retroespalhados (MEV). Sem ataque 62

Lista de Tabelas

Tabela I.1 - Composição Química de Aços Inoxidáveis e Ligas de Níquel 7

Tabela I.2 – Valores de PREN e PI para Diversos Aços Inoxidáveis 10

Tabela I.3 – Composição Química Básica da Liga AISI 904L 12

Tabela I.4 – Propriedades Mecânicas da Liga AISI 904L 12

Tabela I.5 – Fases e Precipitados Típicos em Aços Inoxidáveis 18

Tabela II.1 – Composição Química do Material Base Utilizado 31

Tabela II.2 – Propriedades Mecânicas do Material Base Utilizado 31

Tabela II.3 – Composição Química do Metal de Adição Utilizado 32

Tabela II. 4 – Parâmetros de Soldagem Utilizados 33

Tabela II.5 – Parâmetros do Tratamento Térmico 34

Tabela III.1 – Composição Química do Metal de Solda (% em peso) (GMAW) 43

Tabela III.2 – Composição Química do Metal de Solda (% em peso) (ESW) 43

Tabela III.3 – Análise por EDS - Composição de Fases Secundárias do Revestimento (% peso) 58

Lista de Abreviaturas e Símbolos

ɣ	Austenita
δ	Ferrita Delta
χ	Fase Chi
σ	Fase Sigma
µm	Micrometro/micron (unidade de comprimento) equivalente a 1 x 10^{-6} m
ºC	Celsius (unidade de temperatura)

AFNOR	Association Française de Normalisation
AISI	American Iron and Steel Institute
Al	Alumínio
Al	Alongamento
AOD	Argon Oxigen Descarburization
API	American Petroleum Institute
Ar	Argônio
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWS	American Welding Society
bar	Unidade de pressão equivalente a 100 kPa
C	Carbono
C	Amostra como soldada (GMAW)
C1	Amostra TTPS a 620 ºC (GMAW)
C2	Amostra TTPS a 885 ºC (GMAW)
CC	Corrente Contínua
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Face Centrada
CO_2	Dióxido de Carbono
Cr	Cromo
Cr_2N	Nitreto de Cromo
CRA	Corrosion Resistant Alloys
Cr_{eq}	Cromo Equivalente
CrO_3	Óxido Crômico
CS	Como Soldado
CS	Carbon Steel
CST	Corrosão sob Tensão
Cu	Cobre
D	Região Dendrítica
DIN	Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão para Normalização)
DRX	Difração de Raio-X
EBSD	Electron Backscatter Diffraction

EDS	Energy Dispersive (X-ray) Spectrometry
ER	Eletrodo Revestido
ESW	Electroslag Welding
Fe	Ferro
FPI	Figura de Polo Invertido (EBSD)
G	Amostra como soldada (ESW)
G1	Amostra TTPS a 620 ºC (ESW)
G2	Amostra TTPS a 885 ºC (ESW)
gf	Grama-força
GMAW	Gas Metal Arc Welding
H	Hidrogênio
H_2CO_3	Ácido Carbônico
H_2S	Sulfeto de Hidrogênio (gás sulfídrico)
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
HRB	Dureza Rockwell B
HV	Dureza Vickers
ID	Região Interdendrítica
ISO	International Organization for Standardization
J	Joule
kV	Tensão em kilovolt
LE	Limite de Escoamento
LF	Linha de Fusão
LR	Limite de Resistência
M	Martensita
MAG	Metal Active Gas
Map	EBSD Mapping 2D Applications
MB	Metal Base
MC	Carboneto ou carbeto
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MIG	Metal Inert Gas
mm	Milímetro (unidade de comprimento) equivalente a 1×10^{-3} m
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MO	Microscópio Ótico
MS	Metal de Solda
MX	Carbonetos, Nitretos e Carbonitretos (Complexos ou Misto)
N	Nitrogênio
NACE	National Association of Corrosion Engineers
Nb	Nióbio
NbN	Nitreto de Nióbio
Ni	Níquel
Ni_{eq}	Níquel Equivalente

NORSOK	Norsk Sokkels Konkuranseposisjon (Normas Norueguesa para O&G)
O	Oxigênio
OM	Optical Microscopy
P	Fósforo
PDZ	Partially Diluted Zone
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.
PI	Precipitation Index
ppm	Parte por milhão
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number
PWHT	Post Welding Heat Treatment
RGFZTA	Região de Grão Fino da Zona Termicamente Afetada
RGGZTA	Região de Grão Grosso da Zona Termicamente Afetada
S	Enxofre
SASS	Superaustenitic Stainless Steel
SAW	Submerged Arc Welding
SEM	Scanning Electronic Microscopy
Si	Silício
Ta	Tântalo
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado
Ti	Titânio
TiN	Nitreto de titânio
TTAT	Tratamento Térmico de Alívio de Tensões
TTPS	Tratamento Térmico pós Soldagem
TTT	Curva de Transformação Tempo Temperatura
UNS	Unified Numbering System
V	Vanádio
W	Tungstênio
WRC	Welding Research Council
ZPD	Zona Parcialmente Diluída
ZTA	Zona Termicamente Afetada

Introdução

De uma forma geral, o petróleo depois de formado [1,2] não se acumula na rocha na qual foi gerado, migra sob a ação de pressões do subsolo até encontrar uma rocha porosa que, cercada por uma rocha impermeável (rocha selante ou rocha capeadora), aprisiona o petróleo em seu interior [3]. E é a partir deste reservatório, que o petróleo é extraído, se as condições de porosidade da rocha e a quantidade acumulada de material formar uma jazida comercial.

Atualmente, procuram-se alternativas de materiais viáveis para a fabricação de equipamentos dinâmicos e estáticos operando a pressões de até 550 bar, utilizados nas plantas de processamento e tratamento dos fluidos [4], visando obter redução de peso, custo e tamanho, utilizando revestimentos internos de ligas resistentes à corrosão. A corrosividade dos fluidos se deve à presença de água residual juntamente com hidrocarbonetos e com compostos ácidos ainda dissolvidos [5]. Neste contexto, a soldagem de revestimento torna-se uma excelente opção para a fabricação de equipamentos para ambientes corrosivos em substituição aos componentes fabricados integralmente a partir de ligas nobres. Contudo, a deposição destes revestimentos constitui-se em um procedimento complexo, do ponto de vista metalúrgico, devido à característica dos materiais envolvidos.

O início do desenvolvimento dos aços inoxidáveis foi baseado no reconhecimento do efeito da adição de certa proporção de cromo ao ferro protegendo-o da oxidação atmosférica através da formação autógena de um filme passivador de óxido de cromo. O desenvolvimento dos aços inoxidáveis é atribuído ao inglês HARRY BREARLY [6], que ao experimentar uma liga ferro-cromo com aproximadamente 13% de cromo, fez algumas observações metalográficas e constatou que a liga fabricada resistia à maior parte dos reagentes frequentemente usados em metalografia. A essa liga ele denominou “Stainless Steel”, ou seja, “aço sem manchas”. BREARLY, na verdade quis dizer que esse aço não era atacado ou “manchado”, quando submetido aos ataques metalográficos da época.

A despeito da alta resistência à corrosão, os aços inoxidáveis permanecem suscetíveis ao colapso local deste filme passivador levando ao ataque corrosivo localizado. Durante os últimos 20 anos a produção de aços resistentes à corrosão para a indústria química tem se desenvolvido em duas direções: melhorias dos materiais existentes e desenvolvimento de novos materiais. O desenvolvimento da nova classe de inoxidáveis superausteníticos, pode com sucesso preencher uma região entre os aços convencionais de baixo custo, resistentes à corrosão, e os materiais altamente efetivos para serviços em ambientes corrosivos, mas extremamente caros como as superligas a base de níquel [7].

A produção de ligas especiais está associada ao desenvolvimento das técnicas de fundição e ao maior aprofundamento do conhecimento sobre os efeitos dos elementos de liga para melhorar as propriedades mecânicas, bem como de oferecer maior resistência à corrosão.

A influência da composição química e da microestrutura melhora consideravelmente a passividade dos aços inoxidáveis [8,9] e consequentemente sua resistência à corrosão. Contrariamente a corrosão uniforme, a corrosão localizada está associada à presença de microconstituintes, em particular de partículas intermetálicas ou intersticiais com grande concentração de elementos passivantes. Isto se dá pela formação de áreas empobrecidas, adjacentes a estas partículas ricas em elementos passivantes [10].

Outra característica importante, que melhora o desempenho dos aços inoxidáveis, é o refinamento alcançado com processos metalúrgicos onde se consegue um teor de carbono bem reduzido, o que confere uma especial resistência à corrosão intergranular, devido à diminuição da possibilidade de formação de carbonetos simples e complexos [10,11].

A partir do início dos anos 70, os produtores passaram a utilizar novas tecnologias de refino e fundição, tais como o processo "*Argon Oxigen Descarburization*" (AOD), que permitia melhor controle de adição de elementos de liga, melhora na remoção de elementos contaminantes e ainda facilitava a produção de aços extra-baixo-carbono, através de um processo de descarburização, redução e dessulfurização e ainda com a adição de elementos que tem maior afinidade com o carbono do que o cromo, formando carbonetos estáveis [10-12].

Uma preocupação adicional está relacionada aos componentes obtidos a partir de processos de soldagem, sejam autógenas ou não, onde o cuidado para evitar segregação na junta soldada é fundamental para reduzir a presença de regiões propícias à nucleação de defeitos e a degradação da estrutura metalúrgica. Nas soldas em geral espera-se uma inevitável segregação na região do metal de solda, ensejando então medidas mitigatórias tais como tratamentos térmicos apropriados, composição química adequada dos materiais de adição e no controle de aporte térmico nos processos de soldagem [11,13,14].

Na indústria do petróleo, a partir dos dados operacionais, deve-se fazer uma seleção criteriosa sobre o comportamento dos materiais, em especial considerando aspectos de resistência à corrosão, preconizados por instituições como a NACE International [15]. Deve-se ainda, levar em conta as técnicas para homogeneizar os teores de elementos passivantes na matriz metálica ou favorecer a precipitação de fases secundárias que contribuem para o aumento da resistência mecânica do material [16].

Aspectos econômicos devem ser levados em consideração quando da seleção de aços inoxidáveis para aplicações específicas, pois aços com altos teores de elementos de liga tendem a se tornarem mais caros e não necessariamente os mais indicados, pois isso depende das diferentes aplicações em serviço, assim como do processo de fabricação. A escolha apropriada deve ser norteada por um conjunto de características que incluem a capacidade de conformação, estabilidade metalúrgica, soldabilidade, resistência mecânica, resistência à corrosão e outras características que tornem a aplicação custo-eficiente e minimizem o custo do ciclo de vida do componente fabricado.

Os aços inoxidáveis superausteníticos são particularmente interessantes porque funcionam como uma ponte entre o relativamente barato aço inoxidável austenítico convencional e as caras superligas à base níquel, trazendo para um patamar economicamente viável à fabricação de equipamentos para trabalharem em ambientes agressivos.

Assim, a utilização do aço inoxidável AISI 904L, como material de revestimento, se torna uma alternativa para obtenção de equipamentos que atendam aos requisitos de resistência mecânica e de resistência à corrosão, como uma solução viável tecnicamente para aplicação na indústria de óleo e gás, em substituição a componentes maciços obtidos a partir de ligas nobres. Entretanto, a fim de se obter uma alta resistência à corrosão, efeitos galvânicos devem ser evitados e, portanto o material deve apresentar composição química uniforme e a estrutura livre de defeitos ou precipitações para reduzir o risco de corrosão localizada.

Considerando a utilização em ambientes agressivos, embora o número de PREN do AISI 904L seja menor que outras ligas inoxidáveis superaustenítica, o que poderia comprometer a aplicação em ambientes com cloretos (atmosfera marítima e água do mar) para resistir à corrosão localizada, o aço AISI 904L apresenta as vantagens quanto a sua trabalhabilidade e soldabilidade e ainda, principalmente, a vantagem quanto ao fato de ser menos propenso a formação de fases intermetálicas nocivas, que podem comprometer as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Estas características favorecem a sua aplicação em ambientes com mecanismos de corrosão, tais como corrosão sobtensão e corrosão intergranular.

O objetivo deste trabalho é apresentar uma análise comparativa de revestimentos do tipo “*Weld Overlay*” pelos processos de soldagem “*Gas Metal Arc Welding*” (GMAW) e por “*Electroslag Welding*” (ESW), também chamados respectivamente de “*Metal Inert Gas*” (MIG) e Eletroescória, utilizando a liga AISI 904L como material de revestimento em um substrato de aço carbono (ASTM A516 Grau 70), para aplicação em equipamentos dinâmicos e estáticos sujeitos a diferentes mecanismos de corrosão na indústria de óleo e gás.

Capítulo I – Revisão Bibliográfica

I.1. Aços Inoxidáveis Superausteníticos

I.1.1. Introdução

Os aços inoxidáveis têm sido usados de forma crescente em aplicações marítimas e petroquímicas, principalmente devido à associação de alta resistência à corrosão, resistência mecânica e tenacidade. Entretanto em muitas aplicações ocorrem corrosão por frestas e pites devido às características construtivas das juntas ou da agressividade do meio [17-19]. Um dos mais comuns métodos para aumentar a resistência à corrosão por frestas ou pites em um dado ambiente é a utilização de aços com alto teor de cromo, molibdênio e nitrogênio que aumenta a resistência à corrosão localizada [20].

Os aços inoxidáveis superausteníticos são considerados altamente resistentes ao calor, mantêm boa tenacidade em baixas temperaturas e boa resistência à fluência em temperaturas elevadas e principalmente, possuem elevada resistência à corrosão por frestas ou pites. Além disso, são paramagnéticos, podem ser endurecíveis por deformação a frio e alcançam elevados valores de limite de resistência à tração [13,20].

Quando é necessário um material econômico com superior resistência aos ambientes com cloretos e excelente propriedades mecânicas, uma alternativa viável para satisfazer esta condição são os aços inoxidáveis superausteníticos que possuem alto número de PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) [20,21].

O PREN é um número usado para comparar a resistência à corrosão por pites entre diferentes ligas metálicas. Existem diversas equações para o cálculo do número de PREN com pequenas variações de coeficientes para o molibdênio e o nitrogênio, e as mais comuns são mostradas nas equações (I.1) e (I.2), a seguir [13,21]:

$$PREN = \%\,Cr + 3.3\%\,Mo + 16\%\,N \quad \text{(I.1)}$$

$$PREN = \%\,Cr + 3.3\%\,Mo + 30\%\,N \quad \text{(I.2)}$$

A equação (I.1) é mais aplicada para aços duplex e para os aços inoxidáveis austeníticos e a equação (I.2) sendo de uso geral. Uma consideração que deve ser feita é que existem diferentes métodos para avaliar a resistência do material à corrosão por pites e frestas e que os resultados não devem ser comparados diretamente entre si. Cada teste é sensível aos defeitos na microestrutura tais como precipitações e segregações que diminuem a resistência à corrosão. Contudo, pode-se afirmar, de uma maneira geral, que materiais com maior número de PREN têm menor tendência de ocorrência de pites ou requerem maior potencial para iniciar a corrosão por pites [21,22], desde que observadas as condições de solubilidade para evitar segregação e favorecimento da corrosão localizada.

I.1.2. Efeito dos Elementos de Liga

Os aços inoxidáveis superausteníticos têm sido desenvolvidos desde o início da década de 1980 e até hoje não se tem uma definição clara sobre este termo. Estes aços podem ser definidos como austeníticos com alto teor de cromo, níquel e molibdênio, resultando em teor de ferro próximo a 50% [11].

Outros elementos formadores de austenita como o nitrogênio, podem ser empregados como elemento de liga para substituir parcialmente o níquel e ainda para aumentar a resistência mecânica. Entre 1985 e 1990, aços inoxidáveis superausteníticos com teor de nitrogênio foram produzidos. O nitrogênio no aço inoxidável austenítico tem três principais efeitos, quais sejam [23]:

a) estabilizar a estrutura austenítica na presença de outros elementos de liga, reduzindo assim a necessidade de grande quantidade de níquel requerida para estabilização;
b) aumentar a resistência mecânica por endurecimento por solução sólida, mais que o carbono, reduzindo a tendência para precipitação e;
c) aumentar a resistência à corrosão, especialmente por pites e frestas.

O nitrogênio tem efeito potente na formação da austenita nos aços inoxidáveis e ajuda a retardar a formação da fase Sigma (σ), além de aumentar, na condição intersticial, as propriedades mecânicas de resistência à ruptura e ao escoamento das ligas. Contudo sua solubilidade é limitada pelo teor de níquel na liga [9,10,24].

É importante destacar que somente o nitrogênio solúvel ajudará na resistência à corrosão, os nitretos eventualmente formados não contribuirão para tal. Diante disto, somente o nitrogênio intersticial deve ser incluído no cálculo do número de PREN da liga [13].

Além dos benefícios já mencionados da adição de nitrogênio, a tensão de escoamento e o limite de resistência podem exceder aos dos aços inoxidáveis convencionais, sem sacrificar a tenacidade. O efeito da adição de nitrogênio nos aços inoxidáveis superausteníticos recai sobre duas categorias distintas: uma é a precipitação de nitretos e a outra é o refinamento de precipitados de fases secundárias. Apesar do alto nível de nitrogênio intersticial poder ser assimilado pela estrutura austenítica, esta estrutura é termicamente instável e suscetível à precipitação de nitretos em temperaturas entre 600 ºC e 1050 ºC, e na ausência de outros formadores de nitretos, tais como titânio, vanádio e nióbio, são propensos à rápida precipitação de Cr_2N que por sua vez, particularmente, tem um efeito prejudicial na ductilidade e tenacidade. A cinética da precipitação é altamente dependente da composição e da temperatura, podendo ocorrer em minutos para temperaturas em torno de 900 ºC [23-26].

O manganês, que é geralmente considerado um formador de austenita, é na verdade um estabilizador que retém a austenita na temperatura ambiente, mas em altas temperaturas, por sua vez, estabiliza a ferrita. O manganês aumenta a solubilidade do nitrogênio e, portanto é

usado para se obter altos teores de nitrogênio nas ligas austeníticas e pode ainda substituir parte do níquel nos aços inoxidáveis.

O cobre, que parece ser um fraco formador de austenita, aumenta a resistência à corrosão em certos ambientes e a resistência à fluência em altas temperaturas. A adição de cobre acelera a cinética de precipitação de fases intermetálicas, favorecendo a nucleação da fase metaestável Chi (χ), que é bastante mais rápida que a da fase Sigma (σ). Assim, a fase Chi (χ) precipita primeiramente e subsequentemente transforma-se em fase Sigma (σ), que é mais estável termodinamicamente [26].

O molibdênio foi inicialmente introduzido para aumentar a resistência à corrosão por pites, mas é também eficiente para promover a presença de ferrita relacionada à resistência mecânica por meio de solução sólida substitucional [12]. O molibdênio aumenta a resistência à corrosão em ambientes úmidos e aumenta a resistência mecânica.

O cromo é o elemento responsável por definir um aço como sendo inoxidável para teores acima de 12%. O efeito de proteção conferido pelo cromo, sob o aspecto da resistência à corrosão, se dá pela formação de uma película muito fina de óxido de cromo no material. Esta película é impermeável e insolúvel em diversos meios, sendo responsável pela boa resistência à corrosão. O cromo exerce um efeito secundário benéfico de aumentar a solubilidade do nitrogênio nas ligas, além do aumento da resistência à corrosão em ambientes oxidantes ou ao ataque localizado [13].

O cromo e molibdênio têm resultados ambíguos em sua sinergia na formação das fases Chi (χ) e Sigma (σ), mas ambos os elementos irão aumentar a resistência à corrosão localizada, como visto nas equações (I.1) e (I.2), embora também aumente a propensão de formação de fases intermetálicas [26].

A sinergia entre elementos de liga é um efeito importante. É sabido que o níquel e o molibdênio juntos aumentam a resistência à corrosão sobtensão em ambientes com cloretos, assim como, neste mesmo ambiente, o cromo e o molibdênio juntos aumentam a resistência à corrosão por pites [11]. A resistência à fluência é potencializada nas ligas com Fe-Cr-Ni, além daquelas apenas com Fe-Cr. A introdução de quantidades crescentes de níquel aumenta a faixa na qual a estrutura austenítica existe, além de aumentar a estabilidade destas estruturas [11].

Um efeito colateral indesejado com a adição de elementos de liga é a formação de fases secundárias como a fase Sigma (σ) e outras, que devem ser evitadas, pois podem levar ao aparecimento de trincas durante o trabalho a quente. A fase Sigma (σ) também ocorre na normalização imprópria, com o resfriamento lento ou a permanência por um tempo estendido a elevadas temperaturas (580 °C a 980 °C), o que irá inibir severamente a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas nas ligas. Diferentes elementos de liga têm uma ampla variação de efeitos na temperatura de formação da fase Sigma (σ). Os cuidados não devem se restringir

somente a minimizar as dificuldades do processamento das ligas, mas também para maximizar a resistência à corrosão [27].

Os aços inoxidáveis pertencentes à família dos superaustenítico contêm de 20 a 24% Cr e 18 a 25% Ni como elementos primários, e de 4 a 8% Mo e 0.05 a 0.50% N como elementos auxiliares, conforme mostrado na Tabela I.1 [13]. Estes aços se destacam pela combinação de alta resistência mecânica, boa tenacidade e são largamente utilizados na fabricação de componentes para equipamentos que trabalham em ambientes sujeitos à corrosão severa [13,28].

Tabela I.1 - Composição Química de Aços Inoxidáveis e Ligas de Níquel [13]

Designação Comercial	*Número Internacional*		*Composição Típica, %*					
	EM	ASTM	C	N	Cr	Ni	Mo	Outros
4436[(1)]	1.4436	316	0,02	0,05	16,9	10,7	2,6	-
4439[(1)]	1.4439	S31726	0,02	0,14	17,8	12,7	4,1	-
20-25-6[(2)]	1.4529	N08926	0,01	0,20	20,0	25,0	6,4	Cu
904L[(2)]	1.4539	N08904	0,01	0,06	20,0	25,0	4,3	1,5 Cu
254 SMO[(2)]	1.4547	S31254	0,01	0,20	20,0	18,0	6,1	Cu
654 SMO[(2)]	1.4652	S32654	0,01	0,50	24,0	22,0	7,3	3,5 Mn, Cu
2205[(3)]	1.4462	S32205	0,02	0,17	22,0	5,7	3,1	-
SAF 2507[(3)]	1.4410	S32750	0,02	0,27	25,0	7,0	4,0	-
Inconel 625[(4)]	2.4856	N06625	0,10**	-	21,0	60,0	9,0	Nb
Hastelloy C-276[(4)]	2.4819	N10276	0,02**	-	15,0	60,0	16,0	W

Notas: (1) Austenítico; (2) Superaustenítico; (3) Duplex; (4) Superligas de Níquel; **C_{max}

I.1.3. Microestrutura

Devido ao alto teor de elementos de liga e do próprio processo de fabricação, os aços superaustenítico podem conter fases intermetálicas remanescentes do processo de solidificação, especialmente na região central do material. Embora se possa contar com a adição de elementos de liga que ajudam a retardar a formação de microestruturas indesejadas, é inevitável a formação de fases intermetálicas, principalmente no processo de fundição de peças com grandes espessuras, onde o resfriamento é mais lento. Fenômeno também observado nos processos de soldagem, principalmente naqueles em que há um maior aporte térmico e uma menor taxa de resfriamento, que induzem a segregação e precipitação [21,27].

A microestrutura dos aços inoxidáveis superaustenítico consiste em uma completa estrutura austenítica. Se o teor de carbono for maior que 0,02%, precipitação de carbonetos nos contornos de grãos pode ocorrer, trazendo consequências negativas para a resistência à corrosão. Há ocorrência de fragilização pela presença destes precipitados e ainda o aparecimento de regiões empobrecidas de elementos de liga, podendo acarretar corrosão intergranular [13].

Um grande número de fases secundárias pode estar presente na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos, principalmente carbonetos e fases intermetálicas. O cromo é um

forte formador de carbonetos, como $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 e Cr_3C_2. Em muitos casos tem-se a formação do carboneto misto como $(FeCr)_{23}C_6$, normalmente designado $M_{23}C_6$. Os carbonetos mais frequentes são os tipos $M_{23}C_6$ e MC, comuns nos aços estabilizados. As fases intermetálicas mais comuns são Sigma (σ), Laves e Chi (χ) [29]. As Figuras I.1 e I.2 mostram, respectivamente, microestruturas e uma representação esquemática, correspondente à precipitação de carbonetos, nitretos e a precipitação de fases intermetálicas.

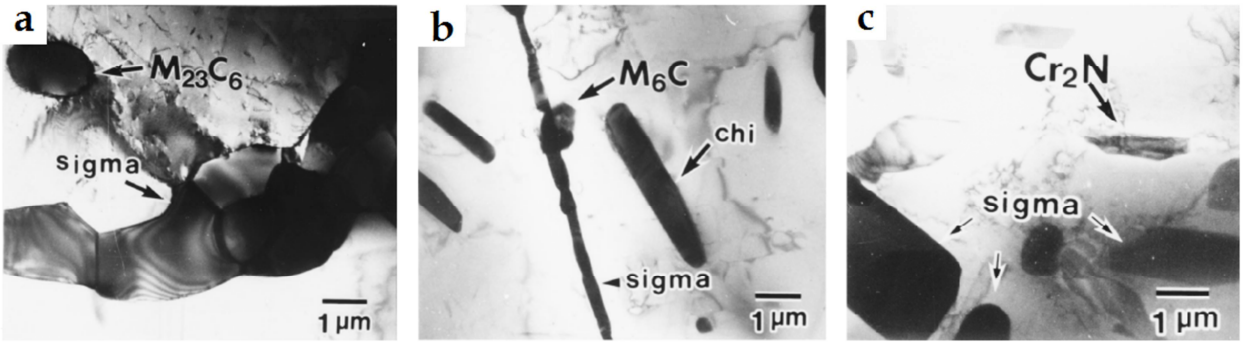


Figura I.1 – (a) Carbonetos $M_{23}C_6$ e fase Sigma (σ) (solubilização a 900 °C), (b) Carbonetos M_6C e fases Sigma (σ) e Chi (χ) (envelhecimento a 900 °C por 24h) e (c) Nitretos de cromo e fase Sigma (σ) (envelhecimento a 900 °C por 168h) presentes em uma liga superaustenítica Fe-22Cr-21Ni-6Mo-(N) [25]

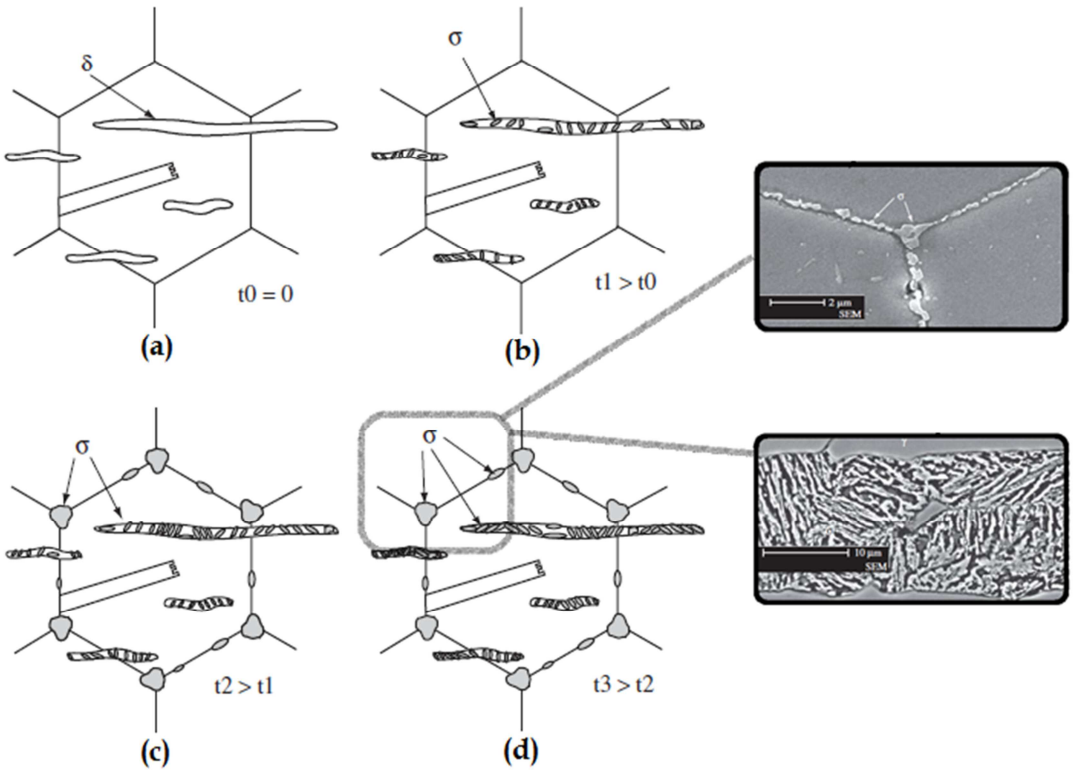


Figura I.2 – Representação esquemática da precipitação da fase Sigma (σ) no ponto triplo (contorno de grão) e na matriz austenítica com: (a) detalhe da microestrutura nos aços inoxidáveis com ferrita delta (δ), transformando-se em fase Sigma (b) (c) (d) [12]

O crescimento de grão bem como a precipitação de várias fases são efeitos indesejados, pois leva a uma fragilização da matriz austenítica e ambos os efeitos tidos como deletérios para os aços.

Deve-se destacar ainda, que trabalho a frio introduz na microestrutura da maioria dos aços inoxidáveis austeníticos uma significativa quantidade de martensita induzida pela deformação. Esta martensita pode ser revertida para austenita após realização de tratamento térmico, mesmo em temperaturas abaixo da temperatura de recristalização [12].

A Figura I.3 nos dá uma visão geral das temperaturas e dos tempos para ocorrência das fases intermetálicas, precipitação de carbonetos, ocorrência de liquação e faixa de recozimento e recristalização da microestrutura dos aços inoxidáveis em geral [12].

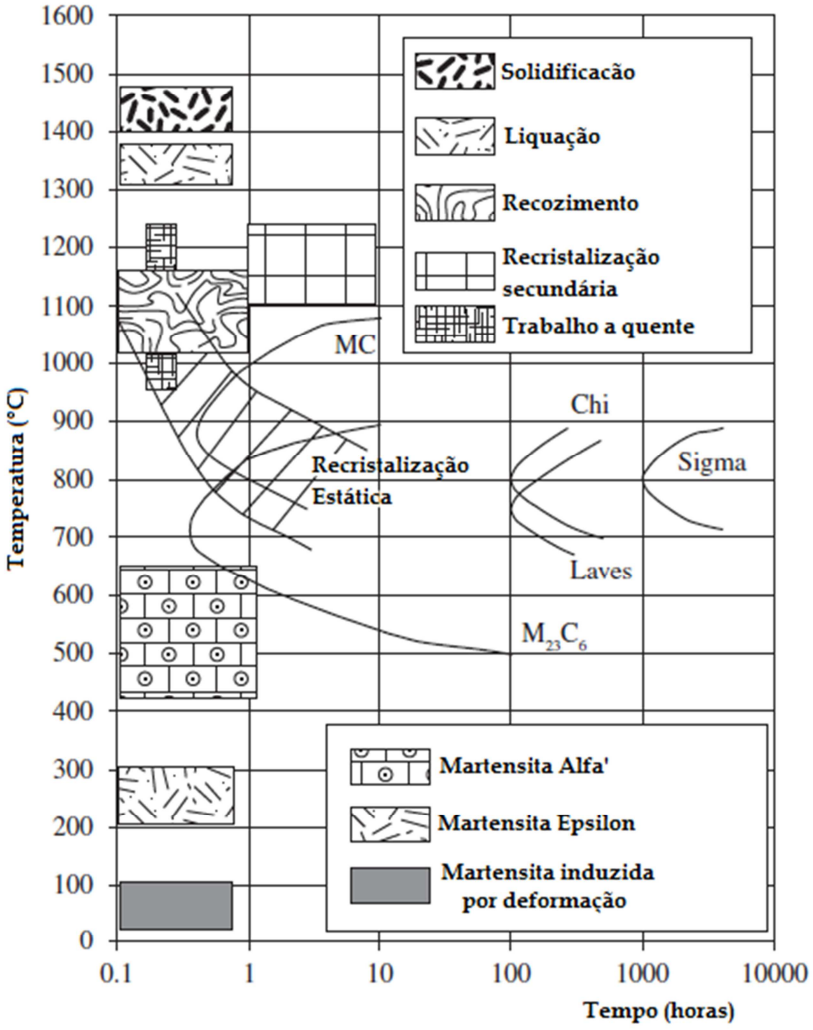


Figura I.3 –Temperatura versus tempo para diferentes ocorrências nos aços inoxidáveis [12]

I.1.4. Comportamento em Ambientes Corrosivos

Considerados resistentes a meios corrosivos, os aços inoxidáveis austeníticos podem ser utilizados como revestimentos aplicados a aços mais baratos, na fabricação equipamentos sujeitos a elevadas pressões e em contato com fluidos ácidos (líquidos ou gasosos) [13].

A baixíssima mobilidade do hidrogênio na austenita, que por sua vez, tem elevada capacidade de dissolver este elemento em solução sólida, é a principal diferença nas microestruturas dos aços austeníticos em relação aos demais aços inoxidáveis. Assim, são considerados materiais adequados para o emprego em meios ricos em hidrogênio [14].

Para atender às condições adequadas de uso, os aços superausteníticos têm aumentado sua resistência à corrosão para ambas as situações, corrosão generalizada e corrosão localizada. Aumentando os elementos de liga, várias propriedades mecânicas e de resistência à corrosão são melhoradas. Contudo, para cada elemento adicional para aumentar as propriedades dos aços, uma reação no processo de obtenção das ligas acontece. Por exemplo, muitos aços resistentes à corrosão requerem cuidados especiais para evitar a formação de fases secundárias [14].

Para melhorar a resistência à corrosão por pites e fresta, o número de PREN deve ser maximizado enquanto que o limite da solubilidade sólida homogênea deve ser minimizado [13]. O PREN permite um ranqueamento geral das ligas conforme mostrado na Tabela I.2.

Por outro lado, a propensão de precipitação de fases intermetálicas aumenta para os aços de maior teor de cromo e molibdênio. Esta propensão pode ser avaliada pelo índice de precipitação ou PI de "*Precipitation Index*", mostradas na equação (I.3), e que também permite o ranqueamento geral das ligas conforme mostrada na Tabela I.2.

$$P.I. = \% Cr + 3.3 \% Mo \quad \text{.....(I.3)}$$

Tabela I.2 – Valores de PREN e PI para Diversos Aços Inoxidáveis

Grau	304L	316L	SAF2304	317L	2205	904L	SAF2507	254SMO	654SMO
$PREN_{16\% N}$	19	26	26	30	35	36	43	43	56
$PREN_{30\% N}$	20	26	27	30	37	37	46	46	63
PI	20	26	24	30	32	34	38	40	48

Os aços inoxidáveis austeníticos em geral são suscetíveis à corrosão sobtensão (CST), isto é, sujeitos ao desenvolvimento de trincas quando o material está concomitantemente em contato com ambiente corrosivo e sujeito a tensões externas ou residuais. Quando comparado diferentes materiais foi verificado que a resistência à CST é maior nos aços inoxidáveis superausteníticos que nos austeníticos comuns [15,16].

Outro tipo de corrosão importante nos aços inoxidáveis austeníticos é a corrosão intergranular. A formação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos criam microrregiões "empobrecidas em cromo" e deixam de resistir ao ataque de determinados meios agressivos. Como consequência, tem-se um ataque localizado nos contornos de grãos, razão pela qual a

corrosão assim promovida é conhecida como corrosão intergranular. Quanto maior é o teor de carbono do material, maior também é o teor de cromo removido da solução sólida e, consequentemente, maior será a susceptibilidade do material a se corroer em certos meios, o que pode ocorrer nas juntas soldadas através de três mecanismos metalúrgicos distintos: sensitização, dissolução de precipitados e microssegregação de fósforo [16].

Os aços inoxidáveis com número de PREN superiores a 45 são excepcionalmente resistentes à corrosão por pites e apresentam características de manutenção de sua resistência mecânica e tenacidade e ganhou popularidade no uso em ambientes com cloretos [26], embora se tenha notícia de ligas que mesmo com elevado número de PREN apresentam corrosão localizada em água do mar, em condições de estagnação [17]. A avaliação exclusivamente pelo cálculo do PREN não caracteriza completamente o quanto o material é resistente à corrosão, pois não leva em conta o empobrecimento da matriz nas regiões adjacentes aos precipitados e a presença de fases intermetálicas.

I.2. O Aço Inoxidável Superaustenítico AISI 904L

I.2.1. Características e Propriedades

A necessidade de materiais resistentes ao ataque por ácido sulfúrico levou ao desenvolvimento de aços inoxidáveis especiais a partir da década de 1930. Na França, a liga “Uranus B6”, com aproximadamente 20% Cr, 25% Ni, 4.5% Mo e 1.5% Cu foi desenvolvida, assim como outras ligas de alto teor de cromo e níquel. A liga “Uranus B6” é a precursora que deu origem à liga AISI 904L [28].

A liga AISI 904L (também designada: ASTM 904L, UNS N08904, DIN X 1 NiCrMoCuN 25 20 5, SS 2562, AFNOR Z 1 NCDU 25.20.04) [13] possui uma estrutura austenítica estável, com teores elevados de cromo, níquel e molibdênio, o que lhe confere a classificação de aço superaustenítico. Apresenta composição química básica e propriedades mecânicas, conforme mostrado nas Tabelas I.3 e I.4, respectivamente.

Devido à sua microestrutura austenítica, este aço apresenta boa resistência ao impacto, podendo obter valores da ordem de 80J à temperatura de -60°C e de 100J à temperatura ambiente [13].

Tabela I.3 – Composição Química Básica da Liga AISI 904L [13]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
0,020	1,0	2,0	0,045	0,035	19,0-23,0	23,0-28,0	4,0-5,0	1,0-2,0

Tabela I.4 – Propriedades Mecânicas da Liga AISI 904L [13]

LE(MPa)	LR(MPa)	Al(%)	HRB
>220	>490	>35	95

I.2.2. Aplicações Gerais

A liga AISI 904L pode ser considerada uma liga multi-propósito onde se requer alta resistência à corrosão. O cromo, níquel, molibdênio e cobre conferem as propriedades requeridas para lidar com ambiente de média para alta corrosividade [29], principalmente apresentando elevada resistência à corrosão por pites e por frestas em meio contendo cloreto.

Quando a liga AISI 904L é utilizada como revestimento de equipamentos de aço carbono ou de baixa liga, durante a operação de revestimento pelo processo de soldagem, o metal depositado absorve carbono do substrato. Esse carbono, de baixa solubilidade na estrutura austenítica rica em níquel, tende a formar precipitados [29]. Muitas vezes estes equipamentos ainda são submetidos a tratamentos térmicos de alívio de tensões ou de envelhecimento, os quais são realizados nas faixas de temperatura de precipitação, tornando-se mais um fator que pode afetar a microestrutura [29].

Devido às preocupações quanto à perda da resistência à corrosão causada durante a soldagem, pela segregação e pela precipitação de fases nas ligas AISI 904L, consumíveis contendo maiores teores de molibdênio foram desenvolvidos e compensam a perda deste elemento dissolvido na matriz austenítica. Desta forma, mesmo ocorrendo segregação e precipitação durante a soldagem, a solda manterá o teor de molibdênio dissolvido na matriz necessário para garantir as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão [30].

A liga AISI 904L é particularmente útil em aplicações com a presença de ácido sulfúrico e ácido fosfórico, superando outras ligas austeníticas e ligas duplex tais como a liga UR 50 (similar à liga 2205). Este melhor desempenho é resultante do teor de cobre presente na liga AISI 904L em contato com ácidos redutores [13]. Aços inoxidáveis convencionais têm em geral uma resistência limitada em aplicações com ácido fosfórico conforme mostrado na Figura I.4 [10].

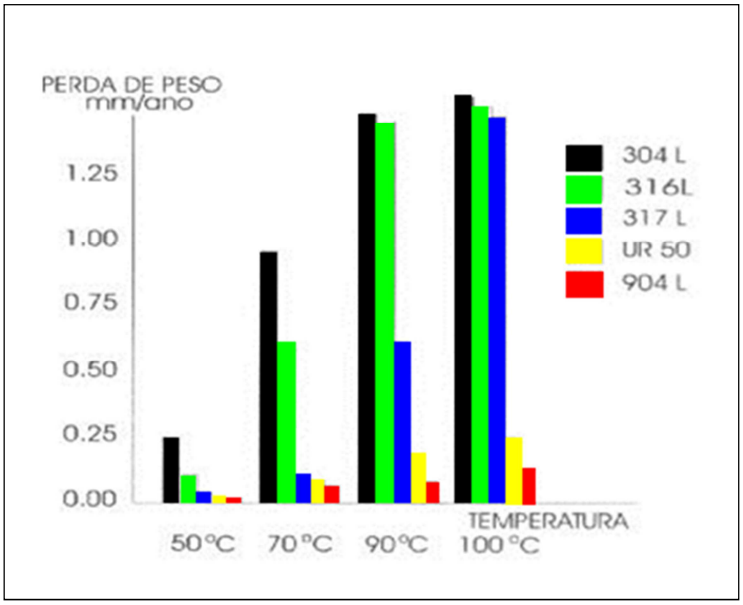


Figura I.4 - Comparação da liga AISI 904L com outros tipos de aços inoxidáveis em meio de ácido fosfórico [10]

Para aplicações comerciais, onde sais tais como cloretos e fluoretos aceleram a corrosão, particularmente por pites e frestas, a liga AISI 904L é um material candidato devido ao seu bom desempenho, bem como em aplicações que requeiram resistência aos ácidos inorgânicos tais como ácidos fórmicos e oxálicos [31].

Com respeito à corrosão uniforme, a liga AISI 904L foi originalmente desenvolvida para suportar ambientes com ácido sulfúrico diluído e é um dos poucos aços inoxidáveis que a temperaturas de até 35 ºC proporciona uma completa resistência à corrosão em um range de concentração de 0 a 100% de H_2SO_4, conforme mostrado na Figura I.5, quando comparada com outras ligas superaustenítica [31].

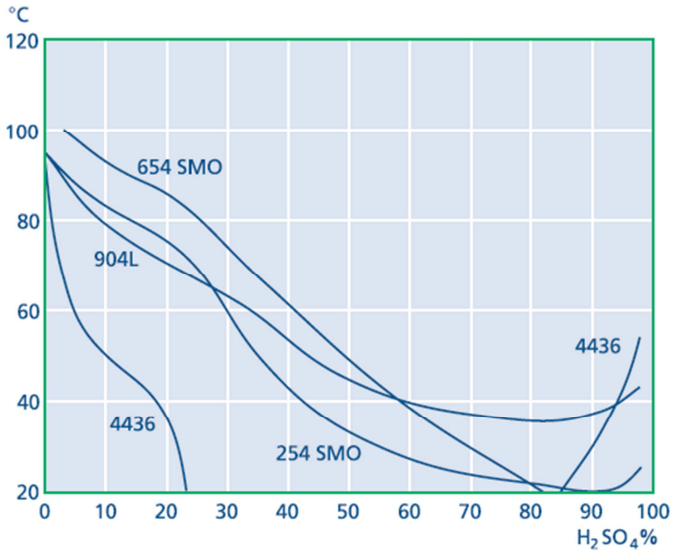


Figura I.5 – Curva de Iso-corrosão (0,1mm/ano de perda de material), em ácido sulfúrico (0 a 100% de concentração) [31]

I.2.3. Metalurgia Básica do Aço Inoxidável Austenítico e Superaustenítico

Os aços inoxidáveis austeníticos e superausteníticos são ligas Fe-Cr-Ni e apresentam matriz austenítica e podem apresentar carbonetos, nitretos ou fases intermetálicas em sua estrutura de solidificação, podendo ser mais bem entendidos pelo estudo de diagramas ternário Fe-Cr-Ni. Um exemplo desse tipo de diagrama é o mostrado na Figura I.6, onde se destaca um corte com composição a 70% em peso de ferro [32].

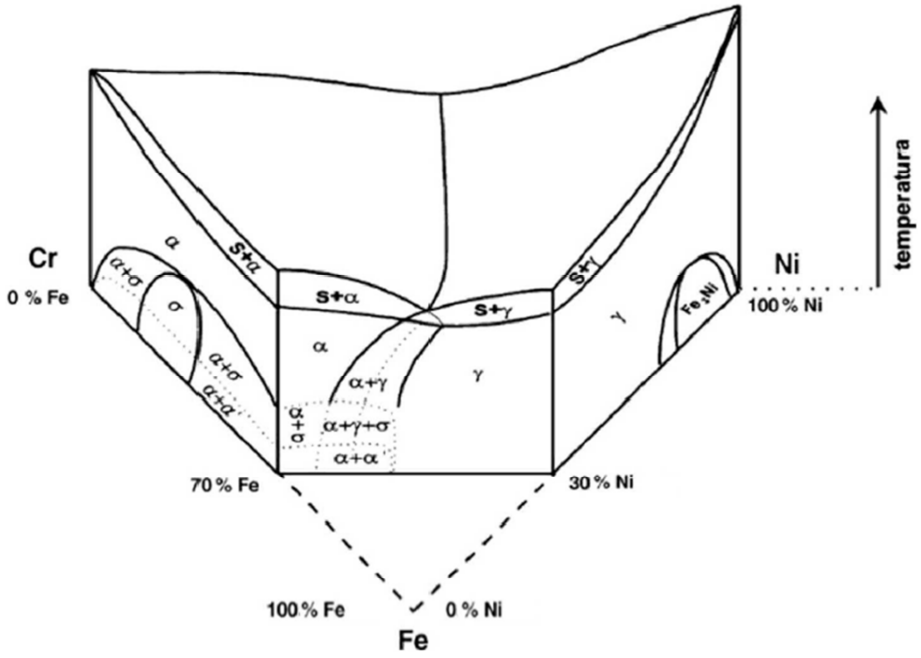


Figura I.6 – Diagrama do sistema ternário Fe-Cr-Ni com corte em 70% Fe [32]

Observando o diagrama ternário Fe-Cr-Ni, verifica-se que o elevado teor de cromo favorece o aparecimento das fases intermetálicas e esse efeito é pouco compensado pelo teor de níquel [32]. O elevado teor de cromo e níquel por sua vez reduz a solubilidade do carbono na austenita, tornando estes materiais suscetíveis à precipitação.

A solidificação das ligas do sistema Fe-Cr-Ni é regida pelo balanço dos elementos alfagênicos e gamagênicos, e este balanço pode ser quantificado através dos conceitos de Cr equivalente (Cr_{eq}) e Ni equivalente (Ni_{eq}) [11,32].

PADILHA [33] comenta que a microestrutura dos aços inoxidáveis, além da austenita e microconstituintes já citados, pode ainda conter ferrita. Na verdade, uma vez iniciada a solidificação da liga, a sequência deste processo irá determinar a distribuição dos elementos de ligas e consequentemente a microestrutura do aço [33,34].

A solidificação sob condições de equilíbrio com a razão Cr_{eq} / Ni_{eq} calculada de 0.88, como é o caso da liga AISI 904L, dará lugar a austenita. À medida que a relação Cr_{eq} / Ni_{eq} aumenta, há possibilidade do surgimento de outras estruturas, conforme mostrado na Figura I.7 [34].

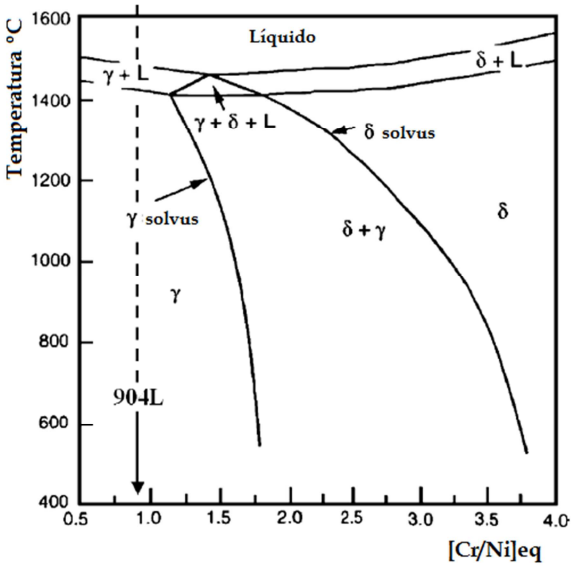


Figura I.7 - Diagrama pseudo-binário Cr-Ni-Fe para Cr_{eq} / Ni_{eq} [WRC 1992]
Cr_{eq} / Ni_{eq} = 0.88 correspondente a liga AISI 904L [34]

A ferrita delta residual remanescente à temperatura ambiente no aço inoxidável, uma vez ter sido soldado, ou seja, após ter experimentado um processo de fusão seguido de solidificação, irá determinar as propriedades do material e o comportamento em serviço. É amplamente conhecido que a solidificação da ferrita primária evita o fenômeno de trinca a quente ou trinca de solidificação, e em termos práticos um conteúdo mínimo de ferrita delta é considerado aceitável ou até mesmo desejável [35-38].

Um problema trivial na soldagem de aços inoxidáveis austeníticos é a trinca de solidificação. A segregação, principalmente de elementos tais como fósforo, enxofre e silício, provoca a formação de compostos de baixo ponto de fusão no metal de solda, que em combinação com as tensões de contração, durante a soldagem, levam ao surgimento de trincas [37]. A relação entre a ferrita delta e as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão tem encorajado pesquisadores a desenvolver métodos de predição de microestrutura desde o início do século 20 até a atualidade, onde recursos de complexas redes neurais baseadas em regressão não linear surgiram [39,40].

Controlar a proporção de ferrita delta nos aços inoxidáveis é um dos mais importantes requisitos da metalurgia básica, pois irá influenciar nas propriedades mecânicas e metalúrgicas e no comportamento do material em serviço, tais como soldabilidade, resistência à corrosão, tenacidade e estabilidade térmica [37,39]. A percentagem de ferrita delta pode ser determinada por medição usando métodos metalográficos quantitativos ou métodos magnéticos ou ainda, alternativamente, pode ser predita usando um dos métodos reconhecidos de avaliação através da composição dos elementos de liga e seus efeitos [38-40].

I.2.4. Fases Secundárias

As fases secundárias ocorrem quando da exposição da liga a altas temperaturas, e sua cinética depende basicamente da difusão atômica intersticial ou substitucional dos elementos formadores dessas fases, seja pelo movimento entre átomos ou pelo movimento em direção oposta aos mecanismos de defeito, tais como uma fronteira de grão ou discordância [36].

Em uma temperatura suficientemente alta, próxima ao ponto de fusão, a estrutura austenítica é a condição de equilíbrio, tanto para os aços inoxidáveis austeníticos quanto para os supersausteníticos. Contudo, para uma faixa de temperatura mais baixa, uma ou mais fases secundárias, podem se formar em uma tentativa de alcançar o equilíbrio. Com altos teores de elementos de liga, a tendência de formar fases secundárias aumenta, assim como a temperatura de sua formação. Isto significa que para um tratamento térmico bem sucedido e eliminação de eventuais fases secundárias, requisitos de temperatura e de taxa de resfriamento devem ser respeitados [36].

Fases secundárias usualmente são nocivas às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. A presença de carbonetos e nitretos precipitados é uma preocupação porque eles tendem a se formar na fronteira dos grãos e reduzir a resistência à corrosão nestas áreas [35].

Duas importantes fases secundárias são a Sigma (σ) e a Chi (χ). Elas contêm alto teor de cromo e de molibdênio, são frágeis e podem reduzir a resistência à corrosão por empobrecimento de cromo e molibdênio na vizinhança das áreas dos precipitados intermetálicos. A fase Chi (χ) é similar à fase Sigma (σ), exceto pelo teor maior de molibdênio e menor de cromo em sua estrutura cúbica, e podem coexistir, pois formam-se na mesma faixa de temperatura, mas normalmente a fase Chi (χ) é substituída pela fase Sigma (σ), a qual é mais estável termodinamicamente [41].

A fase Sigma (σ) é uma estrutura tetragonal e sua temperatura de precipitação está entre 600 e 1000 ºC. A fase Sigma (σ) pode aumentar a dureza e diminuir a tenacidade, bem como comprometer a elongação dos aços. Sua composição nos aços superausteníticos contêm de 35 a 37% Fe, 17 a 26% Cr, 15 a 21% Ni e 21 a 28% Mo (654SMO^{TM}) [42]. Os mecanismos de precipitação em diferentes locais não são os mesmos, por exemplo, enquanto a ferrita delta parece decompor-se no contorno de grão, ocorrendo precipitação da fase Sigma (σ) por meio de mecanismo tradicional. Em outro local, a precipitação da fase Sigma (σ) ocorre preferencialmente nas ilhas de ferrita delta presentes na matriz austenítica. Quando o teor de cromo está abaixo de 20%, a precipitação da fase Sigma (σ) não é prontamente observada nos aços inoxidáveis austeníticos. Entretanto a fase Sigma (σ) pode ser facilmente formada quando o teor de cromo é de 25 a 30%. Além disso, a fase Sigma (σ) pode ser precipitada a partir da austenita quando não existe ferrita delta na estrutura [42].

VILLANUEVA et al. [43] observaram que a fase Sigma (σ) ocorre tanto nos contornos de grãos como nas ilhas de ferrita delta nos aços inoxidáveis austeníticos, mas que preferencialmente a precipitação de Sigma (σ) ocorre nas ilhas de ferrita delta. A composição química da fase Sigma (σ) formada nas ilhas de ferrita é diferente da formada na fronteira dos grãos. A formação de fase Sigma (σ) via reação eutetóide é mais fácil e veloz, e a taxa de difusão do cromo e molibdênio na ferrita delta é quase 100 vezes maior que na austenita [42,43]. A precipitação direta da fase Sigma (σ) na austenita é em geral muito vagarosa podendo necessitar de milhares de horas para ocorrer, e as principais razões são [43]:

a) O carbono e o nitrogênio tem muito baixa solubilidade na fase Sigma (σ), portanto a precipitação de carbonetos e nitretos tendem a acontecer antes da precipitação da fase Sigma (σ);
b) A difusão de elementos substitucionais é muito lenta na austenita;
c) A fase Sigma (σ) é incoerente com austenita e sua nucleação é difícil.

Além das fases Sigma (σ) e Chi (χ) potencialmente presentes nos aços inoxidáveis, sendo as mais estudadas e consideradas as mais críticas e indesejadas nos aços inoxidáveis [43], existem outras fases que devem ser consideradas e podem estar presentes com características específicas, conforme descritas adiante.

Apesar de ser considerada uma fase metaestável, atenção especial é dada à fase Laves por seus notáveis efeitos na resistência à fluência em materiais expostos a altas temperaturas por períodos prolongados, possivelmente devido ao valor médio do tamanho da partícula muito menor quando comparada com a fase Sigma (σ) [36].

A fase Z é um nitreto, e o cromo é tido como o principal acelerador desta precipitação com elementos similares a do MX, mas por outro lado, recentemente reconhecida por diminuir a resistência à fluência, pois consome as finas partículas de carbonitreto do tipo MX, formando grandes partículas que reduzem a resistência quando o material é exposto a altas temperaturas por período prolongado. Isto é mais comum com os nitretos do tipo CrVN e menos comum com os nitretos do tipo CrNbN [36].

A fase G pode estar presente tanto nos aços inoxidáveis ferríticos como nos austeníticos. A composição nominal da fase G é $Ni_{16}Si_7Ti_6$ com possível substituição de Ni e Ti por Cr, Fe, Mo, Mn, V, Ta, Zr e Nb. Sua principal característica é a degradação das propriedades mecânicas pela depleção do Ni na região de fronteira dos grãos, em componentes expostos por longo período a temperaturas elevadas [44].

Outro tipo de precipitado é o carbonitreto, denominado de MX, muito mais fino e dispersivo, formando partículas intergranulares e intragranulares com elementos de liga tais como: V, Ti, Nb e W. Forma-se nas discordâncias na matriz austenitica e também promove a resistência à fluência pelo bloqueio do escorregamento das discordâncias [36].

Vários tipos de precipitados são frequentemente reportados como possíveis na microestrutura dos aços inoxidáveis, conforme mostrados na Tabela I.5 [36].

Tabela I.5 – Fases e Precipitados Típicos em Aços Inoxidáveis [36]

Precipitado	Estrutura	Composição
MX	CFC	NbC; NbN; TiC; TiN
$M_{23}C_6$	CFC	$Cr_{16}Fe_5Mo_2C$
M_6C	Cúbica-Diamante	$(FeCr)_{21}Mo_3C$; Fe_3Nb_3C; M_5SiC
Fase Sigma (σ)	Tetragonal (TCC)	$(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$
Fase Chi (χ)	CCC	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$
Fase Laves	Hexagonal	Fe_2Mo; Fe_2Nb; Fe_2W
Fase Z	Tetragonal (TCC)	Cr(V,Nb)N
Fase G	CFC	$Ni_{16}Nb_6Si_7$; $Ni_{16}Ti_6Si_7$

O software THERMO-CALC™ pode ser utilizado para a predição destas fases intermetálicas e precipitados presentes no processo de solidificação e de tratamentos térmicos das ligas, indicando o volume das fases em função da temperatura a partir de uma base de dados termodinâmicos capaz de determinar as forças de solidificação, porcentagem e composição nas condições de equilíbrio [36], ressalvando que as previsões do THERMO-CALC™ são adequadas para a condição de equilíbrio termodinâmico e que devido à cinética das transformações, frequentemente, se observam diferenças entre as frações previstas e a microestrutura das amostras dos experimentos.

I.2.5. Efeito da Precipitação de Compostos e Fases Intermetálicas

A precipitação de compostos e fases intermetálicas, a qual é frequentemente observada nos aços inoxidáveis, é uma das principais razões da deterioração das propriedades mecânicas, de resistência à corrosão e de soldabilidade [42].

Estudo de ANBURAJ et al. [26] revela que amostras de aço inoxidável superaustenítico contendo 19%Cr, 20%Ni e 7.5%Mo, experimentaram um aumento na dureza quando submetidas ao tratamento de envelhecimento na condição de 600 a 900 ºC por 10 horas, o que foi atribuído ao aumento de concentração de precipitados na matriz, conforme mostrado na Figura I.8.

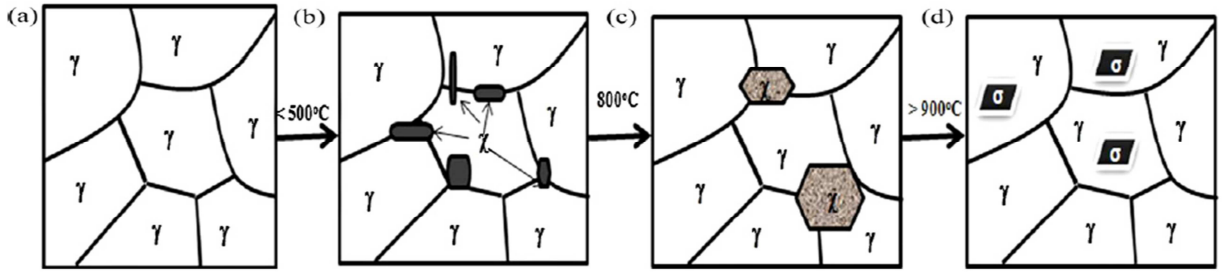


Figura I.8 – Estágios na formação na fase Sigma (σ) na matriz austenítica [26]: (a) matriz austenítica a temperaturas inferiores a 500 ºC; (b) surgimento da fase Chi (χ) entre 500 e 800 ºC; (c) crescimento e a dissolução da fase Chi (χ) entre 800 e 900 ºC; (d) Austenita e fase Sigma (σ) na matriz acima de 900 ºC

Pode-se observar que acima de 900 ºC a fase Chi (χ) ficou completamente dissolvida em austenita dando lugar à fase Sigma (σ). Esta temperatura é chamada de Sigma-transus, que é a temperatura na qual Chi (χ) é totalmente transformada em Sigma (σ) por difusão dos elementos tais como cromo, molibdênio e ferro. De fato, a fase Sigma (σ) é nucleada na matriz austenítica quando o teor de molibdênio é maior que 20% em microrregiões dispersas [26].

Ainda sobre o estudo de ANBURAJ et al. [26], as amostras apresentaram, a partir de 600 ºC, valores decrescentes de resistência ao impacto com o aumento da temperatura de envelhecimento. Acima de 800 ºC atingiu valores inferiores a 60J, principalmente para maior tempo de envelhecimento (Figura I.9), caracterizando uma perda de tenacidade.

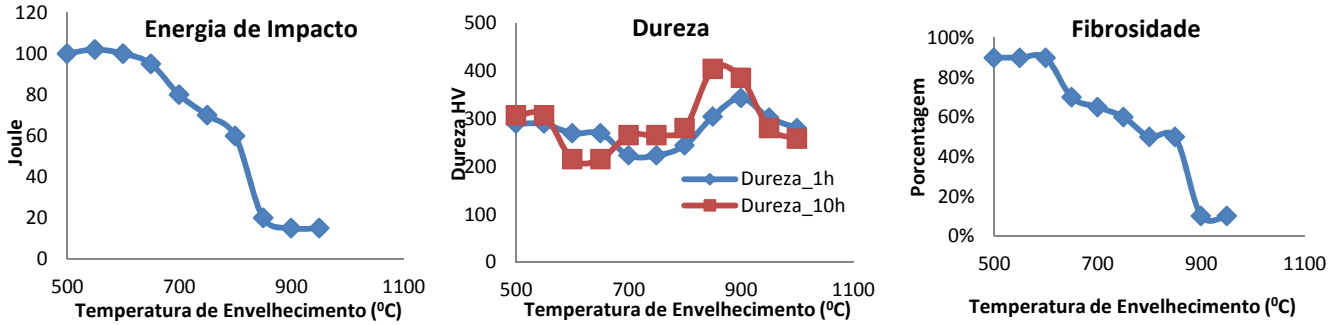


Figura I.9 – Características para as diferentes condições de envelhecimento [26]

Apesar de a fase Chi (χ) ter aumentado de 10 para 20% em volume, com o aumento da temperatura de envelhecimento, para estas condições evidenciou-se que a fase Chi (χ) não afeta significativamente a tenacidade e a dureza, quando comparada com a fase Sigma (σ), a qual, contrariamente, em pequena quantidade, afeta drasticamente a tenacidade, a dureza e a ductilidade, o que pode ser constatado com o aspecto das fraturas das amostras em diferentes condições de envelhecimento (Figura I.10) [26].

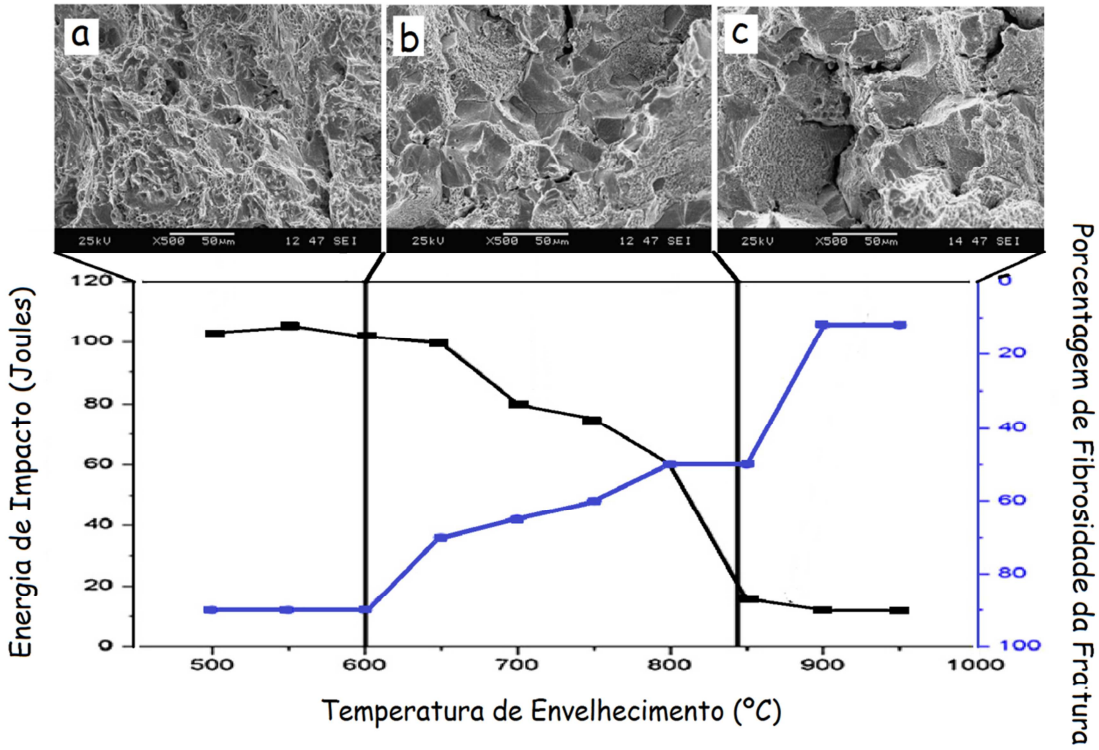


Figura I.10 - Modos de fraturas associadas à tenacidade
em diferentes condições de envelhecimento na liga19%Cr, 20%Ni e 7.5%Mo [26]
(a) Fratura dúctil; (b) Fratura por quasi-clivagem; (c) Fratura frágil

O efeito de diferentes temperaturas de solubilização nos aços superausteníticos pode ser observado nos trabalhos de BORGES et al. [45] e de RITONI et al. [27,46], onde avaliações nas amostras da liga ASTM A 744 Gr. CN3MN (22%Cr, 25%Ni e 6,35%Mo), submetidas a procedimentos de solubilização distintos, analisadas pelo método de difração de raios-X e submetidas a ensaios de impacto e medições de dureza, indicaram que a presença da fase Sigma (σ) na amostra tratada à 1240 ºC provocou uma pequena alteração na dureza superficial e uma substancial diminuição da resistência ao impacto [46]. Estas alterações se deram por "reprecipitação" de fases previamente dissolvidas a temperaturas inferiores a 1200 ºC. Precipitados grosseiros, que foram dissolvidos na solubilização, reapareceram como precipitados finos durante o resfriamento, aumentando a dureza do aço [27,46].

Segundo BORGES et al. [45], no difratograma das amostras submetidas aos tratamentos térmicos de 1200 ºC (amostra A) e 1240 ºC (amostra B), pode-se observar que em ambos os casos foram detectadas uma estrutura austenítica típica. As reflexões (111)ɣ, (200)ɣ, (220)ɣ, (311)ɣ e (222)ɣ foram identificadas em ambas as amostras. As reflexões (330)σ, (411)σ, (311)σ e (313)σ correspondentes a fase intermetálica Sigma (σ), grupo espacial CCC, também foram identificadas, conforme mostrada na Figura I.11.

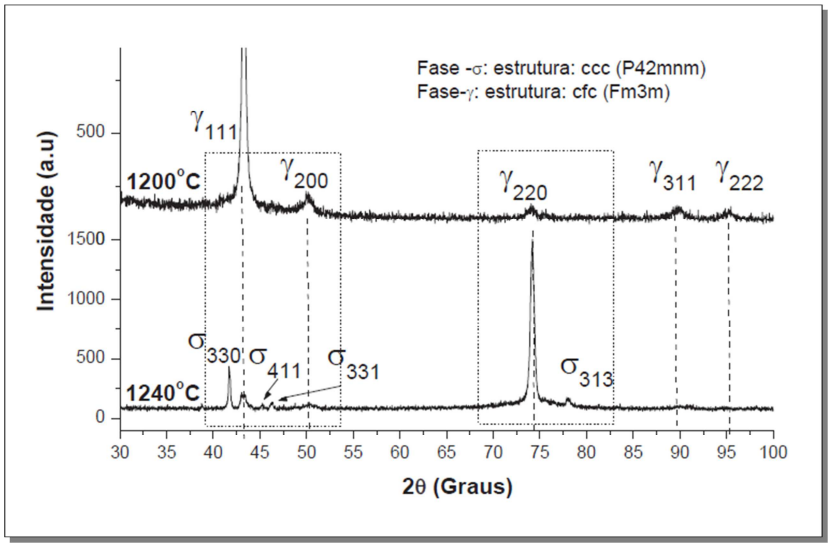


Figura I.11 – Difratograma (DRX) das amostras A (1200 ºC) e B (1240 ºC) da liga ASTM A 744 Gr. CN3MN [45]

Analisando a Figura I.12, observa-se que para todas as condições de tratamento térmico do aço superaustenítico ASTM A 744 Gr CN3MN (22% Cr, 25% Ni e 6,35% Mo), o valor da energia absorvida de impacto é inversamente proporcional ao de dureza. A solubilização de precipitados grosseiros com posterior "reprecipitação" como precipitados finos aumenta a dureza e a resistência mecânica do material, porém compromete sua tenacidade, como era de se esperar. Este comportamento é importante, pois permite prever a correlação entre a resistência mecânica e a resistência ao impacto destes aços [26].

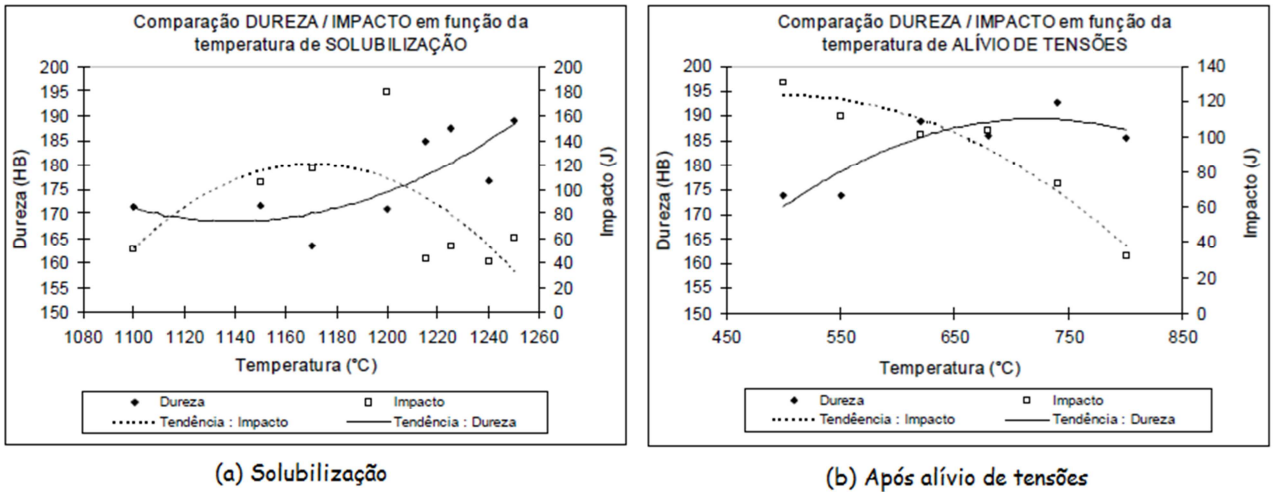


Figura I.12 – Variação da dureza e da tenacidade do aço ASTM A 744 Gr CN3MN, nas condições de (a) solubilização e (b) após tratamento térmico de alívio de tensões [27]

Na Figura I.13 são apresentadas as micrografias que são representativas para auxiliar na compreensão do comportamento mostrado anteriormente nos gráficos de dureza e energia de impacto. Um ponto interessante a destacar é que mesmo com elevadas temperaturas de

solubilização (1240°C), não é possível dissolver os precipitados eutéticos formados durante a solidificação [27].

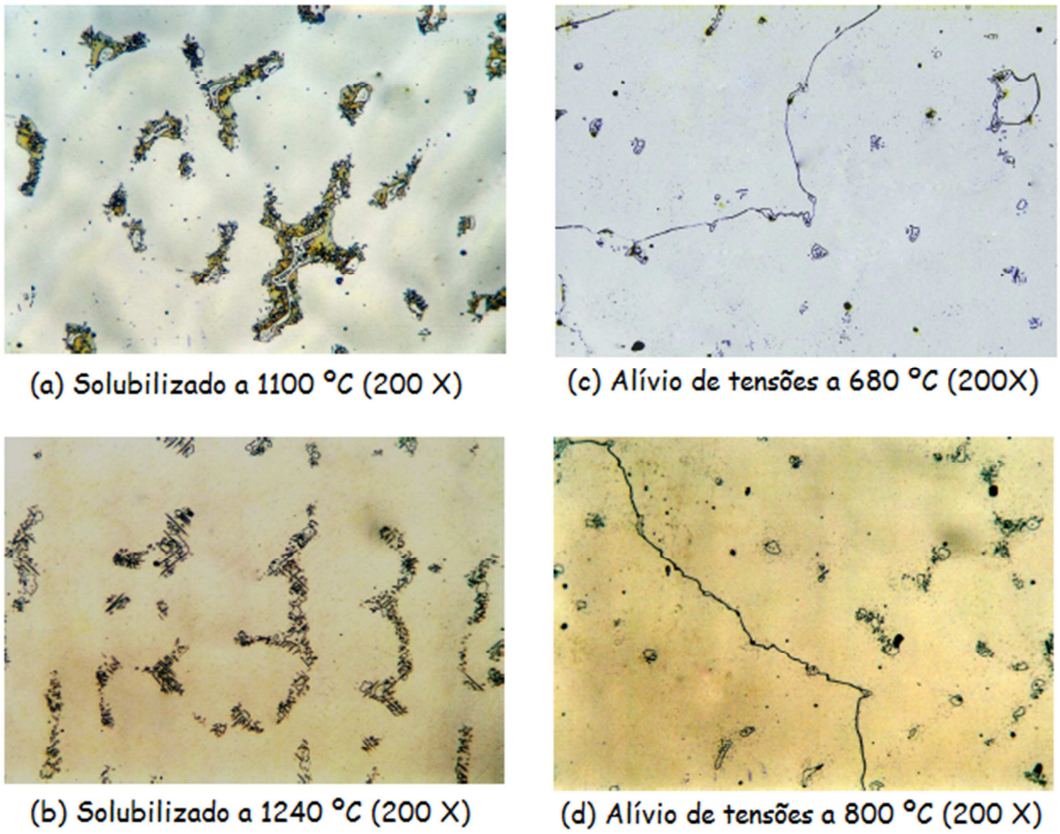


Figura I.13 – Microestruturas da solubilização e do alívio de tensões, (a) solubilizado a 1100 ºC; (b) solubilizado a 1240 ºC; (c) após tratamento térmico de alívio de tensões a 680 ºC e (d) após tratamento térmico de alívio de tensões a 800 ºC [26]

I.2.6. Efeito das Fases Secundárias na Corrosão Localizada

As fases presentes nos aços inoxidáveis incluem desde óxidos e sulfetos de refinação do processo siderúrgico, ferrita resultante da solidificação e ainda carbonetos, nitretos e fases intermetálicas decorrentes dos processos de soldagem e tratamento térmico. Estas fases representam descontinuidades na superfície do aço e que podem facilitar o aparecimento de pites e frestas devido ao rompimento do filme passivador, ou ainda podem deixar aflorar na superfície, regiões empobrecidas de cromo ou molibdênio o que reduz a resistência à corrosão, particularmente através de um mecanismo conhecido de corrosão intergranular [15,16].

Os aços inoxidáveis devem ser resfriados rapidamente, de acordo com a cinética de transformação, a fim de evitar a formação das fases secundárias, que são consideradas deletérias. Se o resfriamento não é rápido o suficiente, precipitados se formam nos contornos de grãos. Para a formação desses precipitados, carbono e cromo da matriz do aço inoxidável austenítico combinam-se e precipitam onde há mais espaço, que é na região dos contornos de grão. Por outro lado, a área ao redor dos carbonetos formados, tem teor de cromo menor que o restante do material e consequentemente menor resistência à corrosão. Este fenômeno é

conhecido como sensitização e em determinadas condições apresentam comportamento anódico com relação à matriz. Similar fenômeno ocorre com outras fases secundárias, mas com diferentes temperaturas e tempos envolvidos para formação [27,36].

I.2.7. Cinética de Precipitação das Fases Secundárias

A cinética de formação de fases secundárias pode ser descrita pelas curvas de Transformação-Tempo-Temperatura (TTT). As curvas são obtidas pelo resfriamento a partir de altas temperaturas para dissolver todas as fases secundárias. O material é rapidamente resfriado para uma temperatura intermediária de interesse, mantido por um período prolongado de tempo e de novo resfriado rapidamente à temperatura ambiente para “congelar” a estrutura da temperatura intermediária [27,47].

A semelhança morfológica das precipitações e a inexistência de uma curva que detalhe as condições de precipitação das fases Chi (χ), Sigma (σ) e de outros precipitados, especificamente para o aço AISI 904L, conduz a análise do comportamento de outros materiais similares ou da correlação de materiais conhecidos. Podemos observar na Figura I.14 a formação de precipitados de diversos aços austeníticos e compará-las com a precipitação no aço AISI 904L [48].

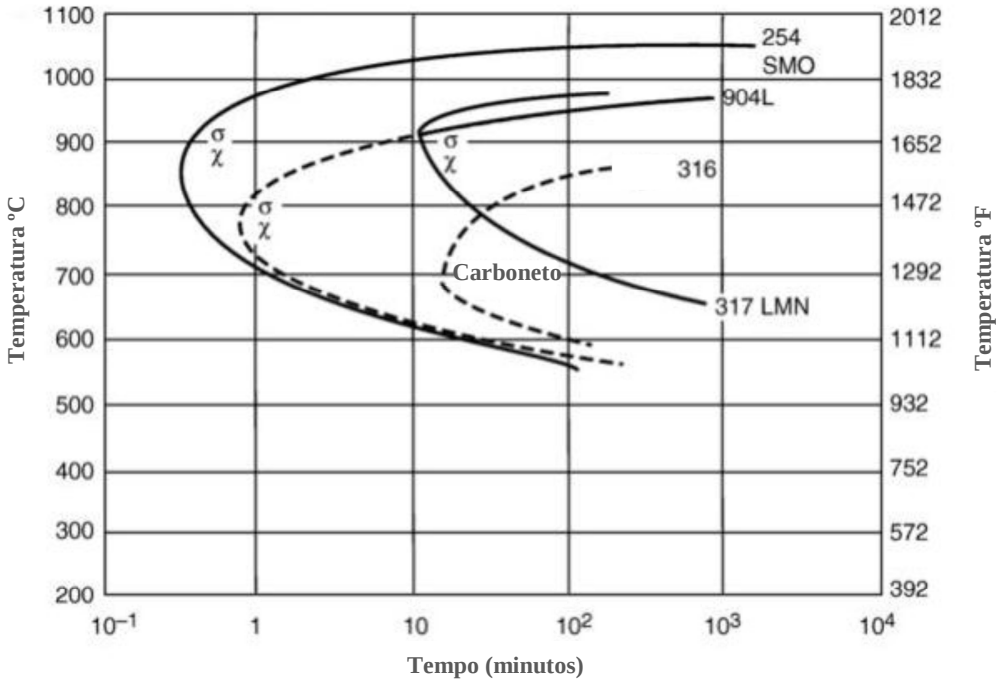


Figura I.14 – Curvas TTT dos aços austeníticos e superaustenítico [48]

Conforme Figura I.14, observa-se que o tempo para precipitação de fases secundárias é menor para os aços superaustenítico com maiores teores de cromo e molibdênio. Para a liga

AISI 904L, o tempo para início da precipitação entre 700 e 1000°C é inferior a um minuto, enquanto que para a liga AISI 316 é de, aproximadamente, 30 minutos.

POWELL et al. [49], plotou um gráfico TTT de fases intermetálicas em um aço com composição típica 20Cr-25Ni, com teores de cromo e níquel similares a liga AISI 904L estabilizado com nióbio. As principais fases formadas nesse aço foram respectivamente, fase G ($Ni_6Nb_6Si_7$), carbonetos e nitretos de nióbio e fase Sigma (σ), conforme mostrado na Figura I.15. Esta fase Sigma (σ) formada no contorno de grão precipitou com tempo de exposição em torno de 100 horas e no interior do grão em torno de 10.000 horas. Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ precipitam no contorno de grão com menos de 10 horas de exposição à temperatura em torno de 750 ºC [49].

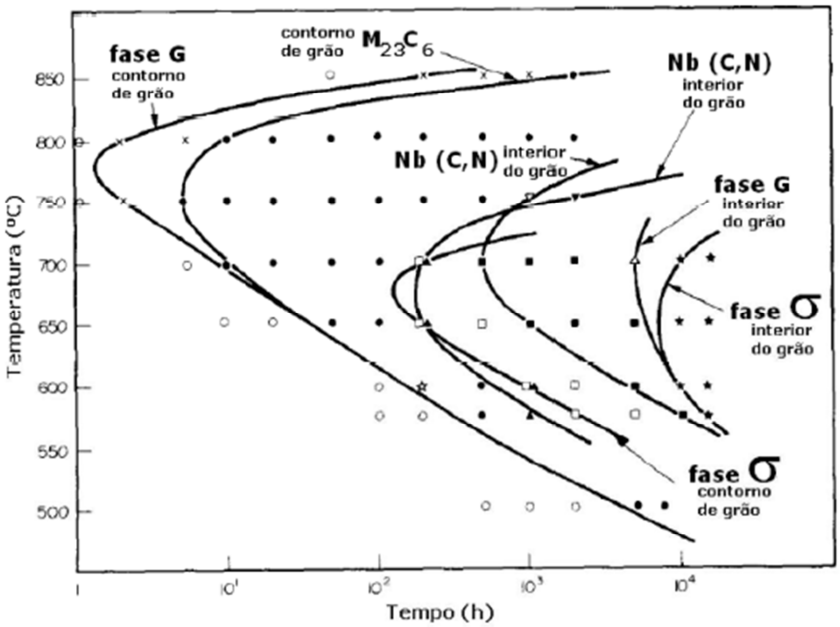


Figura I.15 – Diagrama TTT do aço inoxidável de composição aproximada 20% Cr, 25% Ni e 0.7% Nb (POWELL, 1988)[45]

I.3. Metalurgia da Soldagem

I.3.1. Soldabilidade

A soldabilidade dos aços inoxidáveis pode ser analisada através dos diagramas Schaeffler[1], DeLong[2] e WRC[3]. O estudo destes diagramas permite prever a microestrutura das juntas soldadas através da composição das ligas e contribui para previsão de problemas que eventualmente possam ocorrer durante a soldagem, permitindo conhecer com antecedência a composição química da estrutura de uma solda Fe-Cr-Ni [10,43].

[1] Em 1947, SCHAEFFLER publicou o primeiro diagrama o qual figurou a primeira expressão de cromo e níquel equivalentes e plotou as fronteiras das fases microestruturais austenita-ferrita.
[2] Em 1956, DELONG expandiu a área de transição de austenita-ferrita do diagrama de Schaeffler e estabeleceu a primeira versão de seu diagrama no qual mostrava a influência do nitrogênio na redução do conteúdo da ferrita delta.
[3] Em 1992, KOTECKI com intuito de aprimorar a valiosa ferramenta de Schaeffler apresentou ao “Welding Research Council” os efeitos do cobre e outros elementos de liga para predição do número de ferrita, os quais foram incorporados ao diagrama.

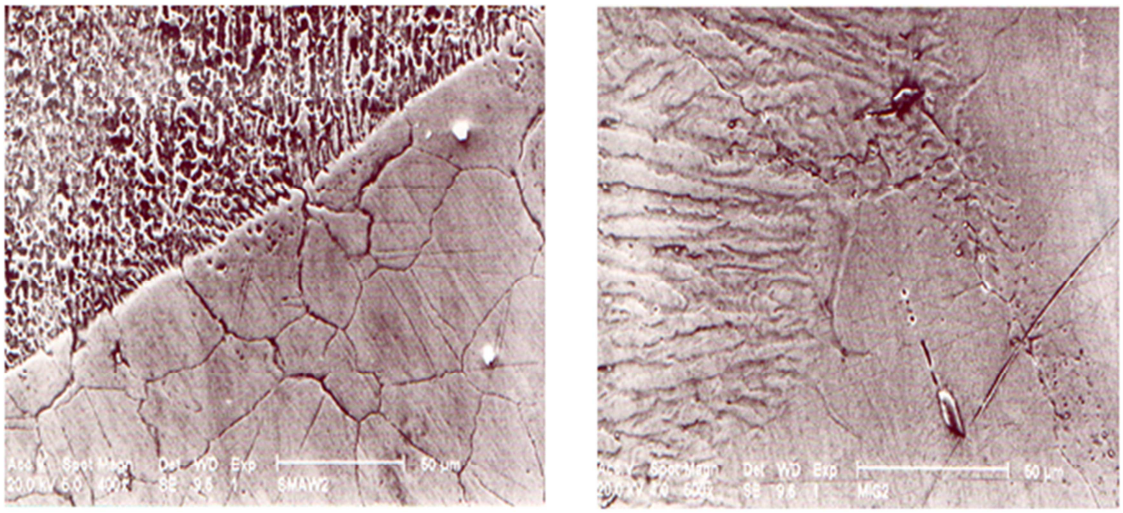
As ligas austeníticas apresentam uma boa soldabilidade e, durante a soldagem, não há transformação martensítica e sua boa tenacidade implica na ausência de fissuração por hidrogênio. A sensibilidade à formação de porosidade é baixa, tornando geralmente fácil se obter soldas adequadas sem pré-aquecimento e que possam ser postas em serviço sem tratamentos térmicos pós-soldagem [10].

Nas ligas superausteníticas, como a liga AISI 904L, a estrutura austenítica estável é produzida pelo elevado teor de níquel e outros elementos gamagêneos. A desvantagem deste tipo de estrutura, durante a soldagem, é que ela é obtida durante a solidificação do cordão de solda por solidificação primária da austenita, o que incrementa a tendência à fissuração a quente em contraste com os metais de solda que contém ferrita delta em quantidades ajustadas. Esse fenômeno, associado à segregação de elementos que promovem a formação de constituintes de baixo ponto de fusão, é acentuado pelo maior coeficiente de dilatação da rede cristalina austenítica, produzindo esforços de contração térmica, o que facilita a fissuração a quente na forma de trincas de solidificação no metal de solda [50].

Precauções desde a fase de projeto do componente e da união soldada devem ser tomadas, no sentido de reduzir a rigidez, evitar a superposição de cordões de solda e mudanças de espessura, as quais são potencialmente regiões de elevadas tensões. Entre as recomendações para minimizar ou eliminar a incidência das trincas de solidificação no metal de solda é a utilização de materiais de adição que permitam a formação de ferrita delta (2 a 3%), o que levaria a uma redução da concentração de segregação [29,50].

Nestas ligas pode haver também a formação de trincas de liquação atribuídas ao crescimento de grãos na zona termicamente afetada (ZTA), aos esforços de contração térmica que produz deformação na região de maior crescimento de grão austenítico e ao elevado teor de molibdênio, que favorece a segregação ao longo da área reduzida dos contornos de grãos e com isso a formação de fases de baixo ponto de fusão, principalmente na região não misturada ou parcialmente fundida levando a formação de filmes líquidos locais [10,29,50].

Realizar a soldagem com baixo aporte térmico, para evitar o crescimento de grão na ZTA, controlar a temperatura de interpasses de materiais de grande espessura e pré-aquecer o substrato contribuem por sua vez para evitar as trincas de liquação na ZTA [50]. A Figura I.16 mostra trincas de liquação em diferentes processos de soldagem.



(a) soldagem com ER (b) soldagem com MIG

Figura I.16 - Microestrutura mostrando a formação das microtrincas de liquação na ZTA, (a) soldagem com eletrodo revestido e (b) soldagem com MIG [29,50]

I.3.2. Diluição em Materiais Dissimilares

Juntas de materiais dissimilares são sempre encontradas na prática. Esta montagem heterogênea pode ser agrupada em pelo menos três categorias [10,13]:

a) Solda realizada em dois aços ou ligas diferentes entre si, com grande diferença de composição química, onde o resultado da solda é diferente de pelo menos um dos metais base;
b) Recobrimento ou revestimento de uma liga comum usando aço inoxidável, a fim de proteger a superfície contra a corrosão e;
c) Solda de metais similares no qual é vantajoso usar um metal de adição de natureza diferente.

O emprego de aços inoxidáveis austeníticos como metal de adição para soldagem de aços de baixa liga originou-se no Instituto de Soldagem (Paris) no idos de 1938. A ideia inicial era “amanteigar” o chanfro para soldagem com o metal de adição para aquecer a peça de trabalho e obter uma ZTA martensítica e então fazer a união com o mesmo metal de adição. Tendo que a espessura da camada “amanteigada” era suficiente, isto permitia que a soldagem final fosse realizada sem pré-aquecimento ou pós-tratamento térmico [11,13].

Como a experiência mostrava que o uso de eletrodos austeníticos permitia uma ZTA sem trincas, esta ideia tem sido desenvolvida, e estes aços são agora soldados como metal de adição austenítico sem prévio “amanteigamento”, sem pré-aquecimento e sem pós-tratamento térmico, acomodando tensões de encolhimento, sem falhas, basicamente por duas razões [13]:

a) O hidrogênio permanece em solução no metal de solda e não difunde em direção ao metal base;
b) A alta plasticidade do metal de solda a elevadas temperaturas permite o relaxamento de tensões na ZTA, particularmente quando esta zona é transformada em martensita.

Pelo menos dois tipos de problemas ocorrem nas soldas heterogêneas com metal de adição austenítico [11]:

a) A estrutura do metal de solda pode ter sua estrutura totalmente ou parcialmente modificada como resultado da mistura do metal de adição e do metal base durante a soldagem. Este fenômeno é conhecido como diluição;
b) A fusão de constituintes provocando uma descontinuidade na composição química e propriedades físicas as quais podem afetar as propriedades requeridas para o serviço.

DOODY [51] reportou os efeitos prejudiciais das zonas parcialmente diluídas (ZPD), por ele chamadas de “zonas de diluição intermediária” das juntas dissimilares soldadas, principalmente quanto a resistência à corrosão sobtensão em meio ácido. Classificou as morfologias das ZPDs como sendo “praias” (faixas estreitas ao longo da interface da linha de fusão), “baías” (áreas parcialmente circundadas pelo metal de base) ou “ilhas” (regiões inteiramente envolvidas pelo metal de solda) [51].

O principal problema metalúrgico encontrado em soldas de metais dissimilares é a formação, ao longo da interface da linha de fusão, de regiões que podem atingir durezas superiores a 400 HV, o que indicam estarem constituídas de martensita e, portanto, serem frágeis [51].

Estas regiões possuem composições químicas intermediárias entre a do metal de solda e a do metal base, as quais não podem ser previstas através de cálculos usuais de diluição. Uma das preocupações durante a soldagem de aço inoxidável austenítico em aços carbonos, corresponde ao nível de diluição resultante das condições de processo de soldagem. Quanto menor a diluição, menor a probabilidade de formação de microestruturas frágeis e susceptíveis à corrosão. Estas zonas podem apresentar dezenas de mícrons de largura e diversas morfologias. A manipulação do arco elétrico e as variações na turbulência da poça de fusão têm uma influência significativa na formação destas ZPD [52].

Segundo CASTRO e CADENET [11], a diluição geral tem pouca significância metalúrgica, já que o metal da solda não tem tempo suficiente para se tornar completamente homogêneo, especialmente quando multipasses de solda são realizados. De fato, a diluição real é maior que a diluição geral na vizinhança da linha de fusão, e menor nas regiões da solda à medida que se afasta do metal base. De qualquer forma, variações na diluição ocorrem quando o metal é transferido por sucessivas operações na aplicação multipasses e é ainda afetada pelo aporte de calor e ciclos térmicos do método de soldagem utilizado. Os revestimentos resistentes à corrosão devem apresentar uma composição química especifica para o meio a que serão submetidos e, portanto dependentes dos parâmetros de soldagem que afetam a diluição e os fenômenos que ocorrem, durante o ciclo térmico e a solidificação da poça de fusão, tais como: microssegregações, precipitação de fases secundárias, volatilização

de elementos de liga na poça de fusão entre outros. Os valores de diluição podem variar de 25 a 50%, podendo ser maior que 70% no método SAW.

Deve-se levar em conta que a indicação obtida pelo diagrama de Schaeffler apesar de não ser de alta precisão, pois não contém o histórico térmico, principalmente de resfriamento, permite uma predição suficientemente confiável da estrutura resultante a partir da diluição nas soldas heterogêneas e, portanto, ajuda grandemente a seleção de material de adição [10,11].

Quatro regiões distintas podem ser identificadas na solda de metais dissimilares, do metal base até o metal de solda afastado da linha de fusão:

a) Metal base não afetado pelo calor;
b) ZTA;
c) Zona fundida afetada pela diluição ou ZPD;
d) Metal de solda composto praticamente pelo metal puro de adição.

A Figura I.17 exemplifica um metal base de aço carbono com composição representada pelo ponto “C” sendo soldado com a liga 304L, e um segundo caso soldado com liga 904L. O diagrama de Schaeffler mostra as estruturas encontradas resultantes da diluição, considerando uma diluição de 25% em ambos os casos:

a) No ponto “A”, que representa a estrutura antecipada do metal de solda com adição da liga 304L, tem-se a previsão de austenita-martensita.
b) No ponto “B”, que representa a estrutura antecipada do metal de solda com adição da liga 904L, tem-se a previsão de austenita pura.

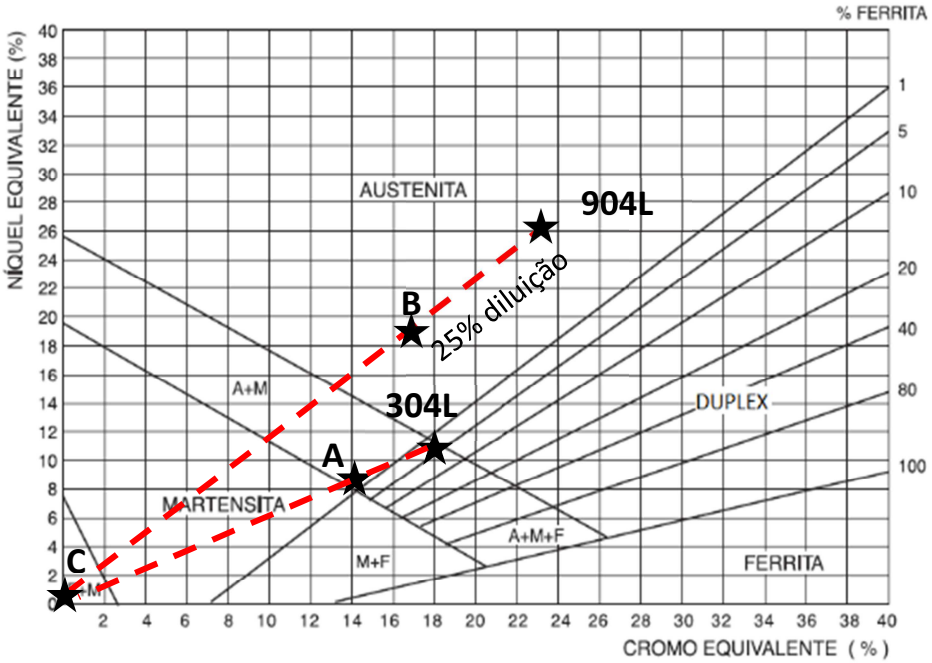


Figura I.17 – Diagrama de Schaeffler (modificado) para solda em aço carbono com as ligas 304L e 904L com 25% de diluição [10]
A-austenita; F-ferrita; M-martensita

I.3.3. Tratamento Térmico de Alívio de Tensões (TTAT)

O estudo da precipitação nos aços superaustenítico é importante, porque as propriedades mecânicas podem ser alteradas devido à presença de diferentes fases. Uma das maneiras de minimizar a precipitação de carbonetos e fases intermetálicas e/ou aumentar as propriedades mecânicas é o uso de tratamentos térmicos [26].

Tratamentos térmicos impróprios podem produzir efeitos nocivos na microestrutura dos aços inoxidáveis com alto teor de cromo e alto teor de molibdênio, com destaque para a precipitação de carbonetos, precipitação de fase Sigma (σ) e outras fases intermetálicas que são consideradas negativas para as propriedades mecânicas e que por sua vez aumentam a suscetibilidade à corrosão, particularmente à corrosão intergranular [26].

Adicionalmente à perda de ductilidade e tenacidade, a fase Sigma (σ) pode ter um efeito negativo na resistência a altas temperaturas dos aços inoxidáveis. Assim como a presença de carbonetos e nitretos, a presença de fases intermetálicas pode ser evitada pelo recozimento da liga e resfriamento rápido evitando as zonas de transformação [35].

Os tratamentos térmicos feitos nos aços inoxidáveis têm o objetivo de deixá-los na melhor condição para aplicação. Tanto no tratamento de solubilização como no de alívio de tensões é grande o cuidado que se deve ter para manter os elementos de liga em solução sólida na matriz austenítica [46].

A solubilização consiste em submeter a liga a temperaturas até o ponto em que os solutos entrem em solução sólida na matriz, manter neste patamar de forma a se obter uma estrutura homogênea e livre de precipitados e resfriar rapidamente evitando a formação de precipitados indesejados. O tempo de solubilização é importante, pois caso não seja suficiente, não ocorrerá uma solubilização de todos os elementos [46].

A fim de preservar a resistência do material, que pode ser afetada inclusive por tensões residuais, o alívio de tensões deve ser conduzido a uma temperatura abaixo da faixa sujeita a precipitação de fases intermetálicas (600 a 700 ºC), onde há uma redução da dureza que pode ser atribuída ao relaxamento de tensão e a recristalização.

A escolha do tratamento térmico e de alívio de tensões deve levar em consideração o material específico usado, procedimentos de fabricação e condições de projeto durante a operação do equipamento. Particularmente para o procedimento de soldagem de revestimento, o tratamento térmico para alívio de tensões deve ser considerado principalmente em função da estrutura da ZTA [27].

O alívio de tensões nos aços austeníticos se faz necessário quando o material estiver sujeito à corrosão sobtensão ou em ambientes com condições severas de corrosão intergranular ou sujeitos a instabilidade dimensional em serviço [13,26]. O tratamento de alívio de tensões entre 540 e 650 °C após soldagem do aço austenítico reduz, aproximadamente, de

30 a 40% as tensões residuais. Uma hora a 870 ºC, tipicamente, alivia aproximadamente 85% de tensões residuais [13].

Os tratamentos térmicos após a soldagem podem resultar em alguma descarbonetação na ZTA, dando uma suavizada na zona adjacente a linha de fusão, onde o valor de dureza de parte da zona fundida cai em função da precipitação de carbonetos oriundos do carbono enriquecido da martensita. Entretanto, em áreas longe da linha de fusão indo para o metal base, a dureza tende a aumentar [46].

Capítulo II - Procedimento Experimental

II.1. Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais para execução dos experimentos:

II.1.1. Material de Base

Como material base foram utilizadas chapas de aço carbono ASTM A 516 grau 70 com as seguintes dimensões 400 mm x 400 mm x 50 mm e 230 mm x 200 mm x 12,5 mm (comprimento x largura x espessura) para os revestimentos realizados com os processos de soldagem Electroslag Welding (ESW) e Gas Metal Arc Welding (GMAW) respectivamente, cuja composição química e propriedades mecânicas típicas são mostradas nas Tabelas II.1 e II.2.

Tabela II.1 – Composição Química do Material Base Utilizado

Elemento (% peso)	C	Mn	P	S	Si
Aço[1]	0,24	1,12	0,016	0,01	0,24
Requisito ASTM A 516 [53]	0,28	0,79-1,30	0,035	0,035	0,13-0,45

Nota 1: Composição conforme certificado de análise química

Tabela II.2 – Propriedades Mecânicas do Material Base Utilizado

LE (MPa)	LR (MPa)	Al (%)	Ecv à 20 ºC (J)
260	485-620	21	20

II.1.2. Materiais de Adição

Como consumíveis de soldagem foram utilizados os seguintes materiais para os revestimentos com a liga correspondente ao aço inoxidável superaustenítico AISI 904L:

a) Para soldagem pelo processo GMAW:

- Arame sólido de diâmetro 1,2 mm classificados de acordo com a norma AWS 5.28 CN 20/25 M - IG (Si) [54] e aplicação com gás de proteção (98% Ar + 2% CO_2) na vazão de 15 a 20 l/min.

b) Para soldagem pelo processo ESW:

- Fita com dimensões 60 mm (largura) x 0,50 mm (espessura) classificadas de acordo com a norma AWS 20.25.5 LCu (ASME II C SFA 5.9:EQ 385) [54] e fluxo RECORD EST 904 Mo 1 (ASME II C (E) SFA FB 2 CrNiMoCu) [54].

A Tabela II.3 mostra a composição química dos consumíveis, conforme informação dos fabricantes [54].

Tabela II.3 – Composição Química do Metal de Adição Utilizado [54]

Elemento (% peso) Processo	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N
GMAW	0,02	0,7	4,7	20,0	25,4	6,2	1,5	0,12
ESW	0,01	0,3	1,6	19,9	24,3	4,3	1,5	0,05

II.2. Procedimentos de Soldagem

II.2.1. Processos GMAW e ESW

Na soldagem ao arco elétrico com gás de proteção (GMAW – Gas Metal Arc Welding), também conhecida como soldagem MIG/MAG (MIG – Metal Inert Gas e MAG – Metal Active Gas), um arco elétrico é estabelecido entre a peça e um consumível na forma de arame. O arco funde continuamente o arame à medida que este é alimentado à poça de fusão. O metal de solda é protegido da atmosfera pelo fluxo de um gás (ou mistura de gases) inerte ou ativo. O processo de soldagem funciona com corrente contínua (CC), normalmente com o arame no pólo positivo. Essa configuração é conhecida como polaridade reversa. A polaridade direta é raramente utilizada por causa da transferência deficiente do metal fundido do arame de solda para a peça.

O processo de soldagem eletroescória (ESW – Electroslag Welding) consiste da fusão do consumível, que pode ser arame sólido, vazado ou fita, e da superfície do metal de base que é promovida pelo calor proveniente de uma escória mantida a altas temperaturas e que sobrenada e protege a poça de fusão da contaminação atmosférica. O processo é iniciado pela abertura de um arco elétrico entre o consumível e as partes a serem unidas e, em seguida o fluxo é adicionado até que se funde, formando uma camada de escória, cuja função é de formar uma resistência elétrica e proteger a poça de fusão da contaminação atmosférica. Quando a poça de escória fundida atinge um tamanho suficiente para extinguir o arco, a corrente elétrica passa do consumível para a escória condutora fundida, mantida por sua resistência à passagem de corrente elétrica, gerando por efeito Joule o calor necessário para a fusão do consumível e das partes a serem unidas.

II.2.2. Parâmetros de Soldagem

Para a soldagem dos revestimentos, foi utilizado um conjunto formado por duas fontes de soldagem Power Wave AC/DC 1000 SD, fabricante Lincoln Electric, 1000A cada uma, modelo MAXas 10, com kit original de paralelismo, com cabeçote Soudokay refrigerado.

Os procedimentos de soldagem utilizados sobre as chapas de aço carbono ASTM A 516 grau 70 produziram os revestimentos, através da deposição de cordões de solda dispostos lado a lado, conforme apresentado esquematicamente na Figura II.1. No caso do processo GMAW a transferência do material se deu por arco pulsado para reduzir a penetração, minimizando a diluição, e o depósito realizado através de múltiplos passes formando três camadas, utilizando gás de proteção (98% Ar + 2% CO_2). No caso do ESW o revestimento foi produzido em uma única camada por passes dispostos lado a lado em um total de três passes. Em ambos os casos a soldagem foi realizada na posição plana.

A Tabela II.4 mostra os parâmetros de soldagem utilizados.

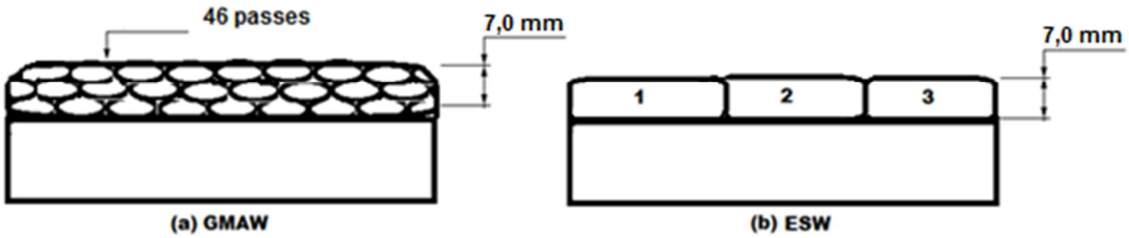


Figura II.1 – Desenho esquemático da deposição de solda – corte transversal (a) GMAW – Multipasses dispostos em três camadas e (b) ESW – Passes lateralmente dispostos formando uma única camada de deposição

Tabela II. 4 – Parâmetros de Soldagem Utilizados.

Processo	Passe	Camada	Corrente (A)	Tensão (Volts)	Aporte térmico médio (kJ/mm)
GMAW	1-17	1	170	28-30	0,73
	18-33	2	215	28-30	0,96
	34-46	3	215	28-30	0,96
ESW	1-3	1	1150-1250	24-26	11,7

II.3. Tratamento Térmico Pós-Soldagem (TTPS)

Após a soldagem foram realizados tratamentos térmicos de acordo com os parâmetros mostrados na Tabela II.5, com o objetivo de verificar o efeito destes tratamentos nas propriedades dos revestimentos, em comparação com o estado como soldado.

Para execução dos tratamentos térmicos, foi utilizado um forno de mufla com controle de temperatura através de termopar devidamente calibrado.

Tabela II.5 – Parâmetros do Tratamento Térmico

Processo	Identificação	Condição
GMAW	C	Como soldado
	C1	620 ºC-10hs
	C2	885 ºC-10hs
ESW	G	Como soldado
	G1	620 ºC-10hs
	G2	885 ºC-10hs

II.4. Ensaios de Microdureza

Foram realizados ensaios de microdureza Vickers à temperatura ambiente, com aplicação de carga de 500 gf, sendo realizadas varreduras de microdureza perpendicular e paralela à linha de fusão (LF) com intervalos de 0,25mm, abrangendo o metal base (MB), zona termicamente afetada (ZTA), zona parcialmente diluída (ZPD) e metal de solda (MS), conforme mostrado esquematicamente na Figura II.2.

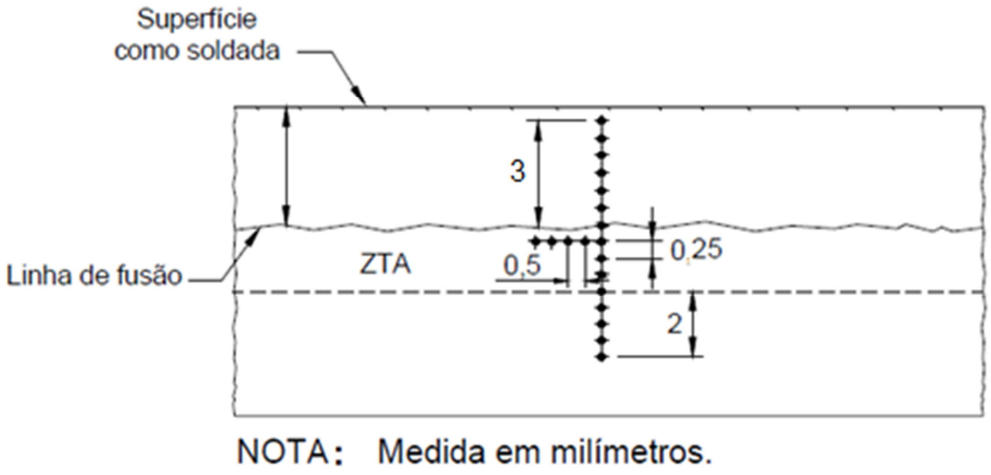


Figura II.2 – Desenho esquemático das medições de microdureza (a) ao longo da seção transversal das amostras abrangendo MB, LF e MS a uma distância de 0,25mm entre endentações e (b) ao longo da ZTA

O equipamento utilizado foi um durômetro da marca Wilson Instruments, modelo 422MVD, utilizando um penetrador Vickers e pirâmide de diamante de 136º.

II.5. Ensaios Metalográficos

Foi realizada análise metalográfica dos revestimentos em amostras retiradas transversalmente ao cordão de solda, consistindo de macrografia, microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), tanto na condição de como soldado quanto após os tratamentos térmicos realizados.

O preparo das amostras consistiu do procedimento convencional de lixamento com lixas de granulometria de 100, 220, 320, 400 e 600 e posterior polimento com pasta de diamante com granulometria de 6, 3 e 1 μm.

Os revestimentos foram analisados nas seguintes condições:

a) Sem ataque químico;
b) Após ataque químico com nital 2% para evidenciação da microestrutura do MB e;
c) Após ataque eletrolítico com óxido crômico para evidenciação da microestrutura e fases secundárias do MS.

Com auxílio do MEV, foram ainda realizadas análises por EDS (Energy Dispersive Spectrometry) para verificação de diferenças de composição química local, semi-quantitativa, em fases presentes no MS.

Realizou-se ainda, com técnica de EBSD (Electron Backscatter Diffraction), análise para evidenciação de presença de ZPD e microestruturas formadas. Os mapas de EBSD foram coletados com o MEV operando a 20kV e com as amostras posicionadas a 70º. Os parâmetros usados para indexação foram: steps variando de 0,3 a 4μm de avanço com 1 a 4 quadros em média. A técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em um MEV oferece a possibilidade de mapear a orientação cristalográfica e a microestrutura de grãos individuais de um agregado policristalino. Isto é possível a partir de métodos computacionais suficientemente ágeis para interpretar milhares de padrões gerados em um mapeamento de alta resolução. No MEV, quando o feixe de elétrons interage com o volume da amostra atingido por esse feixe, forma-se um volume de interação denominado de “pêra de ionização”. Nesse volume, uma fração significativa dos elétrons não perde energia, mas apenas muda de direção dentro da amostra (sofrem espalhamento elástico). Quando a superfície da amostra se encontra fortemente inclinada, a probabilidade desses elétrons conseguirem escapar da amostra é bastante grande e pode-se descrever sua trajetória como se fossem emitidos por uma fonte pontual, situada dentro da “pêra de ionização”, próxima à superfície. Esse feixe divergente de elétrons, ao percorrer as dezenas de nanômetros até a superfície, espalha-se coerentemente nos planos cristalinos por causa de sua natureza ondulatória, e sofre o fenômeno de interferência que denominamos de difração.

Para a realização das micrografias foram utilizados um microscópico ótico da marca Olympus BX60M e um microscópico eletrônico de varredura marca CamScan 3200 LV.

II.6. Análise Química

As análises químicas foram realizadas com amostras sólidas revestidas com a liga em estudo, no espectrômetro de emissão ótica, marca ARL 3460 Metals Analyzer, com objetivo de determinar os teores dos principais elementos de liga presentes nos revestimentos depositados.

As análises químicas foram realizadas nas cotas de aproximadamente zero; 1,0 mm; 2,0 mm; 3,0 mm; 5,0 mm e 7,0 mm a partir da LF, na superfície de topo usinada para cada cota do MS das amostras como soldadas, para ambos os processos de soldagem, a fim de verificar o teor dos elementos de liga e avaliar a composição do revestimento.

II.7. Avaliações Complementares

Finalmente, realizou-se previsão das fases presentes no metal depositado na posição relativa a 3,0mm da LF, através do software THERMO-CALC™ com base de dados TCFE6 para comparação com os dados experimentais obtidos.

Neste trabalho foram analisadas, através das técnicas descritas nos itens anteriores, regiões específicas do metal de base, regiões dos revestimentos em estudo e as zonas de interface entre a camada depositada e o substrato, as fases e precipitados presentes, bem como o efeito da diluição na composição química dos revestimentos.

Capítulo III – Resultados e Discussão

III.1. Introdução

Este capítulo apresenta os resultados e as análises das propriedades mecânicas e microestruturais dos revestimentos realizados pelos processos de soldagem GMAW e ESW, utilizando liga AISI 904L como material de revestimento e o aço carbono ASTM A 516 grau 70 como substrato e em consonância com critérios de soldagem do código ASME X [55].

A partir dos resultados obtidos, através de avaliação das propriedades mecânicas e avaliação microestrutural, foi realizada uma análise comparativa das propriedades do revestimento nas condições de como soldada e após tratamentos térmicos.

III.2. Ensaios de Microdureza

Os ensaios de microdureza mostram, através das Figuras III.1 e III.2, os valores e perfis de microdureza para os diferentes processos de soldagem medidos para cada revestimento em estudo, desde o MB (metal base) passando pela zona de interface ou de transição até o MS (metal de solda).

De acordo com a Figura III.1, a amostra C na condição de como soldada, apresentou valores de microdureza superiores aos das amostras tratadas termicamente C1 e C2 na região do MB, mostrando coerência com o efeito de revenimento após TTPS, enquanto que na zona de interface em direção à superfície do revestimento destas mesmas amostras, verificou-se um comportamento distinto, o que pode ser atribuído a dois mecanismos a saber:

a) Na amostra C1 houve alívio de tensões no MB sem alterações importantes, condição coerente com o nível de temperatura do TTPS de 620 ºC, mantendo praticamente o mesmo perfil de microdureza no MS, quando comparada com a amostra como soldada C, o que sugere não ter havido precipitações importantes;
b) Na amostra C2, o nível de temperatura e tempo de exposição foi suficiente para desenvolver fases secundárias frágeis dispersas, ocasionando o aumento da microdureza no material de revestimento a partir de 1,5 mm da LF. O perfil de microdureza sugere a formação de fases intermetálicas, pois a dureza aumenta a partir de certa distância da LF, afastando a possibilidade de formação de carbonetos por difusão do carbono do MB.

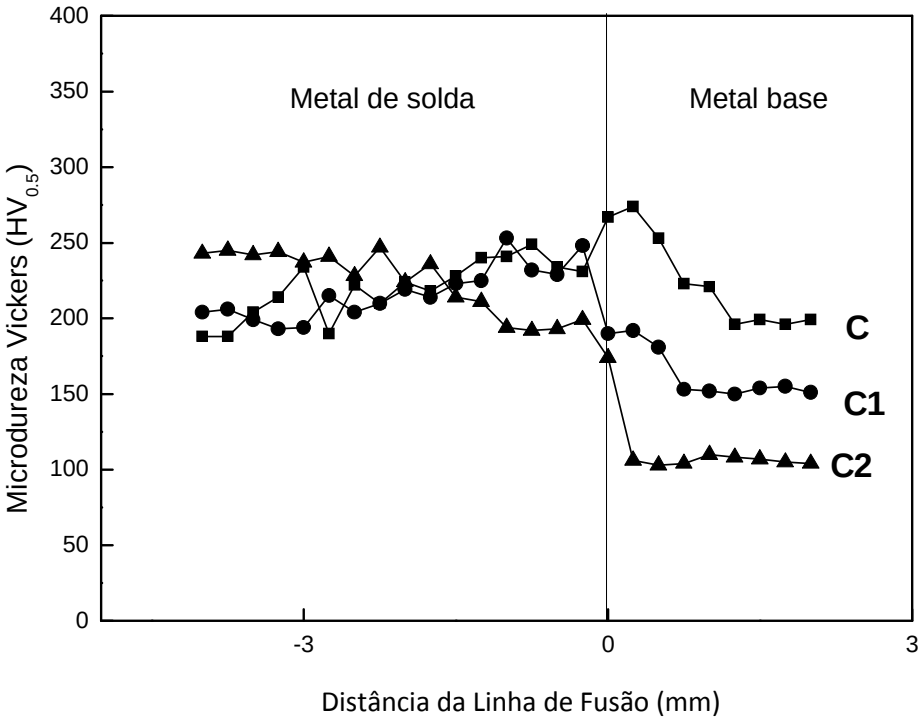


Figura III.1 – Perfil de microdureza do processo GMAW: (a) amostra C – “como soldada”, (b) amostra C1 - TTPS a 620 ºC e (c) amostra C2 - TTPS a 885 ºC

De acordo com a Figura III.2 para o processo ESW, a amostra na condição de como soldada G, apresentou valores maiores de microdureza comparados aos das amostras tratadas termicamente G1 e G2 na região do MB, mostrando coerência com o efeito de revenimento após TTPS, igualmente ao apresentado para amostras do processo de soldagem GMAW, enquanto que na zona de interface em direção à superfície do revestimento destas mesmas amostras, verificou-se um comportamento distinto, o que também pode ser atribuído aos dois mecanismos citados anteriormente para as amostras C1 e C2, a saber:

a) Na amostra G1 houve alívio de tensões no MB sem a formação de fases secundárias importantes no MS, condição coerente com o nível de temperatura do TTPS de 620 ºC, o que justifica a manutenção dos valores de microdureza do MS, quando comparada com a amostra “como soldada” G;
b) Na amostra G2 o nível de temperatura e tempo de exposição foi suficiente para desenvolver fases secundárias frágeis dispersas no MS, ocasionando o aumento da microdureza no material de revestimento a partir da LF.

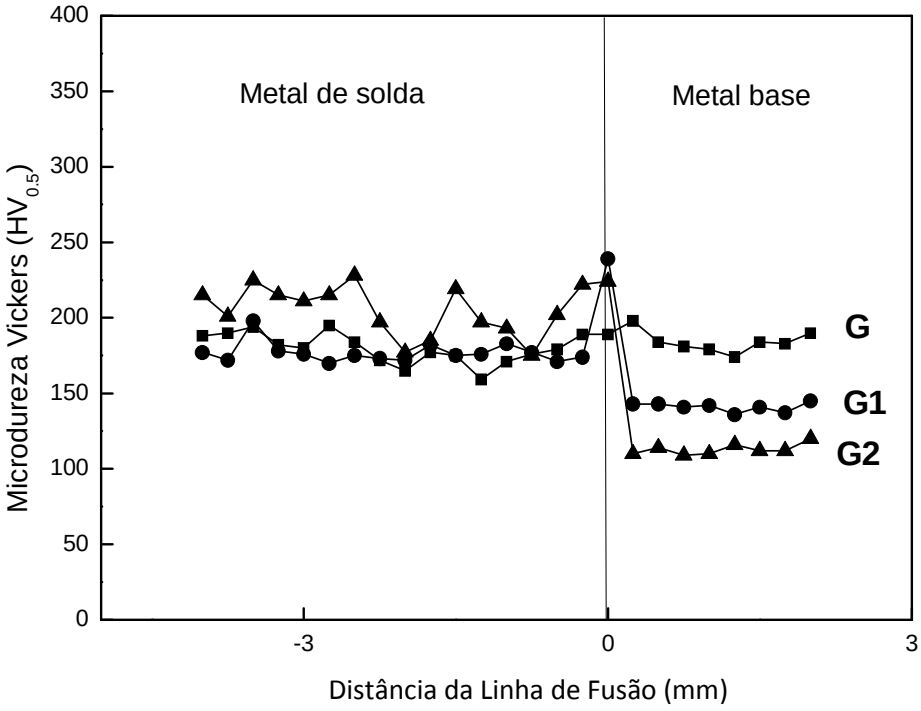


Figura III.2 – Perfil de dureza do processo ESW: (a) amostra G – "como soldada", (b) amostra G1 - TTPS a 620 ºC e (c) amostra G2 - TTPS a 885 ºC

O comportamento em ambos os processos de soldagem apresentam tendência similar no que diz respeito à microdurezas medidas ao longo do perfil da solda de revestimento. No processo GMAW os valores de microdureza são maiores no MB e MS, tanto na amostra como soldada como nas amostras com tratamento térmico, quando comparadas com as amostras do processo ESW, o que presumivelmente está relacionado com as taxas de resfriamento diferentes dos processos de soldagem. Adicionalmente, o aumento de dureza observado no MS em decorrência dos tratamentos térmicos pode ser associado com a precipitação de fases secundárias segundo estudos de LEE et al. [25].

Na região da LF verificaram-se maiores valores de microdureza que a região do MS, para as amostras como soldadas de ambos os processos de soldagem. Isto possivelmente está relacionado com a presença de precipitados provocados pela migração de carbono do MB para a região de interface e/ou, no caso de soldagem de materiais dissimilares onde o MB é aço carbono, devido à formação de regiões com estrutura martensítica [51].

No MB para o processo GMAW houve uma redução da dureza na ordem de 30% para a amostra C1 tratada a 620 ºC e 65% para amostra C2 tratada a 885 ºC. No processo ESW houve uma redução da dureza na ordem de 25% para a amostra G1 tratada a 620 ºC e 40% para amostra G2 tratada a 885 ºC, todas em relação à amostra como soldada. Constata-se

então que no MB das amostras tratadas termicamente de ambos os processos, GMAW e ESW, há uma redução dos valores de microdureza, possivelmente atribuída ao alívio de tensões, que possibilita o escorregamento de discordâncias e principalmente devido ao revenimento da microestrutura com a consequente redução dos valores de dureza do aço carbono (MB).

No MS das amostras tratadas termicamente, pode-se observar que não houve alteração significativa dos valores de microdureza para as amostras C1 e G1 tratadas a 620 ºC, quando comparadas às amostras C e G respectivamente. No entanto, para as amostras C2 e G2 os comportamentos foram distintos, a saber: a amostra C2 apresentou um valor reduzido de dureza da ordem de 20% para o MS em relação à amostra C até a distância de 1,5 mm a partir da LF, seguida de um aumento de dureza para um nível superior ao das amostras C e C1, comportamento que pode ser atribuído ao aparecimento de fases secundárias. Para as amostras G2 houve aumento em média de 15% na dureza ao longo de toda a espessura do revestimento (MS) em relação às amostras G e G1, também em decorrência do surgimento de fases secundárias.

Constata-se então, neste trabalho, que para o tratamento a 620 ºC não há alteração significativa da microestrutura, apenas a redução da dureza do MB em decorrência do alívio de tensões e de possível revenimento, enquanto que para o tratamento a 885 ºC ocorre um comportamento distinto, onde o aumento da dureza do MS pode ser observado. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento de concentração de precipitados na matriz conforme estudos de ANBURAJ et al. [26], onde amostras de aço inoxidável superaustenítico experimentaram um aumento na dureza quando submetidas ao tratamento de envelhecimento a temperaturas entre 600 a 900 ºC por 10 horas. Estudos de BORGES e MEI [45] relatam que o envelhecimento a temperatura de 900 ºC aumenta gradativamente a dureza nos aços inoxidáveis superausteníticos (22%Cr, 25%Ni), à medida que aumenta o tempo de exposição.

Medições de microdureza em regiões específicas, onde se observou a presença de ZPD, foram feitas e constatado que valores da ordem de 360 a 380 HV foram encontrados para amostra como soldada pelo processo GMAW, o que sugere a formação de martensita. Não existe, contudo, evidência de trincas ou descolamento nestas regiões. Estas constatações estão respaldadas pelas metalografias realizadas.

A martensita presente na ZPD (Figura III.3) apresenta características de menor valor de dureza, inferior a 400 HV, quando comparada com outros processos de soldagem do AISI 904L, que apresentam maiores valores de dureza conforme MADALENA et al. [56], sugerindo, neste trabalho, a presença de martensita revenida, possivelmente ocasionada pelo efeito de múltiplos passes no caso do processo GMAW. A dureza observada em torno das ZPD está associada aos gradientes de composição química existente ao longo da interface revestimento/substrato e às segregações de solutos, durante a solidificação conforme estudos de KOU e YANG [57].

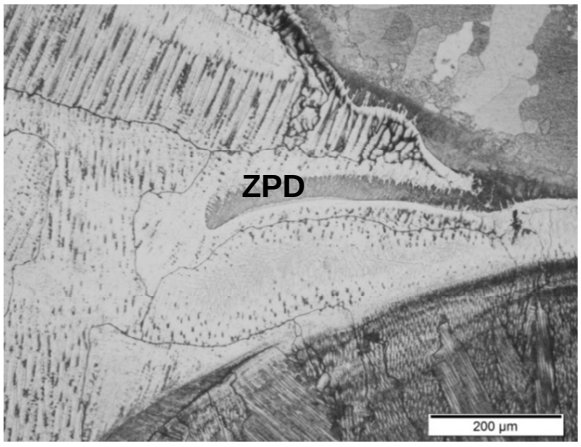


Figura III.3 – Estrutura com formação de ZPD no processo GMAW

Nas amostras obtidas pelo processo ESW não foram observadas evidências de formação de ZPD, possivelmente devido à baixa taxa de diluição neste processo de soldagem.

III.3. Ensaios Metalográficos

III.3.1. Penetração e Diluição

Segundo FORTES [58], a penetração de solda é a distância que a LF se estende abaixo da superfície do material soldado. A penetração da solda é diretamente proporcional à corrente de soldagem, se ocorrer um aumento ou uma diminuição na corrente, consequentemente aumentará ou diminuirá a penetração da solda.

Nas amostras deste trabalho não foi identificada qualquer porosidade, falta de fusão, falta de penetração, mordeduras ou trincas. As características de integridade visual das soldas podem ser observadas nas Figuras III.4 e III.5. A penetração pode ser observada a partir das macrografias, pela avaliação da região de metal fundido no substrato abaixo da LF sobre a área total do material fundido, e constatada uma região de maior penetração no processo GMAW.

A penetração nos dois processos de soldagem é influenciada por dois efeitos distintos e a combinação de ambos, a saber: o efeito da energia imposta e o efeito do volume da poça de fusão. Assim para velocidades menores, o efeito do volume da poça prevalece, ou seja, há uma maior quantidade de material interposto entre o arco e o MB tornando mais difícil a transferência de calor e com isso uma menor penetração que resulta numa menor diluição. Já com velocidades maiores o efeito que prevalece é o da energia imposta, ou seja, esta condição de soldagem encontra-se numa faixa que implica em um menor aporte térmico por unidade de comprimento imposto à peça o que resulta em uma menor penetração e consequentemente uma menor diluição. E por fim uma condição intermediária, onde há uma interação entre os dois efeitos, ou seja, a velocidade não é baixa o suficiente para produzir uma sobreposição de poças, capaz de evitar a ação direta da força do arco sobre o MB, e esta velocidade não é alta

o suficiente para reduzir consideravelmente o aporte térmico imposto ao MB, resultando assim na máxima penetração e por consequência na maior diluição obtida. Esta condição associada à diferença de estrutura cristalina entre MB (CCC) e MS (CFC) na solda de materiais dissimilares ferríticos/austeníticos, movimentos difusionais dos elementos de liga a partir do MS para uma camada estagnada do MB, fundida, mas não misturada, adjacente a LF, e movimentos hidrodinâmicos da poça de fusão favorecem o aparecimento de ZPD [59].

Portanto, pode-se depreender que os parâmetros de soldagem escolhidos levaram, no processo GMAW, ao comportamento de interação entre os dois efeitos descritos acima, o que explica uma penetração maior, conforme observado na Figura III.4 e ao surgimento de ZPD conforme observado na Figura III.3.

Em contrapartida, o processo ESW, de maior produtividade, onde o aporte térmico é em grande parte consumido para fundição do metal de adição, apresenta um longo ciclo térmico com baixíssima taxa de resfriamento. Como consequência, a taxa de solidificação do MS fundido é muito baixa, resultando em um período prolongado de calor absorvido pelo MB, criando uma ampla faixa de ZTA, embora uma reduzida penetração. A comparação entre as duas dimensões de largura das ZTA (GMAW e ESW) pode ser feita nas macrografias apresentadas nas Figuras III.4 e III.5.

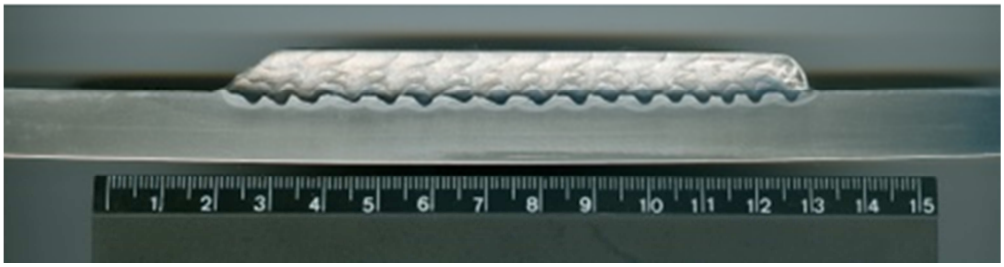


Figura III.4 – Macrografia da amostra do processo GMAW

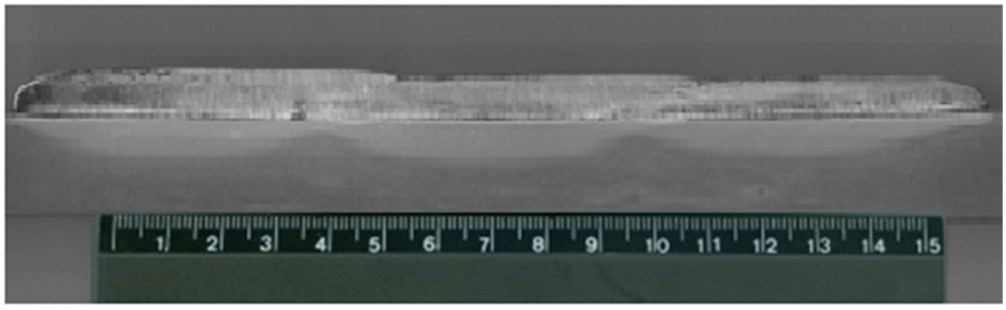


Figura III.5 – Macrografia da amostra do processo ESW

Este comportamento devido ao aporte térmico e taxas de resfriamento distintas para os processos de soldagem é ratificado pelos valores de microdureza média obtida para o MS nas amostras como soldadas, C e G, sendo 229,7 ± 11,7 $HV_{(0,5)}$ para o GMAW e 174,7 ± 8,7 $HV_{(0,5)}$

para o ESW, ou seja, para amostra G com o ciclo de resfriamento longo houve uma redução no valor de dureza do MS.

Uma das preocupações durante a soldagem de aço inoxidável em aço carbono corresponde ao nível de diluição resultante das condições do processo de soldagem. Quanto menor a diluição, menor a probabilidade de formação de microestruturas frágeis e susceptíveis à corrosão. Além disso, devido à grande diferença de composição química entre o aço inoxidável e o aço carbono para diferentes condições de soldagem, zonas parcialmente diluídas (ZPD) podem se formar ao longo da LF. Estas zonas podem apresentar dezenas de mícrons de largura, diversas morfologias (praia, península e ilhas) e composição química intermediária entre o substrato e o MS [51].

Assim, além dos aspectos metalúrgicos relacionados à penetração e à diluição, a composição química do MS também é um importante fator a ser considerado na avaliação de diluição dos elementos de liga ao longo do perfil a partir da LF até a superfície do revestimento, para garantir uma adequada resistência à corrosão. As Tabelas III.1 e III.2 mostram as composições químicas em diferentes distâncias a partir da LF e permite verificar o teor de cromo e carbono que devem seguir os critérios estabelecidos na norma ISO 10423 [60], ou seja, a análise química deve ser realizada no MS a uma distância de 3 mm ou menos, a partir da superfície original do MB e esta composição deve atender aos requisitos de composição química, a saber: Cr - 16% peso (min) e C - 0,08% peso (max) para os aços austeníticos. Conforme mostrado na Figura III.6, o atendimento a estes requisitos é um importante indicativo para avaliação da resistência à corrosão.

Tabela III.1 – Composição Química do Metal de Solda (% em peso) (GMAW)

Distância da LF (mm)	C (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mn (%)	Si (%)	Mo (%)	N (%)	Cu (%)	Co (%)
7,00	0,0433	19,25	25,04	4,48	1,03	5,37	0,1415	1,855	0,0263
5,05	0,0401	19,10	25,05	4,52	1,02	5,66	0,1370	1,889	0,0265
3,05	0,0416	18,95	24,85	4,34	1,02	5,59	0,1414	1,822	0,0257
2,05	0,0764	15,14	19,91	3,67	0,88	4,50	0,0897	1,375	0,0233
1,05	0,0766	15,18	19,78	3,69	0,86	4,30	0,087	1,39	0,0234
0,05	0,0862	13,8	17,87	3,43	0,83	4,11	0,1061	1,089	0,0215

Tabela III.2 – Composição Química do Metal de Solda (% em peso) (ESW)

Distância da LF (mm)	C (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mn (%)	Si (%)	Mo (%)	N (%)	Cu (%)	Co (%)
7,72	0,0213	21,08	28,08	1,15	0,33	6,89	0,0766	1,695	0,164
5,25	0,0195	21,101	27,90	1,18	0,40	6,73	0,0754	1,667	0,173
3,25	0,0214	21,27	27,01	1,17	0,41	6,18	0,0805	1,667	0,173
2,25	0,0231	21,16	26,85	1,18	0,41	6,20	0,0837	1,652	0,174
1,25	0,0227	21,24	26,88	1,16	0,42	6,16	0,0807	1,672	0,1719
0,25	0,1640	0,02	0,02	1,072	0,19	0,00	0	0,008	0,003

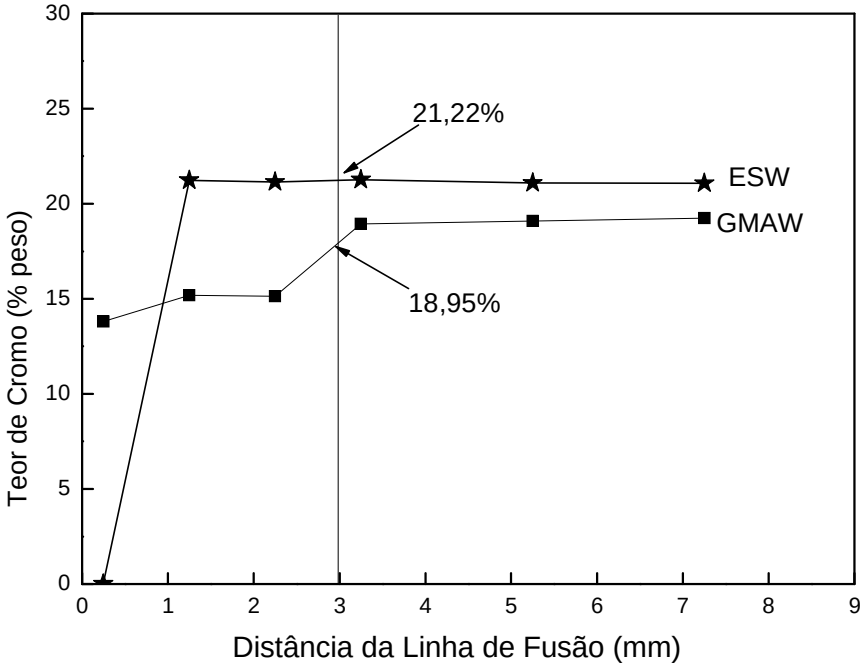


Figura III.6 – Teor de cromo medido a 3 mm de distância da LF indicando o ponto de estabilização da composição química de ambos os processos de soldagem

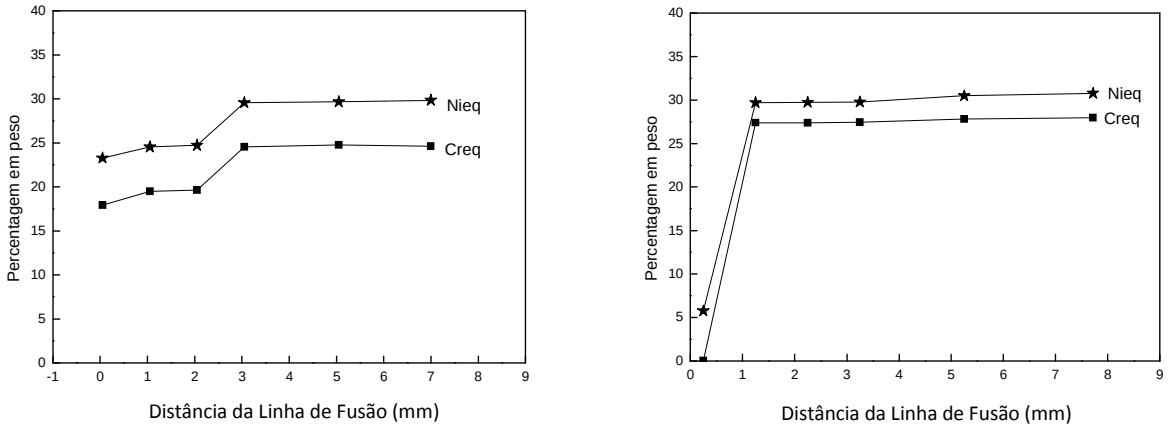
Pode-se observar um comportamento distinto quanto à diluição do cromo nos dois processos de soldagem, no GMAW pode-se verificar que desde a LF, o teor de cromo é superior a 12% (aço inoxidável), mas a estabilização somente ocorre com uma distância de aproximadamente 3 mm a partir da LF. No processo ESW, junto a LF, o teor de cromo é inferior a 12% e a estabilização do teor de cromo ocorre em torno de 1 mm de distância da LF com o percentual mais alto, indicando uma menor diluição pelo processo de soldagem ESW. Isto será melhor detalhado nas análises metalográficas e com o auxilio da técnica de EDS (Energy Dispersive Spectrometry) das zonas de interfaces.

Além da estabilização do cromo no MS, outro indicativo que permite avaliar a homogeneização dos demais elementos de liga no MS é o Cr_{eq} e o Ni_{eq}, conforme mostrado na Figura III.7, cujos perfis estão coerentes entre si, para cada processo de soldagem, e seguem o mesmo padrão de diluição do cromo isoladamente.

Existem diversas equações para o cálculo dos valores de Cr_{eq} e de Ni_{eq} com pequenas variações de coeficientes para o molibdênio, nióbio, carbono, nitrogênio e cobre. Os valores de Cr_{eq} e de Ni_{eq} utilizados nesta avaliação foram baseados na fórmula das equações (III.1) e (III.2), a seguir [32]:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7 \times (\%Nb) \quad \text{.....(III.1)}$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35 \times (\%C) + 20 \times (\%N) + 0,25 \times (\%Cu) \quad \text{.....(III.2)}$$



(a) GMAW (b) ESW

Figura III.7 – Perfil de Cr_{eq} e Ni_{eq} ao longo da espessura do metal de solda de ambos os processos de soldagem, (a) GMAW e (b) ESW

O PREN é um número usado para comparar a resistência à corrosão por pites entre diferentes ligas metálicas e também pode ser usado como um indicativo para avaliação das condições do revestimento. Neste trabalho, para o cálculo do número de PREN a 3 mm da LF, foi usada a equação (I.2) [13,21], citada no capítulo I, e os valores das Tabelas III.1 e III.2, para ambos os processos de soldagem, com os seguintes resultados obtidos:

a) No GMAW o PREN encontrado é igual a 42;
b) No ESW o PREN encontrado é igual a 44.

Pode-se afirmar, de uma maneira geral, que materiais com maior número de PREN têm menor tendência de ocorrência de pites ou requerem maior potencial para iniciar a corrosão por pites [21,22], desde que observadas as condições de solubilidade para evitar segregação e favorecimento da corrosão localizada.

III.3.2. Efeitos da Soldagem e dos Tratamentos Térmicos

III.3.2.1. No processo GMAW

As características metalúrgicas para as diferentes condições, podem ser vistas através das Figuras III.8 e III.9 obtidas por observação em MO e MEV, respectivamente, onde a estrutura austenítica pode ser observada no MS, a estrutura martensítica no MB e a formação de ZPD que é facilmente identificada no processo GMAW ao longo da interface na LF.

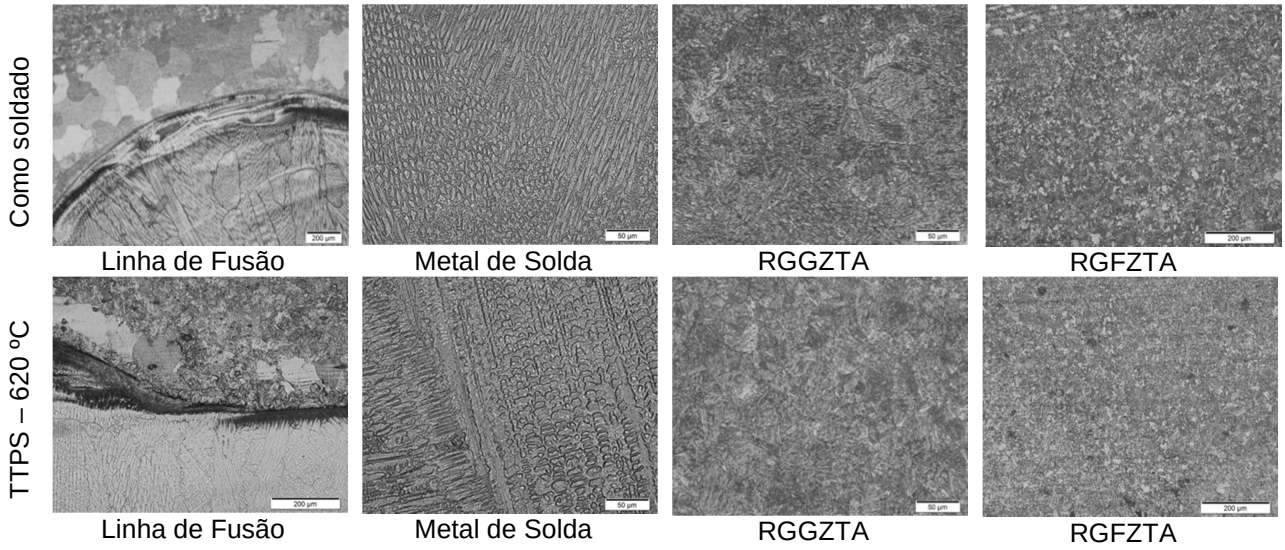
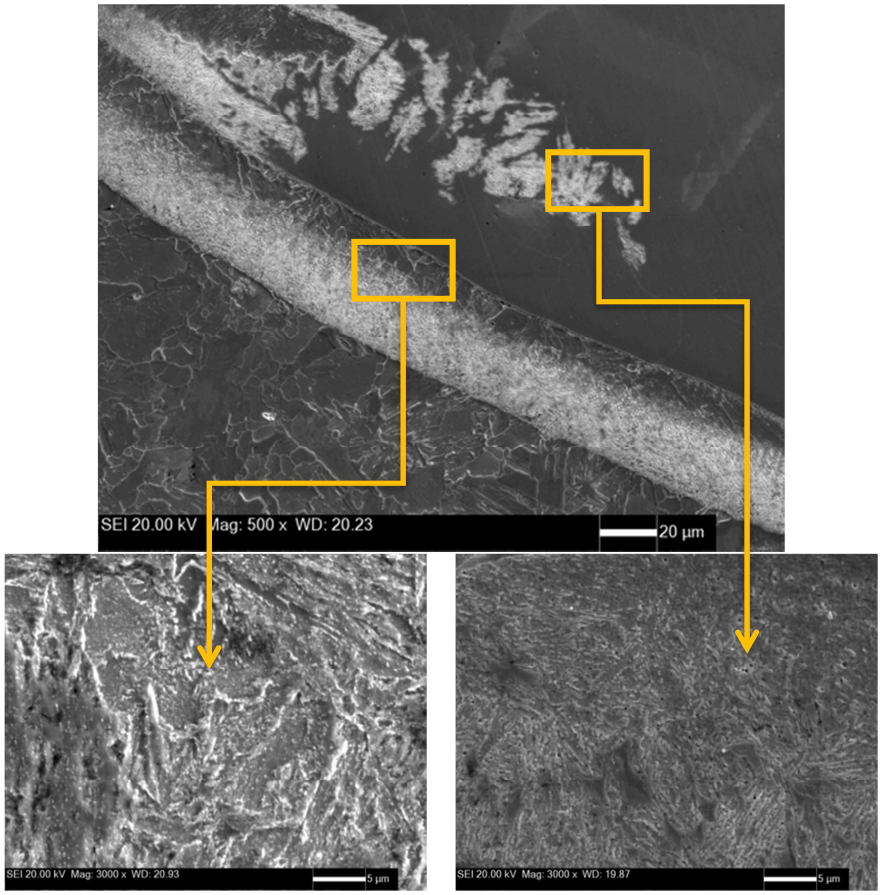


Figura III.8 – Microestruturas dos revestimentos obtidas pelo processo GMAW (MO). Ataque: CrO_3 para o metal de solda e nital 2% para o metal base

De acordo com OMAR [61] e LIU et al. [62], ao longo da interface junto a zona de fusão, esta região apresenta descontinuidades que podem frequentemente levar a falhas em serviço devido à suscetibilidade ao surgimento de pites, fragilização por hidrogênio e corrosão sobtensão por sulfetos. Apesar da evidência de ZPD indicada pelas medições de dureza já apresentada no item III.2 e confirmada pela análise por EBSD conforme Figura III.10, onde pode ser observada claramente a região de ferrita (vermelha) cercada por uma região austenítica (amarela), não foi encontrada evidências de trincas ou descolamentos na zona de interface.

De acordo com MADALENA et al. [56] e ALVARAES et al. [63], o constituinte microestrutural observado na ZPD formado ao longo da LF é martensita. Os valores de dureza menores de 400 HV nesta região são devidos aos múltiplos passes de deposição do material de solda no processo GMAW. Observa-se ainda as diferenças morfológicas entre as martensitas das regiões ZTA e ZPD, o que pode ser atribuído à diferença de composição química entre estas regiões.

Uma microestrutura composta primariamente por martensita revenida na RGGZTA verificada por MO (Figura III.8), MEV (Figura III.9) e por EBSD (Figura III.11), apresenta valores reduzidos de dureza. Conforme já evidenciado nos ensaios de dureza (Figura III.1), o TTPS promoveu uma redução adicional na dureza, em decorrência do revenimento mais intenso da martensita formada na RGGZTA (Figura III.12).



(a) ZTA (274 $HV_{0.5}$) (b) ZPD (366 $HV_{0.5}$)

Figura III.9 - Ocorrência de martensita na (a) RGGZTA e na (b) ZPD (MEV). Ataque: nital 2%

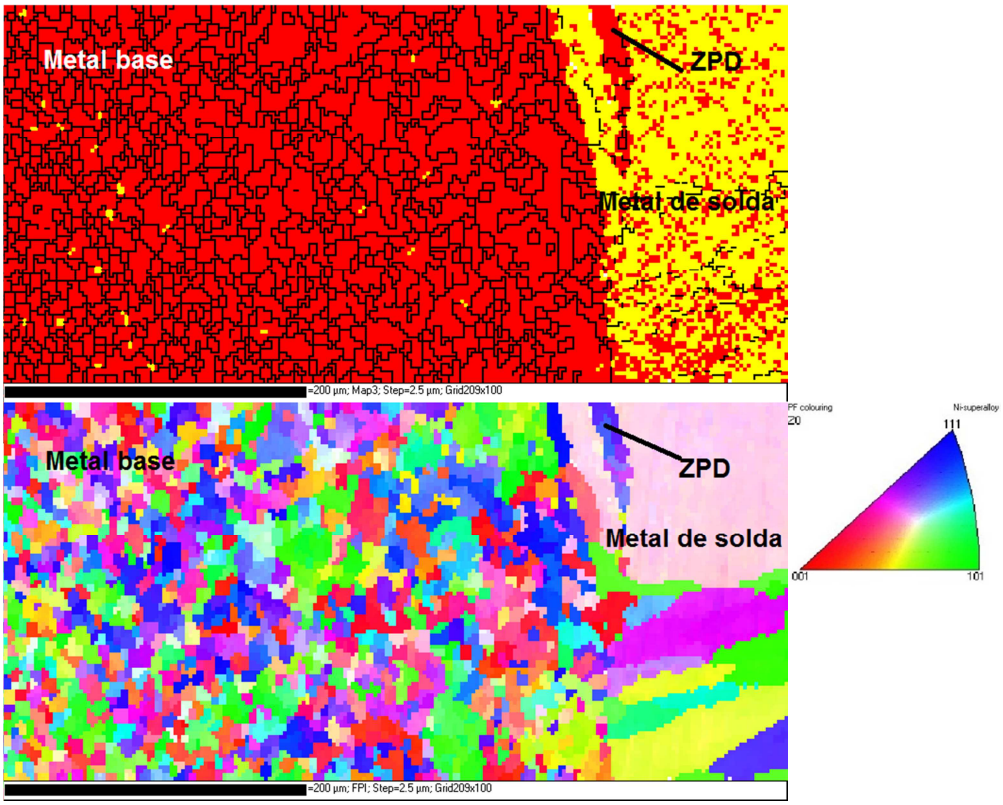


Figura III.10 – Interfaces observadas com a técnica EBSD (Map e FPI) mostrando uma estrutura CCC na ZPD

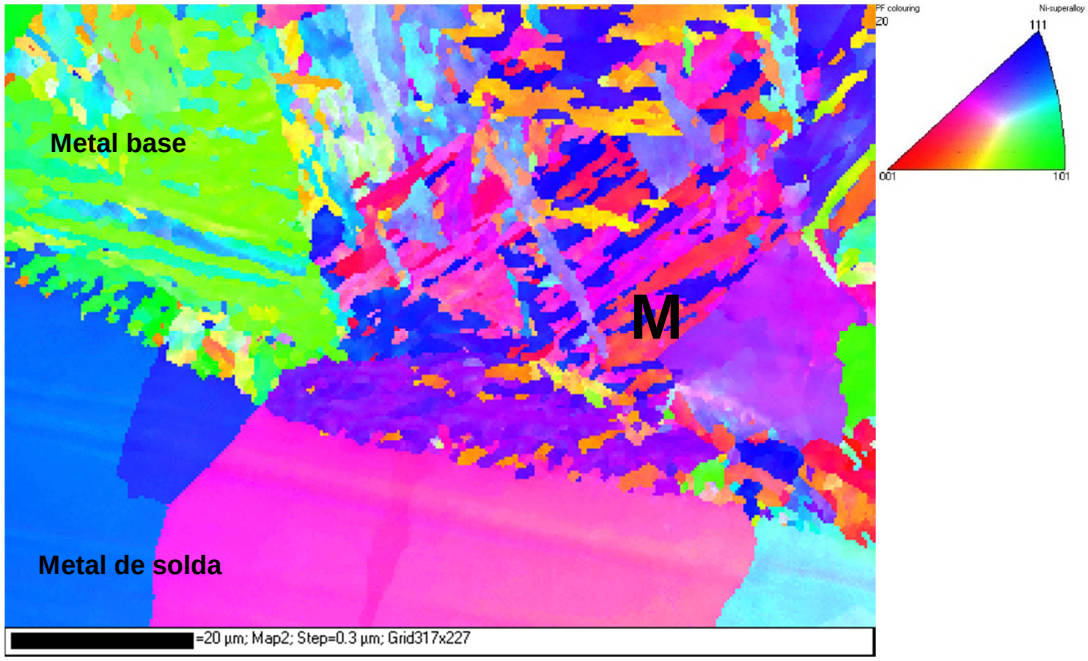


Figura III.11 – Evidência de martensita (M) na RGGZTA observada pela técnica EBSD

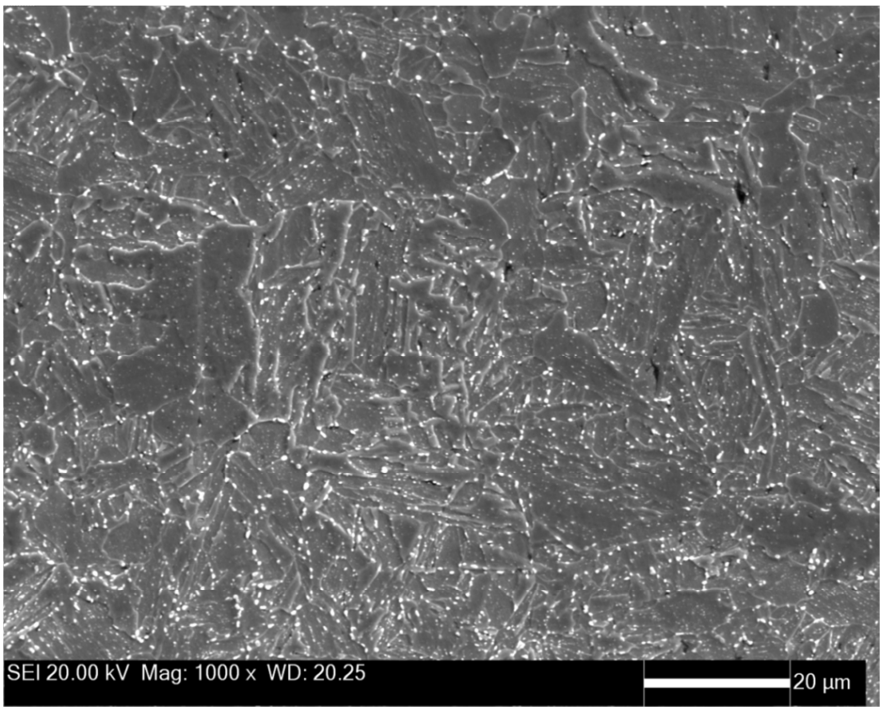


Figura III.12 – Efeito do TTPS realizado a 620 ºC na microestrutura da RGGZTA

Com auxílio da técnica EDS é possível observar também a transição dos teores de elementos de liga na região de interface obtida no processo GMAW, conforme mostrado na Figura III.13. Pode-se fazer uma avaliação da distância da estabilização da composição da liga a partir da LF e uma análise semi-quantitativa do teor dos elementos de liga presentes.

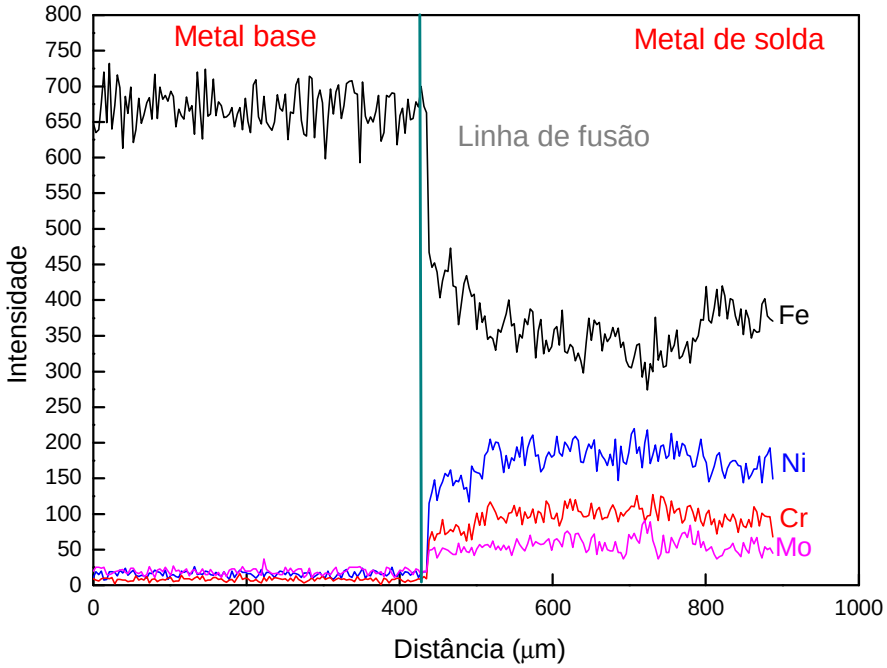
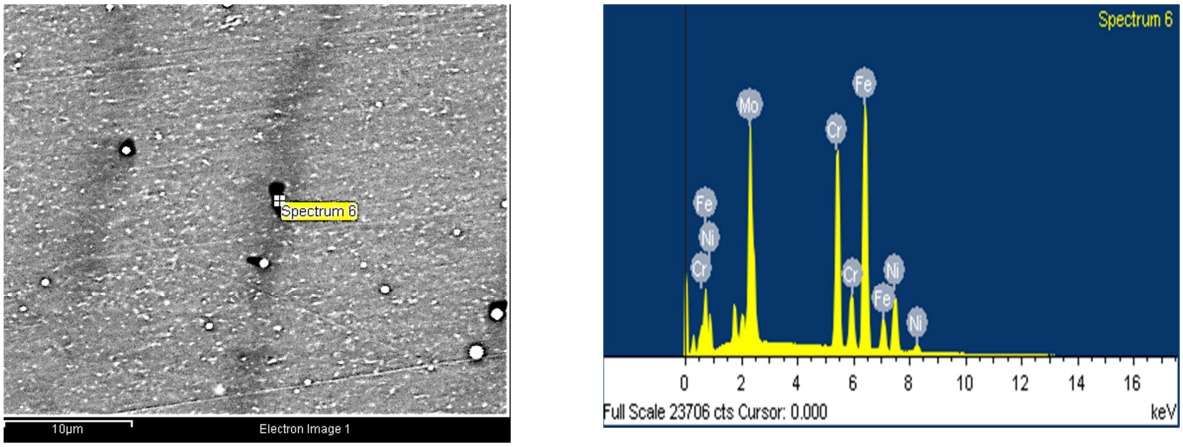


Figura III.13 – Perfil de composição química na interface obtida por EDS (GMAW)

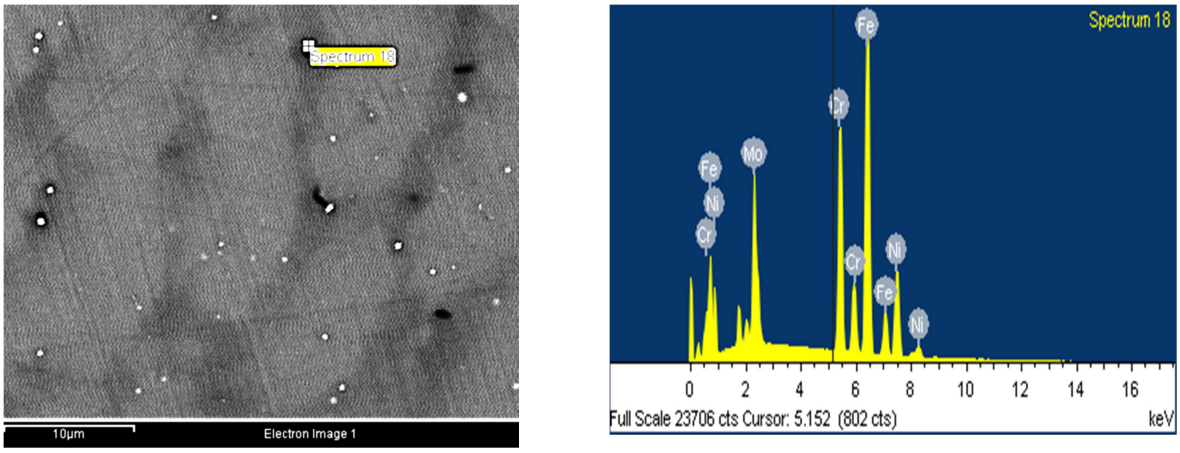
A varredura por MEV/EDS na LF mostra a transição da composição química e pode ser constatado que a estabilização se dá a cerca de 500μm de distância da LF.

Com relação ao MS, comparando as micrografias das amostras como soldada e tratada termicamente a 620 ºC, apresentadas na Figura III.14, pode-se observar que não existem diferenças significativas na microestrutura de ambas as amostras. Pode-se ainda constatar uma pequena proporção (<1%) de fases secundárias em ambas as amostras, decorrente do baixo teor de elementos oxido-estabilizantes presente na liga AISI 904L, tais como carbono, titânio, nióbio e tungstênio, conforme preconiza SATHIYA et al. [64].

Segundo KOUTSOUKIS et al. [65], a proporção de fases secundárias é maior nos aços com maiores quantidades de elementos de liga e expostos a mais tempo e maior temperatura de envelhecimento até a faixa de 950 ºC. Este comportamento é determinante para seleção de ligas para aplicação em revestimento soldado para serviço em meio agressivo, pois afeta a sua resistência à corrosão.



a) Como soldada; Fase Chi (22,17%Cr; 13,32%Ni; 24,95%Mo; 39,56%Fe)



b) TTPS – 620 ºC; Fase Sigma (21,07%Cr; 17,68%Ni; 16,98%Mo; 44,28%Fe)

Figura III.14 – Ocorrência de fases secundárias no metal de solda
(a) “como soldada” e (b) TTPS – 620 ºC

Estudos anteriores de ANBURAJ et al. [26] e SATHIYA et al. [64] mostraram que as fases intermetálicas comumente encontradas nas ligas superausteníticas são as fases Sigma (σ), Chi (χ) e Laves, sendo em alguns casos tratadas todas como se fossem a mesma fase devido a morfologia bastante semelhante entre si, segundo BARBOSA [66]. Não obstante, observa-se que a baixa solubilidade do carbono é comum na fase Sigma (σ) enquanto que a alta solubilidade de elementos intersticiais na matriz austenítica favorece a formação das fases Chi (χ) e Laves [67]. De acordo com BARBOSA [66], a competição entre as fases existe, sendo o efeito do teor dos elementos de liga, presentes na composição química, o fator que determina a ocorrência de cada fase. Adicionalmente, verificou-se que o teor de cromo pode alcançar valores de até 30% na fase Sigma (σ) e o teor de molibdênio situado entre 15 e 20% conforme TEHOVNIK et al. [68], enquanto que a fase Chi (χ) apresenta valores de cromo na mesma faixa porém com teor de molibdênio superior a 20% conforme PEREIRA [69].

Os resultados obtidos no presente trabalho estão em concordância com os estudos de ANBURAJ et al. [26]; HSIEH et al. [42]; SATHIYA et al. [64]; KOUTSOUKIS et al. [65];

BARBOSA [66] e PEREIRA [69], dado que os resultados da análise por EDS (Figura III.14) evidenciaram a preponderância da fase Chi (χ) para amostra como soldada e a sua substituição pela fase Sigma (σ) após a realização do TTPS.

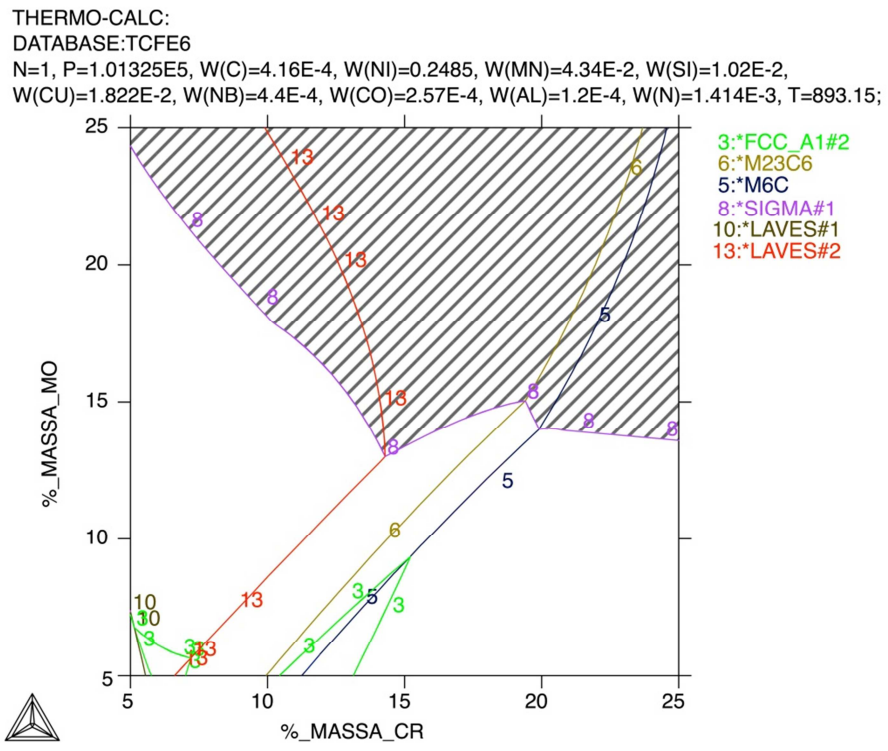
Esta mesma complexidade foi verificada na simulação com auxílio do software THERMO-CALC^{TM}, utilizando a base de dados TCFE6, para elaboração do diagrama pseudo-binário mostrado na Figura III.15. Considera-se que o diagrama pseudo-binário é mais adequado que o diagrama de Scheil (Figura III.16) para o processo de soldagem GMAW, devido ao efeito dos múltiplos passes realizados.

Na simulação de Scheil para representação da solidificação de uma liga, considera-se que a difusão na fase sólida é assumida ser tão lenta que pode ser ignorada, enquanto que a difusão na fase líquida é assumida ser muito rápida. Com esta aproximação, as condições na interface líquido/sólido podem ser descritas como de equilíbrio local. Assim, a simulação envolve o cálculo da composição na fase líquida a cada passo do processo de resfriamento e o montante da fase sólida formada é removido e a composição é reajustada. Com pequenos decrementos, a nova composição do líquido pode ser determinada até a solidificação total da liga, permitindo identificar as fases presentes.

Os diagramas pseudo-binários foram calculados considerando uma temperatura isotérmica de 620 ºC com a composição química medida a distância de 3,0 mm da LF (Tabela III.3), dado que esta é a espessura mínima de camada de revestimento recomendada pela norma ISO 10423 [60]. Quando todas as fases principais são consideradas além da matriz, a ocorrência das fases Laves, Sigma (σ) e carbonetos ricos em Cr e Mo são previstas, sendo a precipitação da fase Sigma (σ) favorecida pela segregação de Cr e Mo, como indicado pela área marcada na Figura III.15a.

Nos cálculos termodinâmicos, a fase Sigma (σ) pode ser suprimida e outro diagrama pode ser simulado, conforme mostrado na Figura III.15b. Neste diagrama, observa-se a predominância de fase Chi (χ) na região marcada para maiores teores de Cr e Mo, o que confirma a ideia de que as fases Sigma (σ) e Chi (χ) são fases concorrentes.

No sentido de confirmar a tendência da substituição da fase Chi (χ) pela fase Sigma (σ), realizou-se o TTPS – 885 ºC com o intuito de minimizar o efeito cinético da soldagem sobre a ocorrência destas fases (ANBURAJ et al., 2012) [26]. A observação da micrografia da amostra tratada termicamente a 885 ºC, mostrada na Figura III.17 juntamente com a técnica EDS, permitem a constatação de um significativo aumento da presença de fases secundárias, caracterizadas como Sigma (σ) e Chi (χ) (Figura III.18), com predominância da primeira. Nesse aspecto há dois pontos a considerar: o primeiro é que a fase Chi (χ) tem um campo muito mais limitado do que a fase Sigma (σ), o outro é que pode haver a formação das duas fases: Chi (χ) (metaestável) seguida por Sigma (σ).



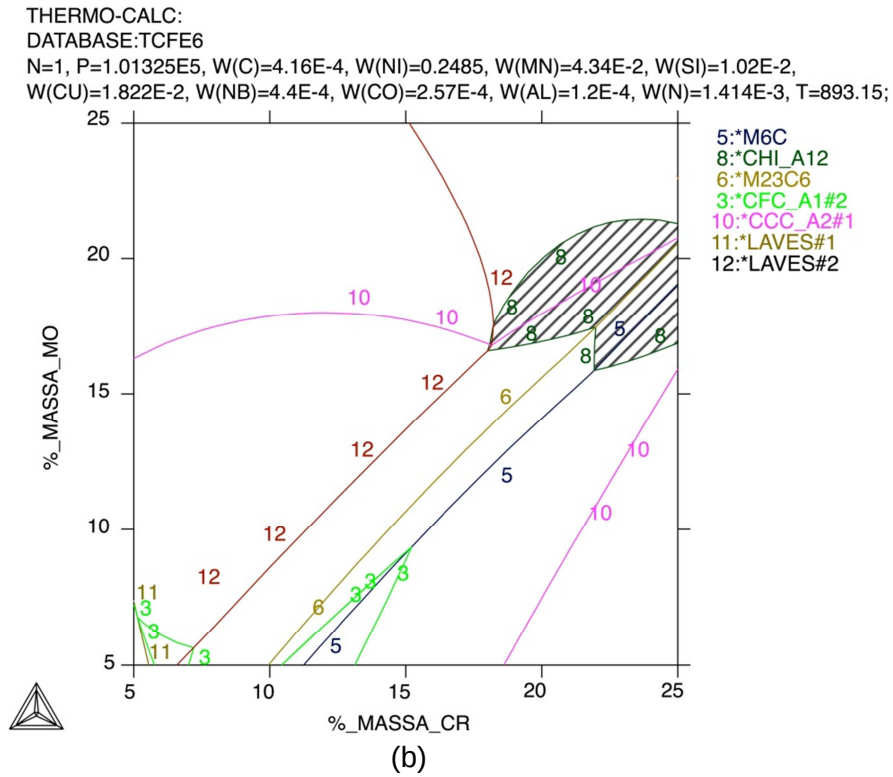


Figura III.15 – Diagrama pseudo-binário Cr-Mo (isotérmica 620 ºC) para composição do MS, 3 mm a partir da LF: (a) Com todas as principais fases e (b) Com substituição da fase Sigma pela fase Chi

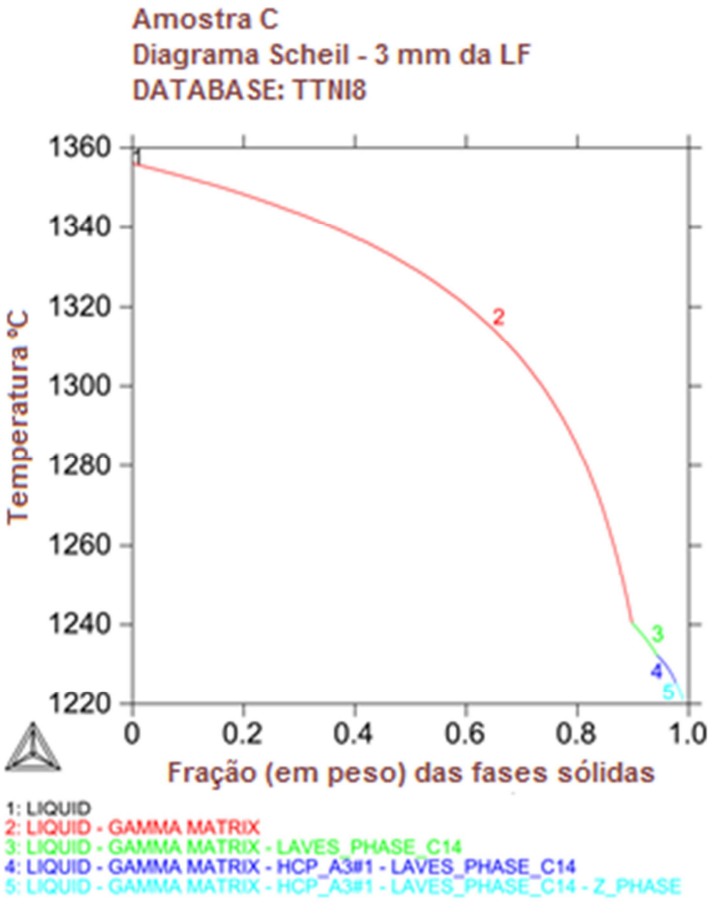


Figura III.16 – Diagrama de Scheil para a soldagem GMAW

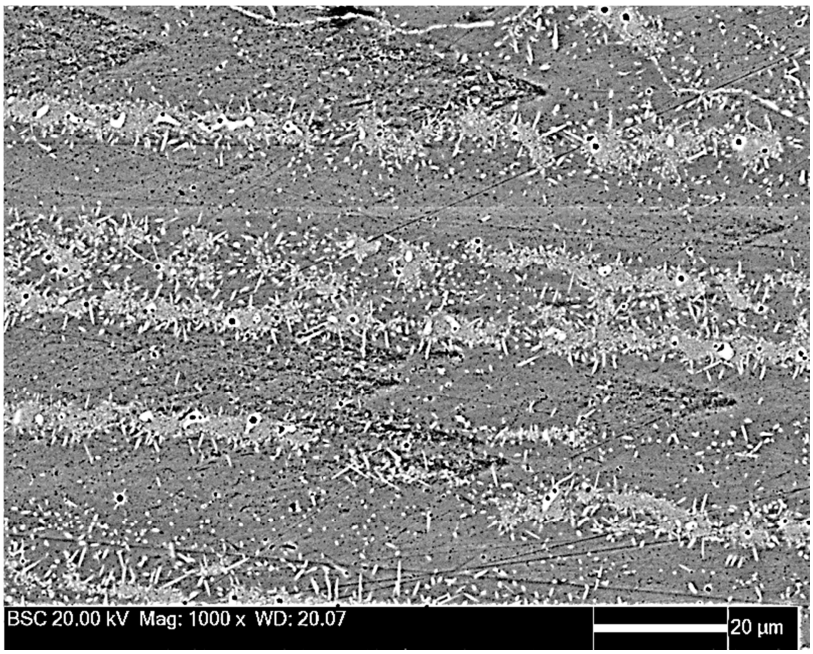
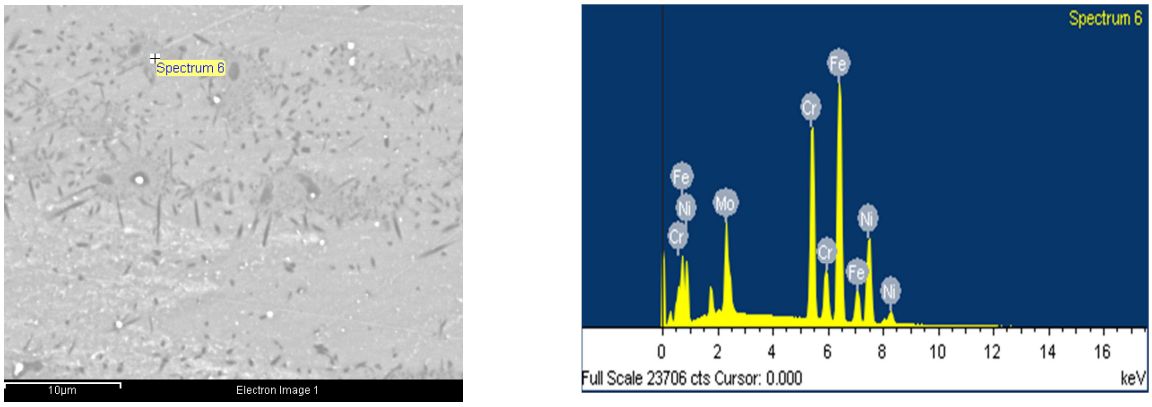
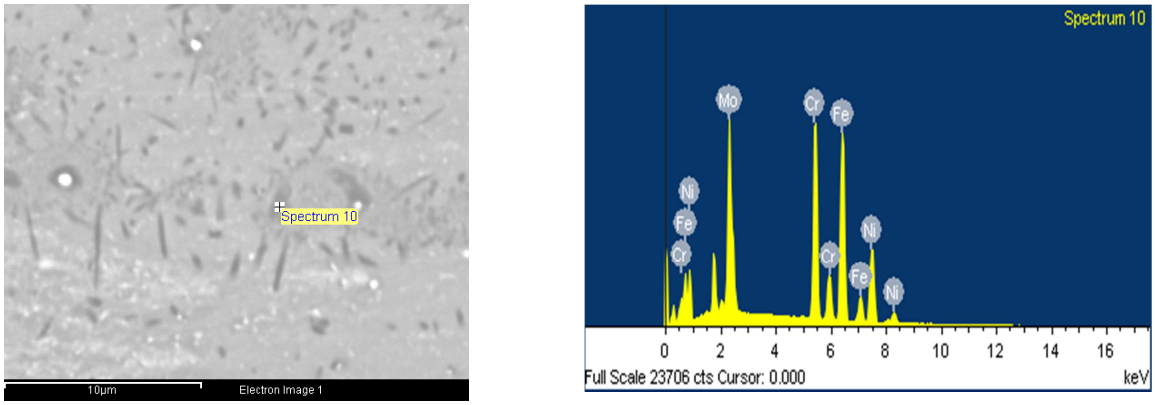


Figura III.17 – Ocorrência de fases secundárias na amostra tratada a 885 ºC observada por eletrons retroespalhados (MEV). Sem ataque



(a) Fase Sigma (23,13%Cr; 12,20%Mo; 23,12%Ni; 41,54%Fe)



(b) Fase Chi (23,98%Cr; 24,27%Mo; 19,31%Ni; 32,45%Fe)

Figura III.18 – Análise por EDS da amostra tratada a 885 ºC

Observando as micrografias da amostra como soldada pode-se constatar a presença de regiões dendríticas (regiões escuras) e interdendríticas (regiões claras) no MS, conforme mostrado na Figura III.19, cuja composição corresponde à da austeníta primária rica em Ni-Cr-Mo para as regiões dendríticas e alta percentagem de Mo para as regiões interdendríticas.

Quando a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} é menor que 1.35 (Figura I.7), a solidificação resulta em uma microestrutura completamente austenítica chamada de austeníta primária (dendrítica) e austeníta secundária (interdendrítica). Conforme estudo de SATHIYA [64], os elementos estabilizantes da austenita, tais como níquel, nitrogênio e carbono ficam agrupados na austenita primária se solidificando em primeira instância. Isto leva os elementos estabilizantes da ferrita, tais como cromo, molibdênio e silício a ficarem segregados na fase líquida que juntamente com eventuais impurezas tornam-se parte da fase interdendrítica. Este comportamento é corroborado pela composição química verificada pela técnica EDS mostrada na Figura III.19, onde o teor de cromo aumenta de 16,73 para 18,48% e o teor de molibdênio aumenta de 4,43 para 7,33% entre as fases dendrítica e interdendrítica respectivamente. Adicionalmente, na análise de fases por EBSD, notam-se diversos pontos identificados como ferrita que podem ser em função dessa segregação.

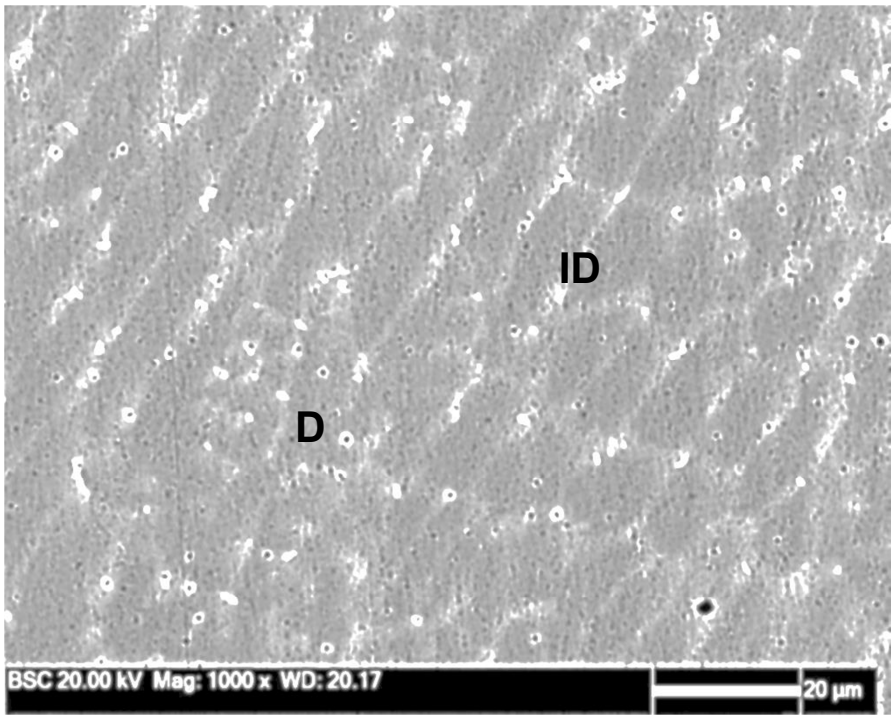


Figura III.19 – Aspecto geral do metal depositado da amostra “como soldada” observada por elétrons retroespalhados (MEV)
Região Dendrítica (D) – 16,73%Cr; 4,43%Mo; 19,17%Ni; 59,64%Fe
Região Interdendrítica (ID) – 18,48%Cr; 7,33% Mo; 20,85%Ni; 53,35%Fe

III.3.2.2. No processo ESW

As características metalúrgicas para as diferentes condições, podem ser observadas na Figura III.20. Segundo KAHAR et al. [70], diferentemente do processo de soldagem mostrado anteriormente, neste processo de soldagem (ESW) constata-se uma alta taxa de deposição.

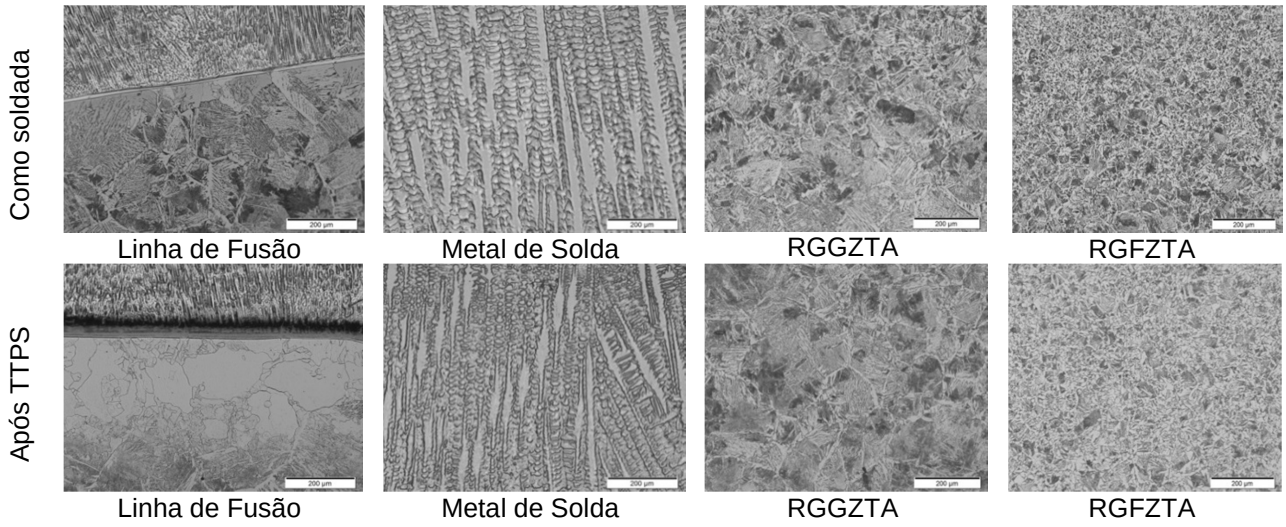


Figura III.20 – Microestruturas dos revestimentos obtidas pelo processo ESW (MO).
Ataque: CrO_3 para o metal de solda e nital 2% para o metal base

Devido ao alto aporte térmico do processo ESW, uma microestrutura composta primariamente por bainita foi observada na região RGGZTA conforme mostrado na Figura III.21, diferentemente do que foi verificado para o processo GMAW.

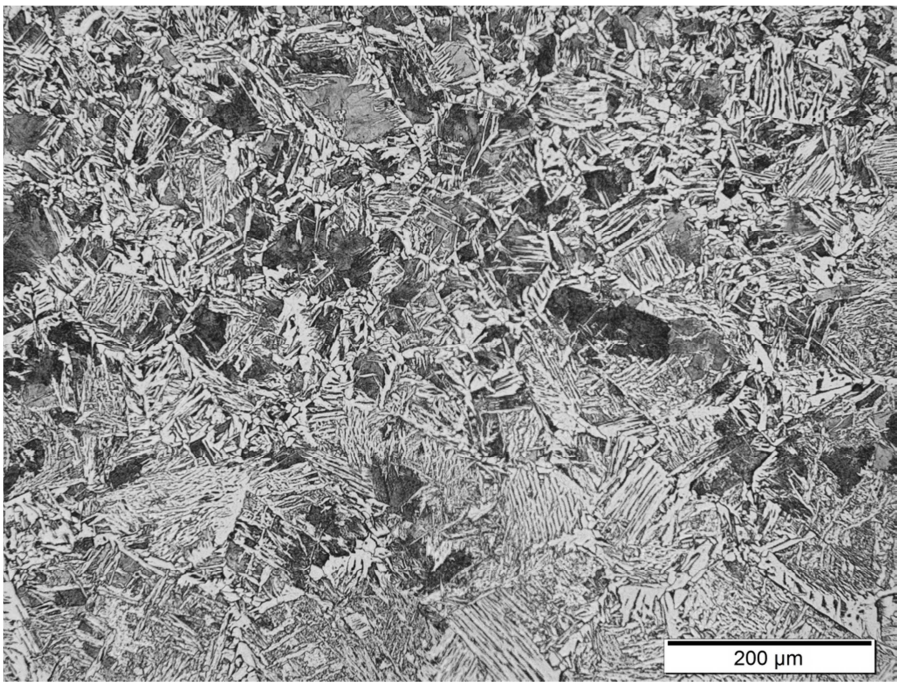
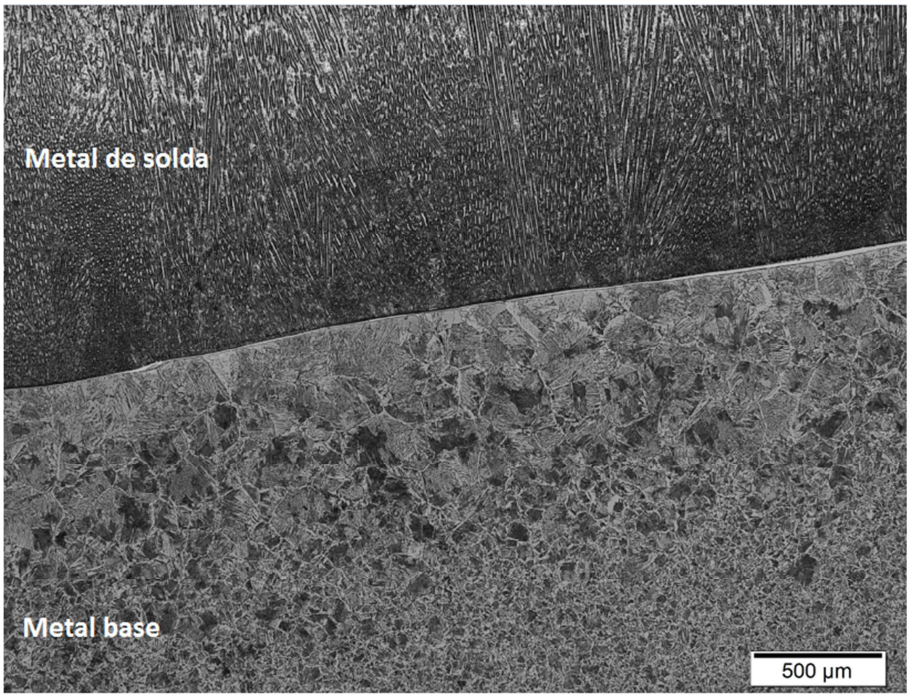
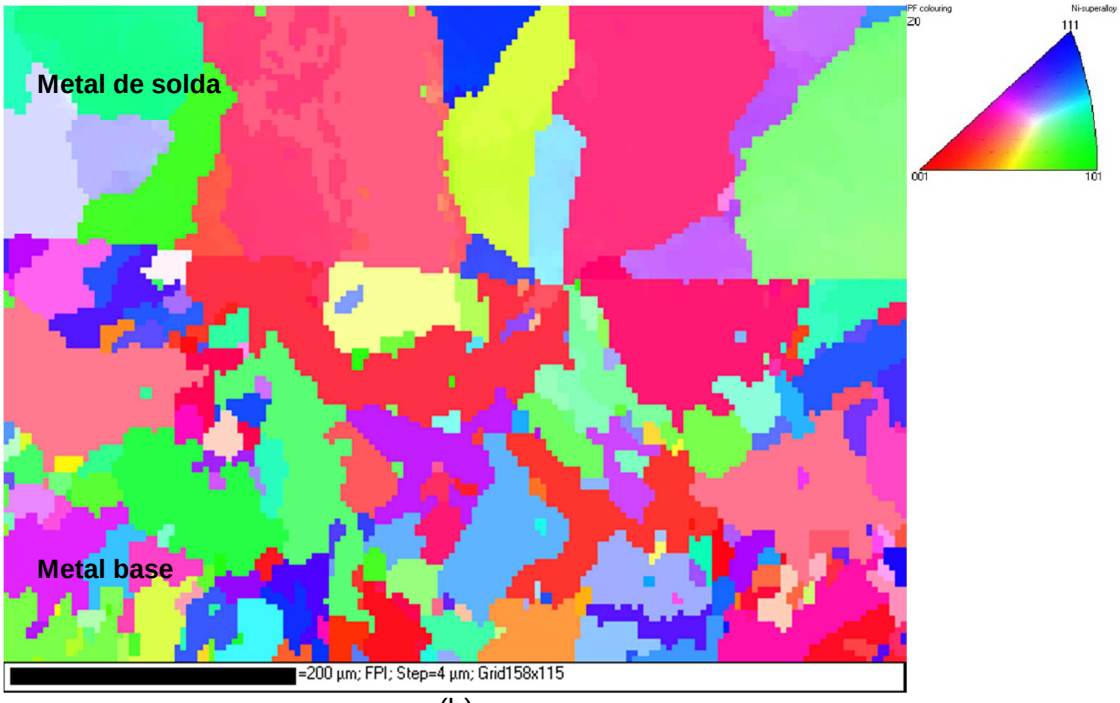


Figura III.21 – Microestrutura da RGGZTA (MO). Ataque: nital 2%

Outro aspecto importante é que não foi verificada formação de ZPD, pelo contrário, a região de interface é caracterizada por baixa penetração e baixa diluição, apresentando uma característica homogênea e delimitada por uma faixa estreita e contínua ao longo da LF (Figura III.22).



(a)



(b)

Figura III.22 – Observação geral da região de interface do revestimento.
(a) Micrografia obtida por MO e (b) Figura de polo invertida obtida por EBSD

A varredura por EDS na LF (Figura III.23) mostra a variação da composição química na região de interface do revestimento, onde pode ser constatado que a estabilização se dá relativamente a curta distância da LF, cerca de 200 µm, mostrando concordância com os resultados da análise química em relação a estabilização da composição química, evidenciando a baixa diluição no processo ESW.

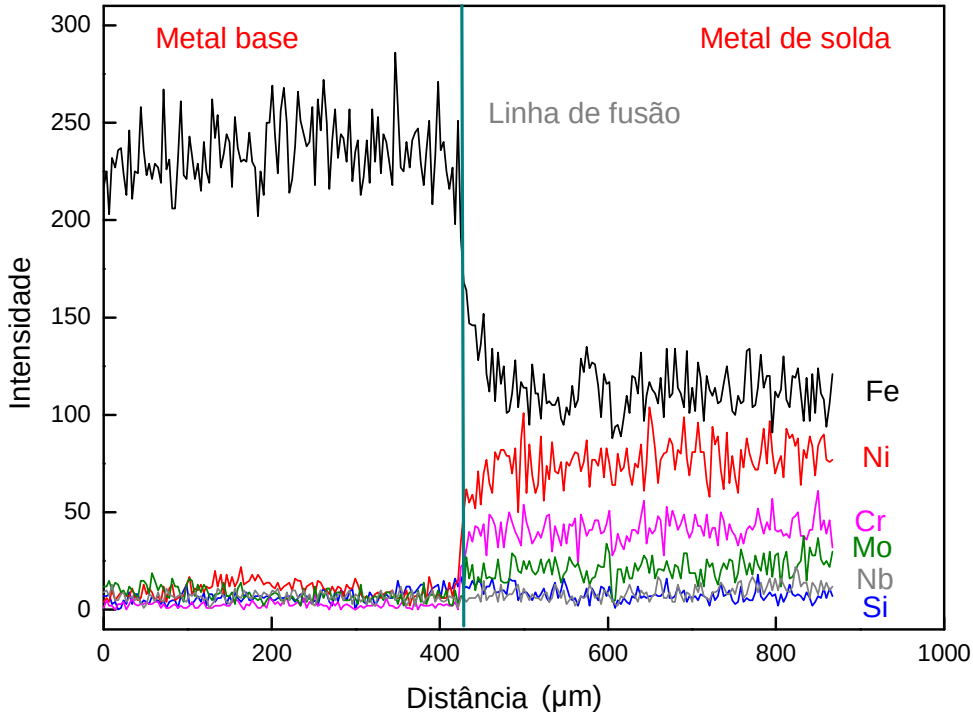


Figura III.23 – Perfil de composição química na interface obtida por EDS (ESW)

Observando a micrografia da amostra como soldada (Figura III.24), pode-se constatar a presença de regiões dendríticas (regiões escuras) e interdendríticas (regiões claras) no MS, cuja composição obtida por EDS corresponde a da austeníta primária rica em Ni-Cr-Mo para as regiões dendríticas e alta percentagem de Mo para as regiões interdendríticas (Tabela III.3).

Tabela III.3 – Análise por EDS - Composição de Fases Secundárias do Revestimento (% peso)

Condição	Posição	Cr	Mo	Ni	Fe	Fase
Como soldada	Interdendrítica (ID)	23,43	8,34	25,97	43,58	
	Dendrítica (D)	22,15	5,43	25,46	46,85	
	1	27,76	26,89	14,23	31,12	Chi
	2	27,02	28,26	14,34	30,39	Chi
	3	25,99	24,71	16,72	32,58	Chi
TTPS – 620 ºC	4	28,22	15,93	18,51	37,34	Sigma
TTPS – 620 ºC	5	27,21	28,52	14,73	29,54	Chi
TTPS – 620 ºC	6	27,19	17,19	19,82	35,81	Sigma

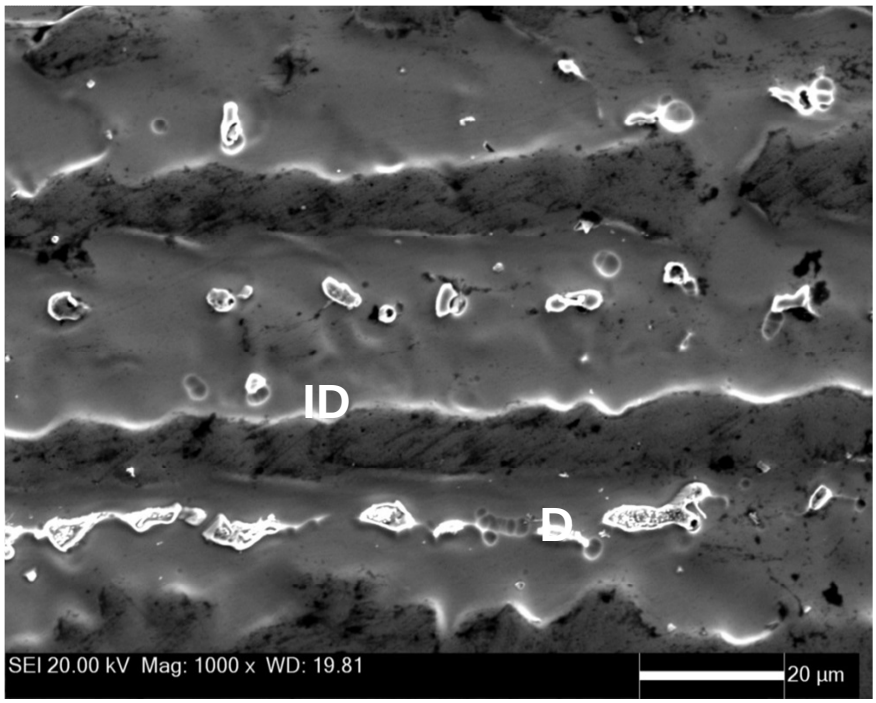
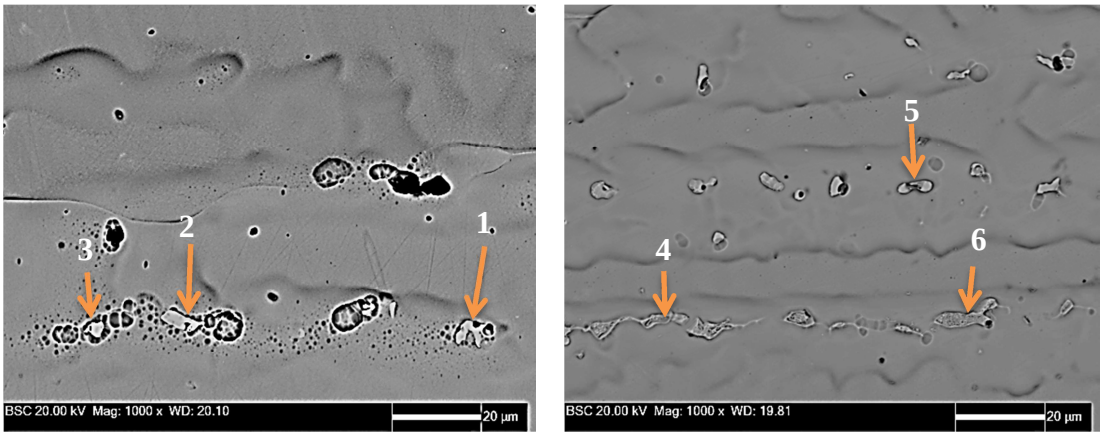


Figura III.24 – Aspecto geral do metal depositado da amostra como soldada (MEV). Ataque: CrO_3

Com relação ao MS, comparando as micrografias da amostra como soldada com a amostra TTPS-620 ºC, apresentadas na Figura III.25, pode-se observar que não existem diferenças significativas na microestrutura de ambas as amostras. Adicionalmente, como observado no caso do processo GMAW, verifica-se ainda o surgimento da fase Sigma (σ) em substituição a fase Chi (χ), a partir do tratamento térmico (Tabela III.3).

No caso do processo ESW, com a utilização do diagrama de Scheil (Figura III.26) mais adequado por tratar-se de soldagem passe único, com as condições na interface líquido/sólido descritas como de equilíbrio local, já citadas em III.3.2.1, também não conseguiu-se prever adequadamente as fases presentes, o que está relacionado às questões de cinética da transformação de fases, segundo ANBURAJ et al. [26]. Após a realização do tratamento térmico, situação mais próxima de uma condição de equilíbrio termodinâmico, a previsão do diagrama pseudo-binário (Figura III.27a) evidencia a predominância de fase Sigma (σ) para o revestimento estudado, o que está em concordância com os resultados obtidos. Assim como no caso anterior, a supressão da fase Sigma (σ) na simulação (Figura III.27b), permite a evidenciação da fase Chi (χ), caracterizando novamente que estas fases são concorrentes.



Como soldada TTPS – 620 ºC

Figura III.25 – Ocorrência de fases secundárias no metal de solda observadas por eletrons retroespalhados (MEV). Sem ataque

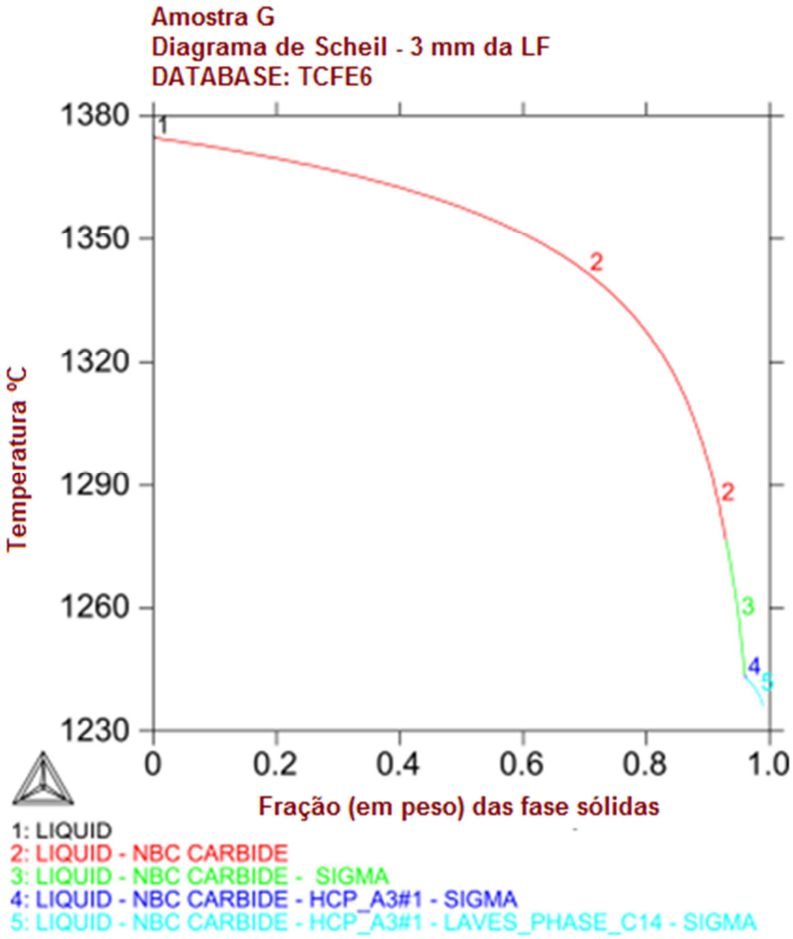
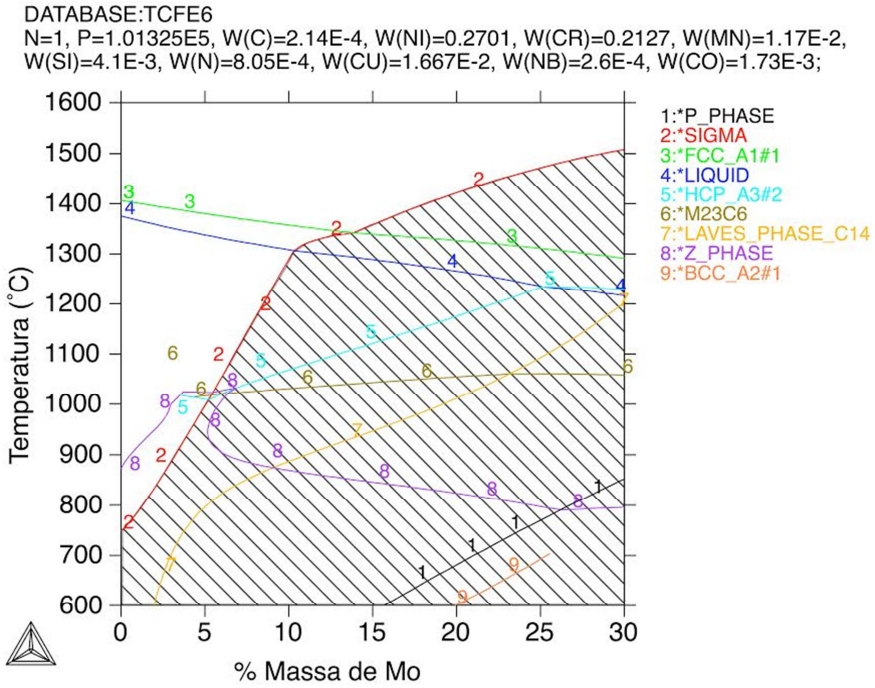
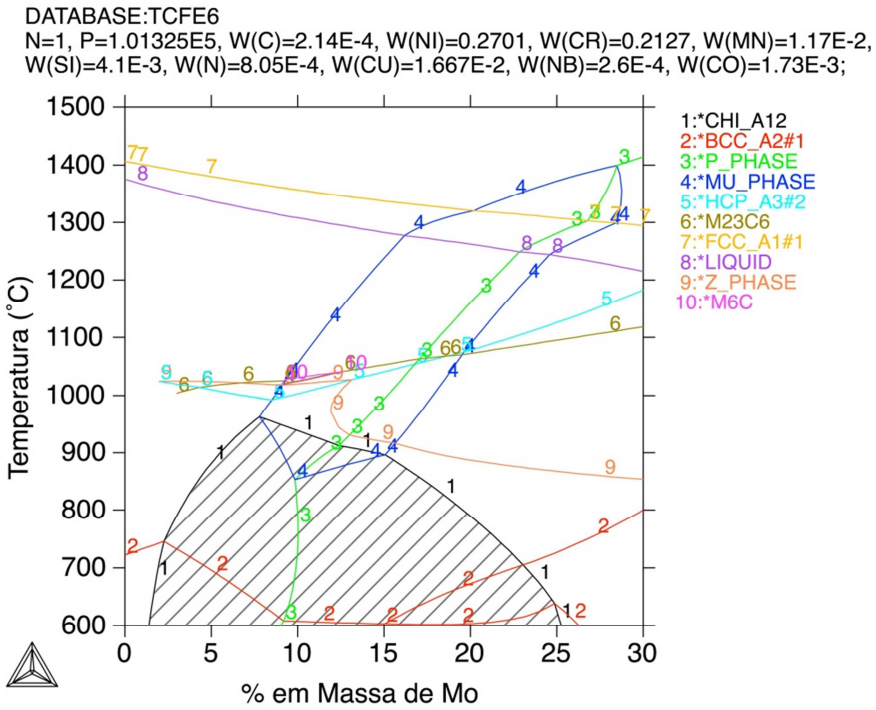


Figura III.26 – Diagrama de Scheil para a soldagem ESW



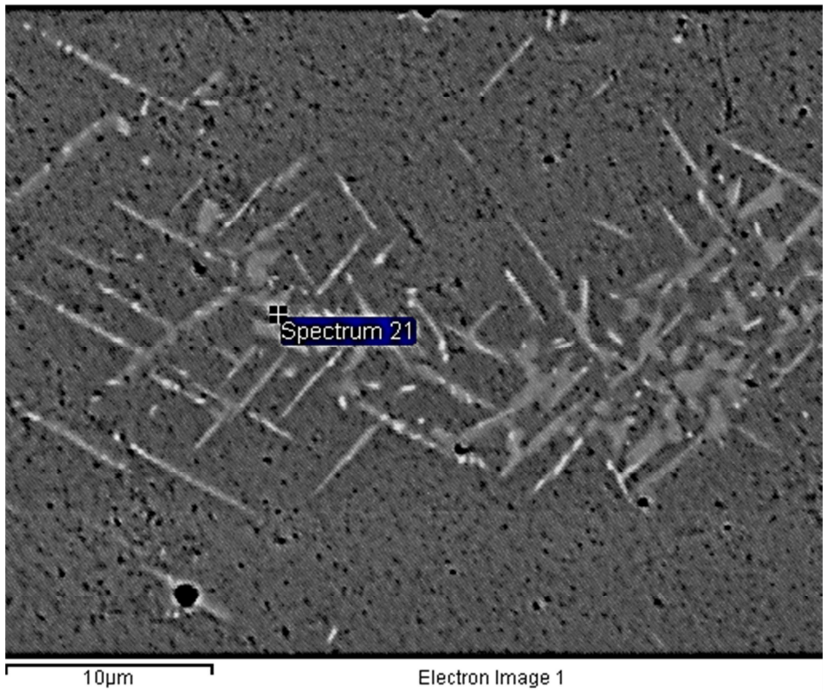
(a)



(b)

Figura III.27 – Diagrama pseudo-binário Cr-Mo (isotérmica 620 ºC) para composição do MS, 3 mm a partir da LF: (a) Com todas as principais fases e (b) Com substituição da fase Sigma pela fase Chi

Da mesma forma que para o processo GMAW, foi realizado um tratamento térmico a 885 ºC para confirmar a tendência de substituição da fase Chi (χ) pela fase Sigma (σ), o qual também proporcionou um aumento significativo das fases secundárias (Figura III.28), sendo este resultado concordante com a literatura [26,42,64,65,66,69].



Fase Sigma (29,75%Cr; 16,95%Mo; 16,65%Ni; 36,65%Fe)

Figura III.28 – Ocorrência de fase Sigma na amostra tratada a 885 ºC observada por eletrons retroespalhados (MEV). Sem ataque

III.4. Considerações Finais

Quando comparado os resultados das análises realizadas nas amostras, observaram-se comportamentos coerentes com o aporte térmico e taxa de resfriamento dos processos de soldagem, caracterizando também tanto o efeito de alívio de tensões quanto à tendência da formação de fases secundárias frágeis relacionadas a temperaturas maiores de tratamento térmico. O uso das técnicas EDS e EBSD permitiu uma análise localizada dos pontos de interesse, mostrando a presença de fases secundárias difíceis de serem caracterizadas com a utilização de microscópios (MO e MEV) isoladamente, permitindo uma análise detalhada das regiões de LF, ZPD e ZTA.

Os resultados obtidos permitiram a verificação de dois diferentes métodos de soldagem, a saber:

a) um processo de soldagem versátil para componentes de pequenas dimensões e geometria complexa (GMAW) e;
b) outro processo recomendado para situações que requeiram alta produtividade, superfícies maiores e de geometria mais simples (ESW).

Ambos os processos são igualmente importantes para a solda de revestimento (“weld overlay”) de peças para a indústria de óleo e gás, submetidas a ambientes agressivos, tendo sido verificado que ambos proporcionaram revestimentos isentos de defeitos. Apresentam características distintas quanto ao aporte térmico e, portanto devem ser selecionados de forma a se obter o melhor resultado para o fim a que se destina.

A escolha do AISI 904L, entre os demais aços inoxidáveis superausteníticos, se apresenta como uma alternativa economicamente atrativa e principalmente é recomendado por ser menos propenso a formação de fases deletérias, tais como Sigma (σ), Chi (χ) e Laves, durante o processo de fabricação, devido ao menor teor de elementos estabilizantes de precipitados. Um ponto que requer atenção para este tipo de liga é que sendo uma estrutura totalmente austenítica quando obtida pela solidificação no processo de soldagem, juntamente com a segregação de elementos que promovem a formação de constituintes de baixo ponto de fusão, está sujeita a grandes esforços de contração térmica, o que facilita a fissuração a quente na forma de trincas de solidificação. Contudo, com os parâmetros de soldagem selecionados, como observado em todas as amostras, não há sinal de trincas e outros defeitos.

Pode-se constatar que para ambos os processos de soldagem, o material nas condições empregadas é considerado de boa soldabilidade, com a formação de uma estrutura austenítica e a presença de pequena proporção de precipitados, dependendo dos tratamentos térmicos pós-soldagem realizados. Ficou evidenciado que, de uma maneira geral, as propriedades mecânicas foram preservadas.

Tratamentos térmicos pós-soldagem se fazem necessários para alívio de tensões ou aumento de propriedades mecânicas, mas tratamentos impróprios podem produzir efeitos nocivos na microestrutura. A fim de preservar a resistência do material, que pode ser afetada inclusive por tensões residuais, o alívio de tensões deve ser conduzido a uma temperatura abaixo da faixa sujeita a precipitação de fases intermetálicas (600 a 700 ºC) [26]. Foi evidenciado neste trabalho que o tratamento térmico serviu também para revenir a provável martensita formada na zona de interface, e com a temperatura de 885 ºC foram produzidas alterações microestruturais nos revestimentos favorecendo a formação de precipitados. Assim, recomenda-se limitar o TTPS a temperaturas inferiores a 650 ºC para obtenção dos melhores resultados.

Quanto à resistência à corrosão dos revestimentos realizados por ambos os processos de soldagem, devido à ausência de defeitos representativos, devido ao não comprometimento severo por fases deletérias da microestrutura e ainda devido ao elevado valor de PREN em torno de 42 a 44, correspondente a faixa dos aços superduplex (Tabela I.2) e considerado um valor alto (acima de 40) para serviços em ambientes agressivos diversos [31], é esperado que estes revestimentos apresentem um excelente desempenho, mas estudos e ensaios específicos de corrosão devem ser realizados.

Conclusões

Com base nos resultados dos experimentos no presente trabalho, a respeito das propriedades mecânicas e microestruturais observadas nos revestimentos de soldagem, produzidos pelos processos GMAW e ESW, utilizando a liga AISI 904L como material de adição sobre o substrato em aço carbono ASTM 516 Grau 70, foi possível obter as seguintes conclusões:

a) A aplicação de revestimentos metálicos utilizando a liga AISI 904L pode ser conduzida pelos processos GMAW e ESW, obtendo-se boa qualidade de deposição, microestruturas homogêneas e preservação das propriedades mecânicas do substrato e do revestimento, respaldadas pelo fato de não terem sidos identificados defeitos nas análises realizadas, ficando a escolha entre um e outro processo por conta da dimensão e geometria dos componentes a serem submetidos ao revestimento, assim como a produtividade requerida;
b) O processo GMAW apresenta aspectos do cordão de solda de maior penetração;
c) O processo ESW apresenta aspectos do cordão de solda de menor diluição, proporcionando uma composição do material de revestimento com alto teor dos elementos de liga imediatamente acima da LF, sugerindo maior resistência à corrosão, mesmo com espessuras menores de 3 mm;
d) O TTPS a 620 ºC proporcionou alivio de tensões evidenciado pela redução de dureza no MB sem comprometer a dureza do material de revestimento, sugerindo a manutenção da tenacidade do material de revestimento;
e) Há uma tendência de aumento da proporção de fases intermetálicas no MS com o aumento da temperatura do TTPS evidenciado pelo aumento de dureza e pelas análises micrográficas, com predominância de fase Sigma (σ), sugerindo redução da tenacidade do revestimento.

Sugestões para Trabalhos Futuros

As avaliações realizadas no presente trabalho permitem sugerir possíveis melhorias e trabalhos complementares para serem conduzidos e assim ampliar a análise e os resultados com a utilização da liga AISI 904L, como material de revestimento a ser aplicado na indústria de óleo e gás, tais como:

a) Estudar a cinética de precipitação de fases secundárias, considerando variações do teor de Mo no MS, visando aprimorar a composição da especificação dos metais de adição para o processo GMAW e também da especificação dos metais de adição e dos fluxos a serem utilizados na soldagem por ESW;
b) Realizar um estudo de resistência à corrosão pelos métodos normatizados pela ASTM e simulando condições reais como as encontradas em serviço;
c) Realizar um estudo da influência da fase Sigma (σ) para diferentes mecanismos de corrosão, tais como: corrosão por pites, corrosão sobtensão e corrosão em presença de H_2S e H_2CO_3, em diferentes concentrações.

Referências Bibliográficas

[1] TISSOT, B. P., WELTE, D. H.; *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3642878152, 702 p., 1984.

[2] KOLESNIKOV, Anton, KUTCHEROV, Vladimir G.; "Formation of Hydrocarbons Under Upper Mantle Conditions: Experimental View", EGU General Assembly EGU2010-7317-2, vol. 12, 2010.

[3] KENNEY, J. F., KUTCHEROV, Vladimir A., BENDELIANI, Nikolai A., ALEKSEEVI, Vladimir A.; "The Evolution of Multicomponent Systems at High Pressures: The Thermodynamic Stability of the Hydrogen–carbon System: The Genesis of Hydrocarbons and the Origin of Petroleum", University of California, Los Angeles, CA, USA, 2002.

[4] PETROBRAS; "General Criteria for Platform Processing Plant", Offshore Production Facilities Engineering Guidelines, Vol. II – Basic Design Guidelines - Part I – Ch.1 – Sec.1.1, 2013.

[5] GUEDES, A. V., MARQUES, B. S., D'AUDENHOVE, F. N., FERREIRA, R. C.; "CO_2 Corrosion on Natural Gas Compressors: Criteria and Guidelines", 42nd Turbomachinery Symposium, Texas A&M University, Houston, Texas, USA, 2012.

[6] COBB, Harold M.; *The History of Stainless Steel*, ASM International, Materials Park, OH, ISBN-13: 978-1-61503-011-8, 335p., 2010.

[7] MADALENA, Francisco Carlos Albuquerque; Estudo Comparativo de Revestimentos Metálicos com as Ligas AISI 904L e Inconel 625 obtidos pelo Processo de Soldagem Eletroescoria, Dissertação de Mestrado, CEFET/RJ/PPEMM, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.

[8] OUTOKUMPO; *Handbook of Stainless Steel*, Avesta Research Centre, Avesta, Sweden, 92 p., 2013.

[9] MOHAMMED, R., REDDY, G. M., RAO, K. S.; "Microstructure and Pitting Corrosion of Shielded Metal Arc Welded High Nitrogen Stainless Steel", Defence Technology Journal, vol.11, pp. 237-243, 2015.

[10] PAREDES, Ramón S. Cortés; "Aços Inoxidáveis - Metalurgia e Soldabilidade", Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Mecânica, Curitiba, PR, Brasil, 2011.

[11] CASTRO, R., CADENET, J. J.; *Welding Metallurgy of Stainless and Heat-Resisting Steels*, Cambridge, University Printing House, ISBN 0 521 20431 3, 190 p.,1975.

[12] PLAUT, R. L., HERRERA, C., ESCRIBA, D. M., RIOS, P. R., PADILHA, A. F.; "A Short Review on Wrought Austenitic Stainless Steels at High Temperatures: Processing, Microstructure, Properties and Performance", Materials Research, vol. 10, nº 4, pp. 453-460, 2007.

[13] METALS HANDBOOK – *Desk Edition (Single Volume on CD-ROM)*, ASM International, edited by J. R. Davis, 3rd edition, ISBN 0-87170-654-7, 2571 p.,1998.

[14] FERREIRA, Rafael Carlos; Estudo da Formação da Fase Sigma em Aços Inoxidáveis Austeníticos Foco nas ligas 317, 317L e 317LN, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.

[15] ANSI/NACE MR0175 / ISO 15156-1, *Petroleum and Natural Gas Industries - Materials for use in H_2S-Containing Environments in Oil and Gas Production*, 2010.

[16] FEDELE, Ricardo; "Corrosão Intergranular em Juntas Soldadas – Parte II", Artigo publicado na Revista Soldagem & Inspeção – ano 6, nº 4, 2004.

[17] EISINGER, N. C., CRUM, J. R., SHOEMAKER, L. E.; "An Enhanced Superaustenitic Stainless Steel Offers Resistance to Aggressive Media", Special Metals Corporation, San Diego, CA, USA, 2003.

[18] BERTHIER, T., KUROMOTO, N. K., PAREDES, R. S. C.; "Fragilização por Hidrogênio em Juntas Soldadas de Aços Inoxidáveis Superausteníticos em Ácido Sulfúrico", *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás,* Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

[19] BÄCK, Gustaf, SINGH, Preet M.; "Susceptibility of Stainless Steel Alloys to Crevice Corrosion in ClO_2 Bleach Plants", School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA, 2004.

[20] NAGARAJAN, S., RAJENDRAN, N.; "Crevice Corrosion Behaviour of Superaustenitic Stainless Steels: Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy and Atomic Force Microscopy Studies", Department of Chemistry, Anna University, Chennai, Tamilnadu, India, 2008.

[21] MORI, G., BAUERNFEIND, D.; "Pitting and Crevice Corrosion of Superaustenitic Stainless Steels", Materials and Corrosion, vol. 55, nº. 3, 2004.

[22] MALIK, Anees U., SIDDIQI, N. A., ANDIJANI, Ismail N.; "Corrosion Behavior of Some Highly Alloyed Stainless Steels in Seawater", Saline Water Conversion Corporation, Research Development Center, Al-Jubail, Saudi Arabia, 1994.

[23] SIMMONS, J. W. "Overview: High-nitrogen Alloying of Stainless Steels", Materials Science and Engineering A vol. 207, pp.159-169, 1996.

[24] LI, H. B. et al.; "Microstructure, Mechanical and Corrosion Properties of Friction Stir Welded High Nitrogen Nickel-free Austenitic Stainless Steel", Materials & Design Journal, vol. 84, pp. 291–299, 2015.

[25] LEE, Tae-Ho, KIM, Sung-Joon, JUNG, Yun-Chul; "Crystallographic Details of Precipitates in Fe-22Cr-21Ni-6Mo-(N) Superaustenitic Stainless Steels Aged at 900 ºC", Metallurgical and Materials Journal, vol. 31A, pp. 1713-1723, 2000.

[26] ANBURAJ, J., NAZIRUDEEN, S. S. M., NARAYANAN, R., ANANDAVEL, B., CHANDRASEKAR, A.; "Ageing of Forged Superaustenitic Stainless Steel: Precipitate phases and mechanical properties", Materials Science and Engineering A, vol. 535, pp. 99–107, 2012.

.

[27] RITONI, Márcio, MARTINS, Marcelo, MEI, Paulo Roberto; "Efeito do Tratamento Térmico na Estrutura e nas Propriedades Mecânicas de um Aço Inoxidável Superaustenítico", Revista Escola de Minas, vol. 60, nº. 1, pp. 155-161, Ouro Preto, MG, Brasil, 2007.

[28] LILJAS, Mats, CANDERYD, Carolina, PETTERSON, Rachel, WILLFÖR, Mikael; "Superaustenitic Stainless Steels in Demanding Environments", *Stainless Steel World America Conference*, Houston, Texas, USA, 2010.

[29] PAREDES, Ramón S. Cortés, BORSATO, Karin Soldatelli, BERNARDINI, Pedro Amadeo Nanneti, AGUILA, Jaime Villanueva; "Avaliação da Soldabilidade de Aços Inoxidáveis Especiais a serem utilizados na Indústria do Petróleo", *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

[30] GUEDES, Daniel; "Soldagem de Aços Inoxidáveis do tipo 904L (UNS 08904)", Böhler Welding Group, Brasil, 2012.

[31] AVESTA Catalogue; "High Alloyed Stainless Steel 904L, 254 SMO®, 654 SMO® - Material Data Sheet", Avesta, Sweden, 2015.

[32] FOLKHARD, E., *Welding Metallurgy of Stainless Steel*, Springer-Velarg Wien New York, ISBN-13: 978-3-7091-8967-2, 279 p., 1988.

[33] PADILHA, A. F.; *Aços Inoxidáveis Austeníticos; Microestrutura e Propriedades*, Editora Hermus, São Paulo, SP, Brasil,1994.

[34] ZAMBON, A., FERRO, P., BONOLLO, F.; "Microstructural, Compositional and Residual Stress Evaluation of CO_2 Laser Welded Superaustenitic AISI 904L Stainless Steel", Material Science & Engineering, pp. 117-127, 2006.

[35] ZHENG-FEI HU; *Heat-Resistant Steels, Microstructure Evolution and Life Assessment in Power Plants,* University Campus STeP Ri Slavka Krautzeka 83/A 51000 Rijeka, Croatia, ISBN: 978-953-307-952-3, pp. 196-226, 2012.

[36] PHILLIPS, N. S. L.; Phase Transformation in Cast Superaustenitic Stainless Steel, Dissertação de Mestrado, Iowa State University, USA, 2006.

[37] PASSOS, D. de Oliveira, OTUBO, Jorge; "A Influência da Ferrita Delta em Aços Inoxidáveis Austeníticos Forjados", Revista Escola de Minas, Ouro Preto, MG, vol. 63, n$^{o.}$ 1, pp. 57-63, 2010.

[38] NAGE, D., RAJA, V. S., RAMAN, R.; "Effect of Nitrogen Addition on the Microstructure and Mechanical Behavior of 317L and 904L Austenitic Stainless Steel Welds", Springer Science, pp. 2097-2112, 2006.

[39] BERMEJO, M. A. V.; "Predictive and Measurement Methods for Delta Ferrite Determination in Stainless Steels", Welding Journal, vol. 91, pp. 113-121, 2012.

[40] KOTECKI, D. J., SIEWERT, T. A.; "WRC-1992 Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metals: A Modification of the WRC-1988 Diagram", Welding Reseach Supplement 177, 1992.

[41] MCGUIRE, M. F.; *Stainless Steel for Design Engineer*, ASM International, Chapter 1, pp.1-10, ISBN-13:978-0-87170-717-8, 2008.

[42] HSIEH, Chih-Chun, WU, Weite; "Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels", International Scholarly Research Network, ISRN Metallurgy, Article ID 732471, 16 p., 2012.

[43] VILLANUEVA, D. M. E., JUNIOR, F. C. P., PLAUT, R. L., PADILHA, A. F.; "Comparative Study on Sigma Phase Precipitation of Three Types of Stainless Steel: Austenitic, Superferritic and Duplex", Materials Science and Technology, vol. 22, nº 9, pp. 1098-1104, 2006.

[44] LO, K. H., SHEK, C. H., LAI, J. K. L.; "Recent Developments in Stainless Steels", Materials Science and Engineering, pp. 39-104, 2009.

[45] BORGES, Fabiana C. N., MEI, Paulo Roberto; "Caracterização das Propriedades Estruturais, Mecânicas e Tribológicas do Aço Superaustenítico ASTM A 744 Gr.CN3Mn", Universidade Estadual de Ponta Grossa, PR e Universidade Estadual de Campinas, SP, 2011.

[46] RITONI, Marcio; Efeitos dos Tratamentos Térmicos na Microestrutura e Propriedades Mecânicas do Aço Superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil, 2008.

[47] IMOA - International Molybdenum Association; *Practical Guidelines for the Fabrication of High Performance Austenitic Stainless Steels*, ISBN 978-1-907470-10-3, 72 p., 2010.

[48] CURTIS, J. F., KOVACH, W.; "High Performance Stainless Steel": Nickel Development Institute, USA, 94 p., 2002.

[49] POWEL, D. J., PILKINGTON, R., MILLER, D. A.; "The Precipitation Characteristics of 20% Cr 25% Ni - Nb Stabilized Stainless Steel", Acta Metal 36, vol. 3, pp. 713-724, 1988.

[50] PAREDES, Ramón S. C., D'OLIVEIRA, Ana Sofia C.M.; "Trincas de Solidificação e Liquação de Aços Inoxidáveis Superausteniticos AISI 904L Soldados por Arco Elétrico", *1º COBEF - Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação*, Curitiba, Paraná, Brasil, 2001.

[51] DOODY, Thomas; "Intermediate Mixed Zones in Dissimilar Metal Welds for Sour Service", Welding Journal, 1992.

[52] KEJELIN, N. Zanette, BUSCHINELLI, A. J. de Almeida, BOHÓRQUEZ, C. E. Niño; "Soldagem Dissimilar do Aço X-60 com Inconel 625", ABS, *XXXII CONSOLDA - Congresso Nacional de Soldagem*, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2006.

[53] ASTM A 516; *Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, for Moderate and Lower – Temperature Service*, 1996.

[54] AWS CN 20/25 M-IG (AWS 20.25.5 LCu) Data-sheet, Disponível em: http://www.vabw-service.com/documents/boehler/datenblaetter/en/B_Boehler%20cn%2020%2025%20m-ig%20si_de_en_5.pdf, acesso em 28/09/2015.

[55] ASME IX - *Qualification Standard for Welding and Brazing Procedure, Welders, Brazers and Welding and Brazing Operator,* 2012.

[56] MADALENA, F. C. A, JORGE, J. C. F., SOUZA, L. F. G., COSTA, H. R. M., CABRAL, T. B.; "Estudo de Propriedades Mecânicas e Microestruturais do Aço Inoxidável Superaustenítico AISI 904L Utilizado como Revestimento Interno de Vasos de Pressão Fabricados em Aço Carbono ASTM A 516 Grau 70", 7º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Penedo, Rio de Janeiro, Brasil, p.1-12, 2013.

[57] KOU, S., YANG, K.; "Fusion-Boundary Macrosegregation in Dissimilar-Filler Welds", Welding Journal, Miami, v. 86, nº 10, 2007.

[58] FORTES, C.; Apostila de Metalurgia da Soldagem da ESAB, Disponível em: http://www.esab.com.br/br/pt/education/apostilas/upload/1901104rev0_apostilasoldagemmigmag_low.pdf, acesso em 19/10/2015.

[59] KEJELIN, N. Z.; BUSCHINELLI, A. J. A.; POPE, A. M.; "Influence of Welding Parameters on the Formation of Partially Diluted Zones of Dissimilar Metal Welds", Soldagem & Inspeção, vol. 12, nº 3, pp. 195-203, 2007.

[60] ISO 10423*, Petroleum and Natural Gas Industries - Drilling and Production Equipment*, 2015.

[61] OMAR, A. A.; "Effects of Welding Parameters on Hard Zone Formation at Dissimilar Metal Welds", Welding Journal, vol. 77, n^{o} 2, pp. 83-93, 1998.

[62] LIU, Z. Y., WANG, X. Z., LIU, R. K., DU, C. W., LI, X. G.; "Electrochemical and Sulfide Stress Corrosion Cracking Behaviors of Tubing Steels in a H_2S/CO_2 Annular Environment", Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 23(4), pp. 1279-1287, 2014.

[63] ALVARAES, C. P., MADALENA, F. C. A., ARAÚJO, L. S., SOUZA, L. F. G., JORGE, J .C. F.; "Properties of Inconel 625 Alloy's Weld Overlay Obtained Through Flux Cored Arc Welding and Shielded Metal Arc Welding Processes", Proceedings of the 70th Annual Congress of ABM, Rio de Janeiro, Brazil, pp. 1-12, 2015.

[64] SATHIYA, P., ARAVINDAN, S., ATJITH, P. M., ARIVAZHAGAN, B., NOORUL HAG, A.; "Microstructural Characteristics on Bead on Plate Welding of AISI 904 L Super Austenitic Stainless Steel Using Gas Metal Arc Welding Process", International Journal of Engineering, Science and Technology, vol. 2, n^{o} 6, pp. 189-199, 2010.

[65] KOUTSOUKIS, T., REDJAIMIA, A., FOURLARIS, G.; "Phase Transformations and Mechanical Properties in Heat Treated Superaustenitic Stainless Steels", Materials Science & Engineering A vol. 561, pp. 477–485, 2013.

[66] BARBOSA, Bruno Alberto Ramos Souza; Influência da Microestrutura na Resistência à Corrosão e Propriedades Mecânicas do Aço Inoxidável Superaustenitico AISI 904L, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 2011.

[67] SATHIYA, Paulraj, JALEEL, M.Y. Abdul, SHANMUGARAJAN, B.; "Analysis of Metallurgical and Mechanical Properties of Laser Welded Superaustenitic Stainless Steel", Journal of Engineering, Design and Technology, vol. 10, pp. 110-117, 2012.

[68] TEHOVNIK, F., BORUT, Z., ARH, B., BURJA J., PODGORNIK, B.; "Hot Rolling of the Superaustenitic Stainless Steel AISI 904L", Materials and Technology, vol. 48, nº 1, pp. 137-140, 2014.

[69] PEREIRA, Gustavo Balderramas Hulpan; Influência do Grau de Deformação na Cinética de Precipitação de Fases Intermetálicas dos Aços Inoxidáveis Duplex UNS S31803 e Lean Duplex UNS S32304, Projeto de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.

[70] KAHAR, S. D., BABA PAI, K.; "Corrosion Behavior of Electro-slag Strip Cladded Weld Overlays in Different Acid Solutions", International Journal of Engineering Research and Applications", vol. 3, nº 4, pp. 2620–2627, 2013.

[71] LU, B. T., CHEN, Z. K., LUO, J. L., PACHET, B. M., XU, Z. H.; "Pitting and Stress Corrosion Cracking Behavior in Welded Austenitic Stainless Steel", Electro-chemical Acta, vol. 50, nº 66, pp. 1391-1403, 2005.