

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE JUNTAS SOLDADAS POR FRICÇÃO
RADIAL DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS**

Carlos Alberto Della Rovere

São Carlos
2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE JUNTAS SOLDADAS POR FRICÇÃO
RADIAL DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS

Carlos Alberto Della Rovere

Dissertação apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM ENGENHARIA
DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

D357ae

Della Rovere, Carlos Alberto.

Avaliação eletroquímica de juntas soldadas por fricção radial de aços inoxidáveis supermartensíticos / Carlos Alberto Della Rovere. -- São Carlos : UFSCar, 2007. 96f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Aço inoxidável – corrosão. 2. Aço supermatensítico. 3. Soldagem. 4. Polarização. 5. Resistência à corrosão. I. Título.

CDD:620.17 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha querida mãe, Maria A. de O. Della Rovere, por sempre acreditar em mim.

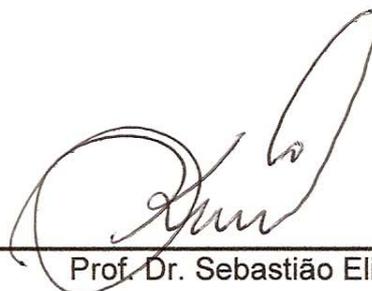
À minha querida noiva, Mariana Balbino, pelo constante incentivo e pelos momentos de ausência.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química pela UFSCar (2004).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
CARLOS ALBERTO DELLA ROVERE
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 23 DE MARÇO DE 2007.

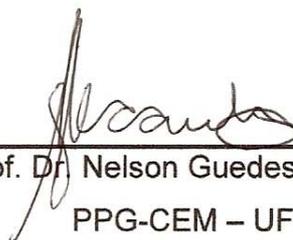
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri

ORIENTADOR

PPG-CEM – UFSCar



Prof. Dr. Nelson Guedes de Alcântara

PPG-CEM – UFSCar



Prof. Dr. Itamar Ferreira

FEM – UNICAMP

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO
Nº <u>472</u> OF DE <u>20</u> / <u>03</u> / <u>2007</u>
SECRETARIA DO PPG-CEM

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri pela valiosa orientação, apoio e confiança durante o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Ao amigo Celso Ribeiro pelo fornecimento, junto ao centro de pesquisa GKSS Forschungszentrum da Alemanha, do material estudado nesse trabalho e discussão de alguns resultados.

Ao Prof. Dr. Nelson Guedes de Alcântara e ao Prof. Dr. Oscar Balancin pelos valiosos comentários durante o exame de qualificação do projeto desse trabalho.

Ao amigo Fabrício, pela paciência e ajuda na obtenção e discussão de alguns resultados durante esse trabalho.

Aos amigos José Mario e Thaís, pela amizade e apoio.

Aos colegas do laboratório de corrosão Fabio, Joseph, Marília, Nelson, May e Cida pelo animado e estimulante convívio.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), pela atenção e amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) e à Comissão de Pós-Graduação CPG-CEM da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

RESUMO

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são utilizados na indústria de petróleo e gás na construção de tubulações, cuja aplicação requer procedimentos de soldagem. Estes processos influenciam a resistência à corrosão da junta soldada. Recentemente, novos e avançados processos estão sendo aplicados na soldagem transversal de tubulações, dentre os quais se destaca o processo de soldagem no estado sólido – Soldagem por Fricção Radial – SFR. O objetivo desse trabalho foi estudar a resistência à corrosão, por meio de técnicas eletroquímicas, em diferentes regiões de uma junta soldada por SFR de aços supermartensíticos, a saber, metal de base (MB), anel consumível (AC) e zona termicamente afetada/zona termomecanicamente afetada (ZTA/ZTMA). O comportamento anódico de cada região foi estudado por meio de curvas de polarização anódicas em solução H_2SO_4 0,05 M. Foi observado que as densidades de corrente passiva (i_{pass}) e as densidades de corrente crítica (i_{crit}), das regiões ZTA/ZTMA e AC são menores que a da região MB. A taxa de corrosão foi medida pelo método da polarização linear em solução H_2SO_4 0,05 M. As variações das taxas de corrosão seguem a mesma tendência das mudanças de densidade de corrente nas regiões ativa e passiva das curvas de polarização. A suscetibilidade à corrosão intergranular foi avaliada por meio da técnica eletroquímica de reativação potenciocinética na versão de ciclo duplo (DL-EPR), com base no quociente entre a densidade de corrente de reativação (I_r) e a corrente de ativação (I_a). As regiões ZTA/ZTMA e AC apresentaram menor grau de sensitização (I_r/I_a) em comparação à da região MB. A resistência à corrosão localizada foi avaliada por meio de curvas de polarização cíclicas em solução de NaCl 3,5%, com base na determinação do potencial de pite de cada região. Foi observado que os potenciais de pite das regiões ZTA/ZTMA e AC são maiores que o da região MB. Os ciclos termomecânicos associados ao processo SFR modificam sensivelmente a microestrutura das regiões ZTA/ZTMA e AC, aumentando o teor dos elementos

Cr e Mo em solução sólida, tornando essas regiões mais resistentes à corrosão em comparação à estrutura temperada e revenida da região MB.

ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEEL WELDMENT BY RADIAL FRICTION WELDING

ABSTRACT

Supermartensitic stainless steels are used in the oil and gas industry to the construction of line pipes which require welding operations. This process affects the corrosion resistance of the welded joint. Recently, new and advanced welding processes are being applied in the transversal joining of tubings. In this sense, welding processes as the Radial Friction which is characterized by a solid state process deserve special consideration. The aim of the present work was to evaluate the corrosion resistance in a welded joint of supermartensitic stainless steel by radial friction welding – RFW, comprehending distinct regions as the base metal (BM), consumable ring (CR), and heat-affected zone/thermo-mechanically affected zone (HAZ/TMAZ). The corrosion resistance in terms of electrochemical behavior was studied by anodic polarization measurements in sulphuric acid solution. It was observed that the passive current density and the critical current density of the HAZ/TMAZ and CR diminished in comparison with that of the BM. The corrosion rate which was measured by the linear polarization method, in acid solutions, showed the same behaviour as in the anodic polarization. The susceptibility to intergranular corrosion was evaluated by means of the electrochemical potentiokinetic reactivation tests in the double loop version (DL-EPR). The degree of sensitization was calculated by determining the ratio of the reactivation current density to that of the activation current density, I_r/I_a . It was observed that the degree of sensitization of the HAZ/TMAZ and CR diminished in comparison with that of the BM. The localized corrosion resistance was evaluated by cyclic potentiodynamic polarization curves, measured in 3,5 % NaCl solution. The susceptibility to localized corrosion was analyzed by the determination of the pitting potential. It was possible to observe that the pitting potential of the HAZ/TMAZ and CR increased in comparison with that of the BM. The thermo-

mechanical cycles associated with the radial friction welding process significantly altered the microstructure of the HAZ/TMAZ and AC which improved the corrosion resistance of these regions, in comparison with the quenched and tempered BM.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA:	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 Introdução	5
3.2 Aços Inoxidáveis Martensíticos	6
3.2.1 Metalurgia Física dos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos	7
3.2.2 As Ligas Supermartensíticas	10
3.2.3 Tratamento Térmico e Propriedades Mecânicas	12
3.2.4 Resistência à Corrosão	14
3.3 Soldagem	15
3.3.1 Soldagem por Fricção	17
3.3.2 Soldagem por Fricção Radial	18
3.4 Corrosão	20
3.4.1 Curvas de Polarização	21
3.4.2 Determinação da Taxa de Corrosão	24
3.4.3 Corrosão Intergranular	26
3.4.4 Corrosão por pite	28
3.5 Efeito do Tratamento Térmico na Resistência à Corrosão	34
3.6 Efeito da Soldagem na Resistência à Corrosão	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Material	41
4.2 Corpos de Prova	43

4.3	Caracterização Microestrutural	45
4.3.1	Microscopia Ótica (MO)	46
4.3.2	Difração de Raios-X (DRX)	46
4.4	Ensaio Eletroquímico	47
4.4.1	Polarização Anódica Potenciodinâmica	49
4.4.2	Método da Polarização Linear.....	50
4.4.3	Ataque em Ácido Oxálico	50
4.4.4	Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo (DL-EPR)	50
4.4.5	Determinação do Potencial de Pite	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1	Caracterização Microestrutural	53
5.2	Avaliação Eletroquímica	61
5.2.1	Polarização Anódica Potenciodinâmica	61
5.2.2	Método da Polarização Linear.....	65
5.2.3	Ataque eletrolítico em Ácido Oxálico.....	66
5.2.4	Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo (DL-EPR)	71
5.2.5	Determinação do Potencial de Pite	78
6	CONCLUSÕES	85
7	SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

INDÍCE DE TABELAS

Tabela 3.1	Ligas supermartensíticas de acordo com a composição química e resistência à corrosão [5].	10
Tabela 3.2	Temperaturas de transformação martensítica para as diferentes ligas supermartensíticas [9].	12
Tabela 3.3	Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos (valores típicos) [15].	14
Tabela 3.4	Características da ZTA de um aço supermartensítico [51].	38
Tabela 4.1	Composição química do metal de base e do anel consumível (porcentagens em peso) [21].	42
Tabela 4.2	Parâmetros de soldagem registrados durante o processo SFR [21].	42
Tabela 5.1	Valores médios de densidades de corrente passiva (i_{pass}) e de densidades de corrente crítica (i_{crit}) obtidos a partir das curvas de polarização em H_2SO_4 0,05M para as diferentes regiões da junta soldada.	63
Tabela 5.2	Potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de polarização (R_p) e taxa de corrosão (T.C.) da junta soldada em H_2SO_4 0,05 M, para as diferentes regiões da junta soldada.	65
Tabela 5.3	Valores de densidade de corrente obtidos das curvas de polarização do ensaio de reativação potenciodinâmica para as diferentes regiões da junta.	73
Tabela 5.4	Valores médios do potencial de pite (E_{pite}) e do potencial de corrosão (E_{corr}), em solução de NaCl 3,5%.	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1	Seções do diagrama de fases ternário Fe-Cr-C em (a) 0,2% de C e (b) 0,01% de C [7].	7
Figura 3.2	Influência do Ni sobre a extensão do campo de fase γ no sistema Fe-Cr [7].	8
Figura 3.3	Diagrama experimental mostrando as fronteiras das fases austenita, martensita e ferrita como função dos teores de Cr, Ni e Mo para 0,01% de C, após a austenitização a 1050°C e resfriamento ao ar [8].	9
Figura 3.4	Posicionamento dos aços supermartensíticos no diagrama de Schaeffler [9].	11
Figura 3.5	Influência da temperatura sobre o teor de austenita retida em um aço do tipo 12Cr-6,5Ni-2,5Mo [7].	13
Figura 3.6	Efeito do teor efetivo de Cr na resistência à corrosão em ambiente contendo CO ₂ + cloretos [8].	14
Figura 3.7	Efeito do teor Mo sobre a taxa de corrosão e resistência à corrosão localizada em aços martensíticos [16].	15
Figura 3.8	Principais estágios do processo de soldagem por fricção [22]. ...	17
Figura 3.9	Vista esquemática do processo de soldagem por fricção radial; 1 – Tubo; 2 – Mandril; 3 – Anel consumível [21].	18
Figura 3.10	Esquema do processo de SFR [21].	19
Figura 3.11	Aspecto característico de uma junta soldada pelo processo de soldagem por fricção radial - SFR [21].	20
Figura 3.12	Curva de polarização esquemática para um aço inoxidável em solução de H ₂ SO ₄ [1].	21
Figura 3.13	Efeito do teor de cromo sobre as curvas de polarização de ligas Fe-Ni-Cr, em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 M a 90°C. Ligas com teor de níquel na faixa de 8,3 – 9,8% [25].	23

Figura 3.14	Efeito do teor de molibdênio na densidade de corrente crítica, em aços 12%Cr, estabilizados e não estabilizados com titânio, em solução de H ₂ SO ₄ 0,05 M [26].	24
Figura 3.15	Esquema ilustrando a linearidade do potencial com a densidade de corrente em torno do potencial de corrosão [1].	25
Figura 3.16	Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxidável sensitizado.	27
Figura 3.17	Curvas de polarização cíclica esquemática mostrando E _{pite} e E _{prot} para um aço inoxidável.	31
Figura 3.18	Resumo esquemático do efeito dos elementos de liga em aços inoxidável sobre a curva de polarização anódica em solução de HCl [37].	33
Figura 3.19	Taxas de corrosão para um aço martensítico 0,29%C-13%Cr, revenido a várias temperaturas, em solução 10% ácido nítrico a 20°C [41].	35
Figura 3.20	“Mapa de revenido” para o aço inoxidável martensítico baixo carbono (0,01%C – 12%Cr) [42].	36
Figura 3.21	Diagrama esquemático ilustrando as mudanças microestruturais que ocorrem dentro ZTA durante a soldagem de um aço supermartensítico de acordo com o diagrama de fase para ligas Fe-Cr-Ni [45,48].	37
Figura 3.22	Esquema da evolução microestrutural que ocorre na região da ZTA que atinge temperaturas situadas no campo das duas fases de elevada temperatura ($\gamma + \delta$) [46].	39
Figura 4.1	Esquema da extração dos corpos de prova microflat [21].	43
Figura 4.2	Dimensões dos corpos de prova [21].	44
Figura 4.3	Corpo de prova microflat antes e após o ensaio de microtração.	44
Figura 4.4	Esquema da distribuição das regiões ZTA e ZTMA no microflat ZTA/ZTMA.	45
Figura 4.5	Eletrodo de trabalho.	48
Figura 4.6	Sistema utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.	49
Figura 5.1	Macrografia da junta soldada por SFR.	53

Figura 5.2	Microestrutura do metal de base	54
Figura 5.3	Difratograma de DRX do metal de base.....	55
Figura 5.4	Microestrutura do anel consumível, mostrando os blocos de martensita revenida e martensita não revenida.....	56
Figura 5.5	Difratograma de DRX do anel consumível.	57
Figura 5.6	Microestrutura da região de consolidação da solda, mostrando as regiões ZTA e ZTMA.	57
Figura 5.7	Microestrutura da zona termicamente afetada, mostrando a retenção de ferrita- δ ao longo dos contornos de grão.	58
Figura 5.8	Microestrutura da zona termomecanicamente afetada, mostrando a retenção de ferrita- δ	60
Figura 5.9	Difratograma de DRX do microflat da ZTA/ZTMA.	61
Figura 5.10	Comparação das curvas de polarização potenciodinâmicas em H_2SO_4 0,05 M para as regiões da junta soldada.	62
Figura 5.11	Comparação das densidades de corrente passiva (i_{pass}), em H_2SO_4 0,05M, das diferentes regiões da junta soldada.	64
Figura 5.12	Comparação das densidades de corrente crítica (i_{crit}), em H_2SO_4 0,05M, das diferentes regiões da junta soldada.	64
Figura 5.13	Taxa de corrosão da junta soldada em H_2SO_4 0,05 M, obtida por polarização linear, em função das diferentes regiões da junta soldada.....	66
Figura 5.14	Microestrutura da região MB após ataque eletrolítico em ácido oxálico por 1,5 min.	67
Figura 5.15	Microestrutura da região ZTA após ataque eletrolítico em ácido oxálico por 1,5 min.	68
Figura 5.16	Microestrutura da região ZTMA após ataque eletrolítico em ácido oxálico por 1,5 min.	69
Figura 5.17	Microestrutura da região AC após ataque eletrolítico em ácido oxálico por 1,5 min.	70
Figura 5.18	Comparação entre as curvas de polarização do ensaio de reativação potenciodinâmica para as diferentes regiões da junta.	72

Figura 5.19	Grau de sensitização (I_p/I_a) para as diferentes regiões da junta soldada.	73
Figura 5.20	(a) MO e (b) MEV da microestrutura do MB após o DL-EPR, mostrando o intenso ataque entre as ripas de martensita.	74
Figura 5.21	(a) MO e (b) MEV da microestrutura da ZTA após o DL-EPR, mostrando o ataque entre os contornos de fases entre a ferrita- δ e a martensita.	75
Figura 5.22	(a) MO e (b) MEV da microestrutura da ZTMA após o DL-EPR, mostrando o ataque entre os blocos de martensita.	76
Figura 5.23	(a) MO e (b) MEV da microestrutura do AC após o DL-EPR, mostrando leve ataque nos contornos e no interior dos blocos de martensita.	77
Figura 5.24	Comparação entre as curvas de polarização anódica obtidas em solução de NaCl 3,5%, para as diferente regiões da junta soldada.	79
Figura 5.25	Curva de polarização anódica representativa obtida em solução de NaCl 3,5%, para a região ZTA/ZTMA.	79
Figura 5.26	Potencial de pite (E_{pite}) e potencial de corrosão (E_{corr}) em função da região da junta soldada.....	81
Figura 5.27	MEV da microestrutura do MB após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de NaCl 3,5%.....	82
Figura 5.28	MEV da microestrutura da (a) ZTA e (b) ZTMA após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de NaCl 3,5%.....	83
Figura 5.29	MEV da microestrutura do AC após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de NaCl 3,5%.....	84

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono são utilizados na indústria de petróleo e gás como uma alternativa prática e econômica para substituição dos aços carbono com inibidores de corrosão e parte dos inoxidáveis dúplex na construção de tubulações. Conhecida como Supermartensíticos, essa nova classe de ligas possui boa resistência à corrosão e boa soldabilidade quando comparada aos tradicionais martensíticos. A redução do teor de carbono, em torno de 0,01%, combinado com a adição de níquel e molibdênio na liga foi a forma encontrada de se melhorar a soldabilidade, bem como as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do material.

O maior desafio com relação aos aços inoxidáveis Supermartensíticos é o desenvolvimento de processos de soldagem rápidos, confiáveis, econômicos e que evitem ou minimizem o uso do tratamento térmico pós-soldagem. Nesse sentido, novos e avançados processos têm sido estudados para serem aplicados na soldagem transversal das tubulações construídas a partir desses novos materiais, dentre os quais se destaca o processo de soldagem no estado sólido – Soldagem por Fricção Radial – SFR.

Os processos de soldagem influenciam a resistência à corrosão da junta soldada e como o desenvolvimento dos aços inoxidáveis supermartensíticos é relativamente recente, muitas de suas propriedades ainda são motivos de investigação, em particular a resistência à corrosão de juntas soldadas.

Essas considerações representam a motivação principal para o desenvolvimento deste projeto de mestrado, que visa estudar a resistência à corrosão de juntas soldadas por SFR de aços inoxidáveis Supermartensíticos.

2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi estudar a resistência à corrosão, de diferentes regiões de uma junta soldada por fricção radial – SFR de aços Supermartensíticos, através de métodos eletroquímicos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Esse capítulo apresenta a revisão bibliográfica feita sobre o assunto proposto ao trabalho. Inicialmente, uma visão geral sobre os aços inoxidáveis Supermartensíticos e sobre o processo de soldagem por fricção radial - SFR é apresentada. A seguir, detalhes sobre as formas de corrosão dos aços inoxidáveis e os métodos eletroquímicos utilizados para estudo da corrosão são apresentados. Ao final, o efeito do tratamento térmico de revenimento e da soldagem sobre a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é abordado.

3.1 Introdução

Devido às suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, os aços inoxidáveis são materiais de grande importância tecnológica e econômica. São utilizados em diversos segmentos da indústria, como na indústria química, petroquímica, de processo e de energia.

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contêm teores de cromo (Cr) de no mínimo 12% em sua composição, com ou sem a adição de outros elementos de liga. A resistência à corrosão dessas ligas é atribuída à presença de um filme superficial de óxido, chamado de filme passivo.

A adição de outros elementos de ligas, tais como, níquel (Ni) e molibdênio (Mo) entre outros, melhora as propriedades mecânicas e resistência à corrosão do aço inoxidável, além de facilitar sua fabricação e usabilidade. Estas modificações na composição química possibilitam a obtenção de diferentes microestruturas. Por isso, os aços inoxidáveis são divididos em cinco grupos com base na microestrutura: austeníticos, ferríticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e dúplex [1].

Deve-se ressaltar que, além da composição química, o processamento também pode causar mudanças microestruturais (por exemplo, tratamentos térmicos, deformação mecânica e soldagem) e, portanto, alterar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do material.

3.2 Aços Inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas ferrosas com teores de cromo maiores que 12%, elementos de liga como níquel e molibdênio e quantidade suficiente de carbono (0,1 – 1%) capaz de promover a transformação martensítica. A transformação martensítica ocorre quando um aço austenitizado é submetido a um resfriamento suficientemente elevado capaz de evitar os processos de decomposição da austenita via difusão. A martensita é uma fase metaestável que consiste de uma solução sólida supersaturada em carbono e que possui estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado. Como a martensita é uma fase metaestável, se houver suficiente ativação térmica haverá a tendência de sua decomposição nos seus produtos mais estáveis, que são as fases ferrita e carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ [2].

A martensita é muito dura e frágil. Assim, para tornar os aços temperados mais dúcteis e tenazes, é realizado o tratamento de revenimento, que consiste em aquecer o aço durante certo tempo a temperaturas elevadas, sem que haja austenitização do material. Além da precipitação de carbonetos, diversas outras reações ocorrem durante o revenimento, como segregação de carbono para defeitos do reticulado, recuperação e recristalização da estrutura martensítica.

Os aços martensíticos são utilizados onde uma combinação de elevada resistência mecânica e uma moderada resistência à corrosão é necessária. São empregados na indústria de petróleo e gás há décadas, entretanto, devido ao elevado teor de carbono, a soldagem desses materiais requer tratamentos térmicos pós-soldagem (TTPS) longos para alcançar propriedades mecânicas aceitáveis e resistência à corrosão adequada na zona termicamente afetada (ZTA) da junta. Por isso, o uso desses aços em linhas de escoamento é limitado a aplicações onde os componentes soldados são pequenos e podem ser colocados em fornos de aquecimento ou procedimentos de soldagem não são necessários [3,4].

Recentemente, esses materiais sofreram modificações e novas ligas, com boa soldabilidade e resistência à corrosão melhorada, foram desenvolvidas, a partir de então, esses aços inoxidáveis foram chamados de

Supermartensíticos ou Super 13Cr. O melhor desempenho foi o resultado obtido ao se manter baixo o teor de carbono (teor em torno de 0,01% C) e adicionar os elementos de liga níquel e molibdênio à liga [5].

3.2.1 Metalurgia Física dos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos

A idéia inicial por trás do desenvolvimento das ligas supermartensíticas foi aumentar a soldabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos pela redução do teor de carbono (teor em torno de 0,01%), dessa forma, a precipitação de carbonetos seria minimizada e a junta soldada apresentaria propriedades mecânicas aceitáveis e boa resistência à corrosão [6]. Porém, como o carbono é um elemento austenitizante, sua redução afeta o diagrama de fases desses materiais (Figura 3.1 (a)), ao ponto que para teores de cromo maiores que 13%, numa liga com 0,01% de carbono, o campo de fase austenítico (γ) desaparece completamente (Figura 3.2 (b)).

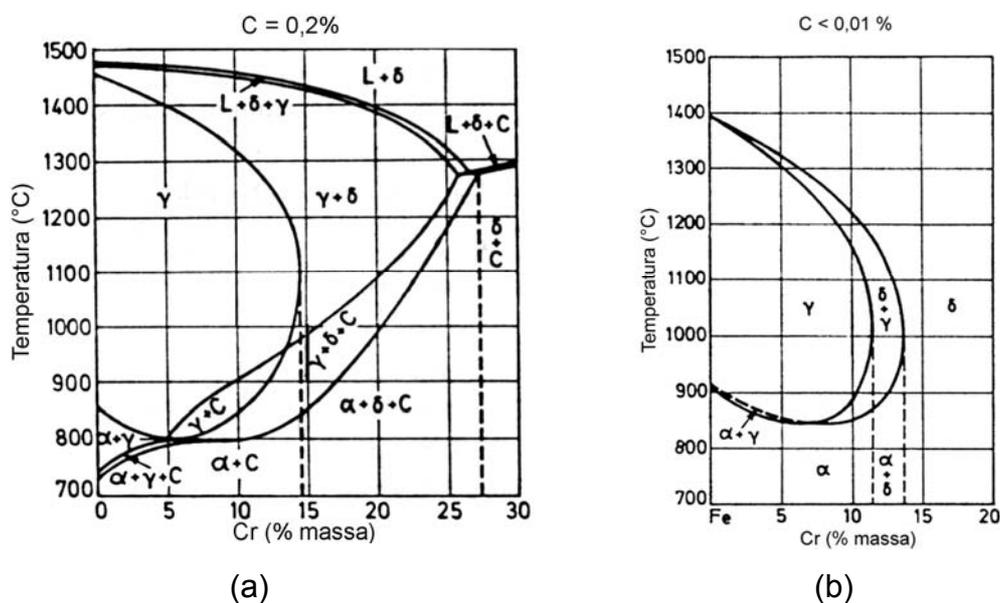


Figura 3.1 Seções do diagrama de fases ternário Fe-Cr-C em (a) 0,2% de C e (b) 0,01% de C [7].

A manutenção do campo de fase austenítico (γ) à temperatura de solubilização é fundamental para se obter uma liga com estrutura martensítica sem a presença de ferrita- δ . No entanto, como se pode observar pela Figura 3.1 (b), a combinação de 0,01%C e 12%Cr produz uma liga muito próxima ao limite da fase γ e nesse caso, a ferrita- δ também seria formada à temperatura de solubilização devido à carência de elementos austenitizantes. Assim, para se obter uma microestrutura totalmente austenítica à temperatura de solubilização, alguns elementos austenitizantes, como Ni, Co, Cu e Mn foram adicionados ou tiveram seus teores aumentados para estabilizar e expandir o campo de fase γ . Dentre esses elementos, o níquel é o que possui o efeito mais forte [2] e sua influência sobre a extensão do campo de fase γ no diagrama Fe-Cr pode ser observado na Figura 3.2.

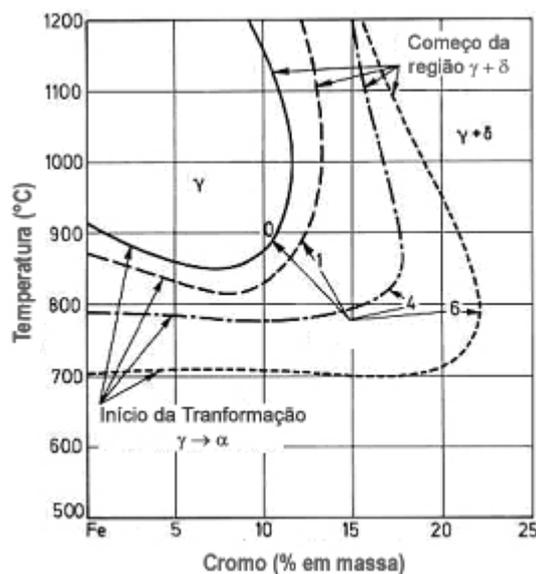


Figura 3.2 Influência do Ni sobre a extensão do campo de fase γ no sistema Fe-Cr [7].

O efeito do Ni foi de importância decisiva para o desenvolvimento dos aços supermartensíticos, como a Figura 3.2 mostra, com adição de Ni o campo de fases γ é expandido em direção à maiores teores de cromo e temperaturas menores. Com essa expansão do campo de fase γ , a formação da indesejável ferrita - δ à temperatura de solubilização pode ser evitada.

Embora a adição de Ni, Co, Cu e Mn seja necessária para estabilizar o campo de fase γ e evitar a formação de ferrita- δ à temperatura de solubilização, a adição em excesso faz com que austenita fique retida na estrutura da liga, pois a temperatura final da transformação martensítica (M_F) cai abaixo da temperatura ambiente [5].

O molibdênio foi adicionado para aumentar a resistência à corrosão das ligas supermartensíticas. Este é um elemento ferritizante e abaixa a temperatura de início da transformação martensítica (M_S) [8].

O efeito da adição combinada dos elementos de liga Cr, C, Ni e Mo pode alterar a faixa de transformação martensítica (M_S e M_F) e modificar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão da liga. Kondo et al [8], considerando o efeito dos elementos de liga na microestrutura final e baseando-se em observações microestruturais produziu um diagrama experimental (Figura 3.3) mostrando as fronteiras das regiões martensíticas, austeníticas e ferríticas obtidas a temperatura ambiente em um sistema 0,01%C-Fe-Cr-Mo.

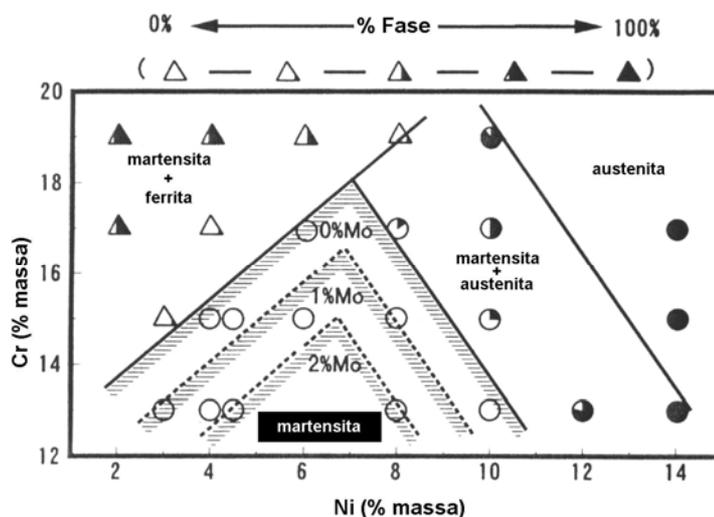


Figura 3.3 Diagrama experimental mostrando as fronteiras das fases austenita, martensita e ferrita como função dos teores de Cr, Ni e Mo para 0,01% de C, após a austenitização a 1050°C e resfriamento ao ar [8].

Por meio desse diagrama, observa-se a existência de uma pequena região de fase martensítica, virtualmente sem ferrita - δ ou austenita retida, na qual se pode variar os elementos de liga e obter as propriedades mecânicas e resistência à corrosão desejadas numa liga supermartensítica.

3.2.2 As Ligas Supermartensíticas

Na tentativa de se otimizar os custos de produção dessa nova família de materiais, evitando-se gastos desnecessários com elementos de liga, três ligas de aços supermartensíticos foram desenvolvidas com o objetivo de se obter propriedades mecânicas semelhantes e, no entanto, diferentes níveis de resistência à corrosão para a aplicação em poços de petróleo e gás com quantidades variáveis de H_2S e cloretos. A Tabela 3.1 mostra a classificação sugerida por Dulfrane [5] para as três ligas supermartensíticas, de acordo com a faixa de composição química dos elementos majoritários e em função da resistência à corrosão.

Tabela 3.1 Ligas supermartensíticas de acordo com a composição química e resistência à corrosão [5].

	Baixa Liga	Média Liga	Alta Liga
C (%)	0,01	0,01	0,01
Cr (%)	11	12	12
Ni (%)	2	4,5	6,5
Mo (%)	-	1,5	2,5
T (°C)	20 – 100	20 – 100	20 – 100
p_{CO_2} (bar)	10 bar	20	20
p_{H_2S} (mbar)	-	5	50
pH	3,5 - 4,5	3,5 - 4,5	3,5 - 4,5
Cl ⁻ (ppm)	600 - 1×10^5	600 - 1×10^5	600 - 1×10^5

Algumas observações devem ser notadas:

1. a composição das classes pode variar de acordo com o fabricante;

3.2.3 Tratamento Térmico e Propriedades Mecânicas

De acordo com Mertens [10], os aços supermartensíticos são endurecidos através de resfriamento rápido após solubilização em temperaturas entre 1040°C e 1065°C. A transformação martensítica (M_S e M_F) ocorre em diferentes temperaturas e depende da composição da liga, como pode ser visto através da tabela 3.2 [9]. Na condição “como temperado”, esses aços apresentam elevada resistência mecânica e um baixo nível de tenacidade, que inviabiliza o uso para a maioria das aplicações. Dessa forma, para conseguir um ótimo balanço entre resistência mecânica e tenacidade esses aços são revenidos em faixas de temperaturas próximas à AC_1 [9].

Tabela 3.2 Temperaturas de transformação martensítica para as diferentes ligas supermartensíticas [9].

	11Cr 2Ni	12Cr 4,5Ni 1,5Mo	12Cr 6Ni 2,5 Mo
M_S (°C)	360	250	150
M_F (°C)	220	120	30
AC_1 (°C)	650	640	630

Durante o revenimento, ocorre a formação de austenita finamente dispersa na matriz martensítica que contribui para as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão desses materiais [9,11,12]. A influência da temperatura de revenimento sobre o teor de austenita retida é ilustrada na Figura 3.5 para um aço 12Cr6,5Ni2,5Mo (alta liga) [7]. A figura mostra que alguma austenita, nomeada no gráfico como Au_1 , fica retida durante a transformação $\gamma \rightarrow$ martensita; posteriormente, durante o revenimento em temperaturas próximas à AC_1 , ocorre a formação de austenita finamente dispersa, chamada de Au_2 , que permanece durante o resfriamento, pois é suficientemente enriquecida com elementos austenitizantes e, de acordo com a literatura [13,14], é a causa da elevada tenacidade dos aços inoxidáveis martensíticos baixo carbono. Nos procedimentos de revenimento realizados acima de 620°C, ocorre a formação de um segundo tipo de austenita, chamada

de Au_3 , e com o aumento da quantidade dessa austenita, o enriquecimento com elementos austenitizantes é menos pronunciado e assim, a fração de austenita finamente dispersa, Au_2 , diminui progressivamente, sendo dissolvida pela austenita, Au_3 , e desaparecendo completamente para temperatura próximas de 700°C. A austenita, Au_3 , durante o resfriamento se transforma novamente em martensita não revenida.

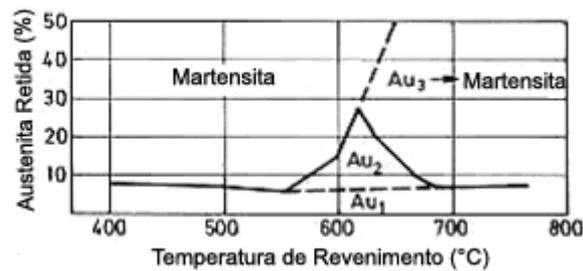


Figura 3.5 Influência da temperatura sobre o teor de austenita retida em um aço do tipo 12Cr-6,5Ni-2,5Mo [7].

Durante o revenimento também ocorre precipitação de carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$ e/ou carbonitretos do tipo $M_2(C,N)$, localizados tanto no interior como nos contornos de grãos, acarretando uma perda de resistência à corrosão [7].

Segundo a literatura [11,12], o conteúdo de austenita retida atua na diminuição da precipitação de carbonetos e carbonitretos de cromo e molibdênio, devido à maior dissolução do carbono e nitrogênio nesta fase.

As propriedades mecânicas típicas, obtidas após tratamento térmico de têmpera e revenimento, para os aços supermartensíticos são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos (valores típicos) [15].

Classificação	σ_E (MPa)	σ_R (MPa)	A (%)	Tenacidade ao impacto (J)		
				0°C	-20°C	-40°C
Baixa Liga	598	751	27	169	138	138
Média Liga	720	882	21	220	201	196
Alta Liga	731	930	26	141	132	116

σ_R = Limite de Resistência à Tração; σ_E = Limite de escoamento a 0,2%; A = Redução de Área

3.2.4 Resistência à Corrosão

Os aços inoxidáveis supermartensíticos foram desenvolvidos com a intenção de substituir outras ligas resistentes à corrosão em ambientes de pouca ou moderada corrosividade.

A redução do teor de carbono possibilitou um aumento no teor efetivo de cromo na matriz martensítica (Figura 3.6), isso trouxe benefícios à resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos, ao ponto que a taxa de corrosão destes aços é 10 a 20 vezes menor que os aços inoxidáveis martensíticos convencionais em ambientes de trabalho com altas temperaturas contendo CO_2 + cloretos.

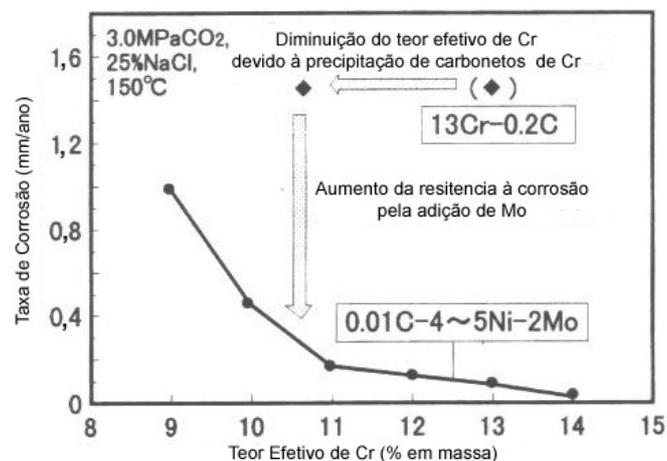


Figura 3.6 Efeito do teor efetivo de Cr na resistência à corrosão em ambiente contendo CO_2 + cloretos [8].

Como a Figura 3.6 mostra, a menor taxa de corrosão apresentada pelos aços supermartensíticos em relação aos martensíticos convencionais é resultado de um maior teor efetivo de cromo na matriz como consequência da minimização da precipitação de carbonetos cromo e da adição de molibdênio.

A adição de molibdênio reduziu a corrosão generalizada, melhorou a resistência à corrosão localizada e também reduziu a suscetibilidade à corrosão por sulfetos – SSC em temperaturas elevadas [16,17]. A Figura 3.7 ilustra o efeito do molibdênio na resistência à corrosão.

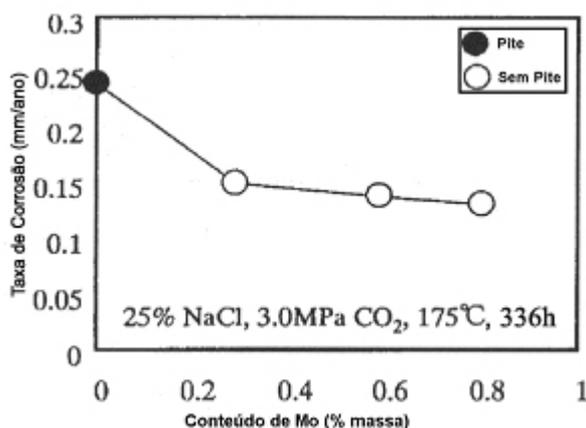


Figura 3.7 Efeito do teor Mo sobre a taxa de corrosão e resistência à corrosão localizada em aços martensíticos [16].

Por meio da Figura 3.7, pode-se observar que pequenas adições de molibdênio, menores que 1%, reduzem a taxa de corrosão e aumentam a resistência à corrosão por pite.

3.3 Soldagem

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são soldáveis sem a necessidade de tratamento térmico pós-soldagem (TTPS) ou com seu uso limitado e, por isso, são particularmente de grande utilidade na construção de tubulações em campos de extração de óleo e gás offshore. A excelente soldabilidade das ligas supermartensíticas é resultante do baixo teor de

carbono presente (em torno de 0,01%), o qual evita deterioração das propriedades mecânicas e resistência à corrosão, causada pela precipitação de carbonetos durante os procedimentos de soldagem.

Entre os supermartensíticos não existem diferenças quanto aos procedimentos de soldagem, de forma geral, para essas ligas devem ser tomados os mesmos cuidados aplicados aos demais aços inoxidáveis. Assim, os maiores desafios para essa nova classe de aços são o desenvolvimento e a aplicação de métodos de soldagem que sejam rápidos, confiáveis, econômicos e que evitem ou minimizem a utilização de TTPS [18]. Nesse sentido, novos e avançados processos têm sido estudados para serem aplicados na soldagem transversal das tubulações, produzidas a partir dos aços supermartensíticos, como o processo de soldagem por feixe de elétrons baixo vácuo – SFE-BV e por laser – SL, conhecidos pela alta densidade de energia, além dos processos de soldagem no estado sólido, como o por fricção radial - SFR.

Dentre esses, os processos de soldagem no estado sólido são candidatos potenciais para a aplicação na produção de tubulações. Uma vez que a junta soldada não apresenta fusão, esses são adequados para uma série de materiais avançados, incluindo aqueles que não podem ou são inadequados para aplicar os processos convencionais de soldagem por fusão. Entre os processos no estado sólido, o processo de Soldagem por Fricção Radial – SFR, que é uma variação do processo de fricção convencional, apresenta grandes vantagens para a aplicação offshore, uma vez que a junta soldada pode ser produzida em segundos e pode-se utilizar consumíveis de mesma composição química que o material de base, resultando na confecção de juntas de alta qualidade, sem a necessidade de TTPS [19-21].

A seguir são descritos os princípios de operação dos processos de soldagem por fricção e por fricção radial.

3.3.1 Soldagem por Fricção

A soldagem por fricção é um processo de união no estado sólido, no qual uma solda é produzida a partir do calor gerado pelo movimento de peças mantidas sob contato superficial e sob pressão de uma contra a outra. Através do atrito entre as extremidades das peças, calor é gerado na interface, então, a temperatura do metal na interface aumenta e como resultado esse se torna mais plástico. Então, as peças são forjadas uma contra a outra e tem-se, assim, a formação de um anel de material forjado ao redor da peça. Após um período de tempo predeterminado ou deslocamento do comprimento das peças, o movimento de rotação é cessado pela ação de um sistema de freio e, geralmente nesse estágio, a força aplicada axialmente aumenta. Essa não só forja o material da interface, mas também age na consolidação da solda. A Figura 3.8 ilustra de uma forma simplificada os estágios do processo de soldagem por fricção, sendo: A - Rotação inicial até que uma das peças atinja a velocidade de rotação apropriada; B – Contato entre as peças; C – Aplicação da força de soldagem e D – Interrupção da rotação e formação do anel forjado ao redor da peça [21,22].

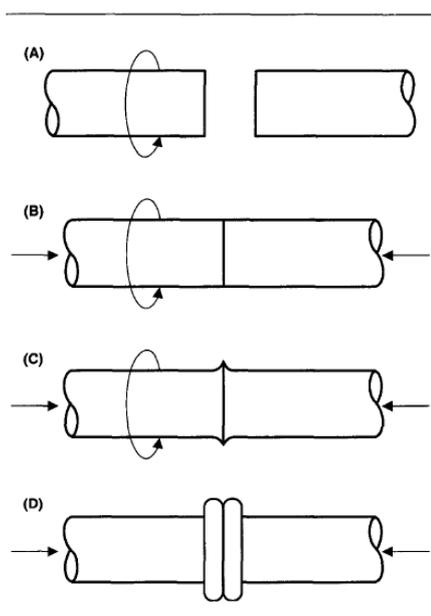


Figura 3.8 Principais estágios do processo de soldagem por fricção [22].

Embora considerado um processo de soldagem no estado sólido, sob certas circunstâncias um filme líquido pode ser produzido na interface de contato entre as peças. Entretanto, por causa do extensivo trabalho a quente durante o estágio final do processo, a junta soldada não apresenta evidências da formação de um estado líquido.

As juntas soldadas por esse processo são caracterizadas por uma zona termicamente afetada estreita, pela presença de material plasticamente deformado ao redor da solda e pela ausência de uma zona de fusão [22].

3.3.2 Soldagem por Fricção Radial

O processo de Soldagem por Fricção Radial - SFR é uma variação do processo de fricção. Neste processo um anel sólido é colocado na junção entre dois tubos adequadamente chanfrados, todo o sistema é fixado e, então, o anel é rotacionado e comprimido progressivamente no chanfro da junta. Dessa forma, o calor produzido pelo atrito e a pressão associada promovem uma soldagem no estado sólido. A Figura 3.9 apresenta uma vista geral do processo de SFR [18, 21].



Figura 3.9 Vista esquemática do processo de soldagem por fricção radial; 1 – Tubo; 2 – Mandril; 3 – Anel consumível [21].

O processo de soldagem por fricção radial – SFR inicia-se ao se colocar junto dois tubos em alinhamento axial com chanfros adequados, depois, a fim de evitar a rotação ou movimento axial, esses tubos são presos por um sistema

de fixação. Um anel consumível com acabamento similar é preso por garras na Unidade de Compressão Radial (UCR), sendo, então, rotacionado e comprimido progressivamente no chanfro em “V” dos tubos. Um mandril resistente ao calor é expandido no interior dos tubos, exatamente sob o local da soldagem, servindo como suporte da raiz da solda e contrapondo à pressão radial de soldagem. O mandril também evita o ingresso de metal através da raiz do tubo, sendo que qualquer material é depois usinado a fim de se ter um acabamento superficial adequado [18,19,21]. Os estágios do processo de SFR são os mesmos utilizados no processo de soldagem por fricção. A Figura 3.10 apresenta um desenho esquemático do conjunto.

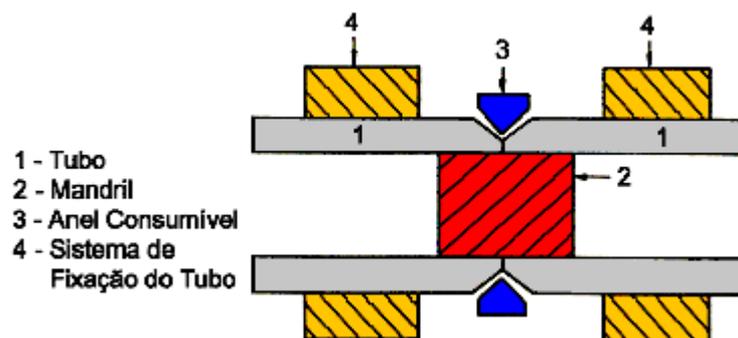


Figura 3.10 Esquema do processo de SFR [21].

Durante o processo de rotação, a fricção do anel consumível produz calor suficiente para que ocorra uma união metalúrgica sólida entre o tubo e o anel consumível. Assim, depois de um período de tempo apropriado e de um deslocamento do anel consumível controlado, a rotação é cessada. A pressão radial é mantida para consolidar a união. A junta soldada é completa em poucos segundos, sendo posteriormente realizada a usinagem das superfícies, inspeção e acabamento [18]. A Figura 3.11 apresenta o aspecto final de um tubo soldado pelo processo SFR.



Figura 3.11 Aspecto característico de uma junta soldada pelo processo de soldagem por fricção radial - SFR [21].

3.4 Corrosão

A corrosão de metais e ligas manifesta-se em diferentes meios, porém o meio em que ela ocorre com mais frequência é o aquoso. Nesse meio a corrosão pode ocorrer de várias formas. Pela remoção uniforme da superfície, a qual é conhecida como corrosão generalizada, e no caso de materiais que apresentam filmes protetores sobre a superfície, pelo rompimento localizado do filme gerando corrosão localizada por pite, intergranular, corrosão-sob-tensão entre outras. O mecanismo pelo qual todas essas formas de corrosão ocorrem é essencialmente eletroquímico e está associado a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior que a distância interatômica, como resultado do movimento de partículas carregadas: íons e/ou elétrons [23]. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais/ligas sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo. São os casos, por exemplo, da medida da taxa de corrosão por meio da técnica de polarização linear de um metal que sofre corrosão generalizada, ou da determinação da suscetibilidade de um metal à corrosão por pite através da determinação do potencial de pite por meio de curvas de polarização anódica.

3.4.1 Curvas de Polarização

As curvas de polarização anódica são muito empregadas no estudo da corrosão dos aços inoxidáveis. Esta técnica consiste em efetuar uma varredura de potenciais, com uma velocidade de varredura constante e conhecida, monitorando a densidade de corrente líquida que flui através da interface metal/solução. A Figura 3.12 mostra uma curva de polarização esquemática de um aço inoxidável em meio de ácido sulfúrico.

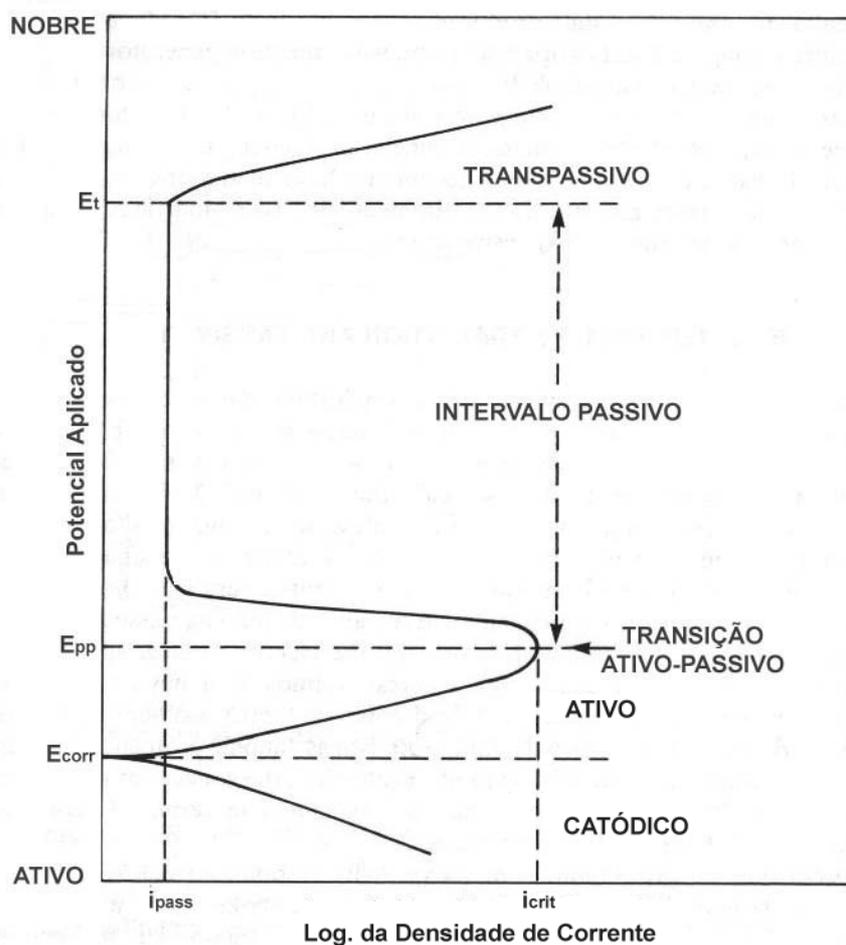


Figura 3.12 Curva de polarização esquemática para um aço inoxidável em solução de H_2SO_4 [1].

Como a Figura 3.12 mostra, inicialmente o aço inoxidável imerso na solução de H_2SO_4 encontra-se no potencial de corrosão (ou potencial de

repouso), E_{corr} , num estado ativo. A aplicação de uma varredura anódica inicialmente provoca um aumento da densidade de corrente até um valor máximo de densidade de corrente, i_{crit} , chamado densidade de corrente crítica, que ocorre no potencial E_{pp} , chamado de potencial de passivação primário. A partir de E_{pp} ocorre a formação de um filme superficial de óxido, que confere proteção ao aço inoxidável, e a densidade de corrente cai até um valor muito baixo, i_{pass} , chamado de densidade de corrente passiva e permanece em valores baixos (embora, na prática, não necessariamente constantes) sobre uma ampla faixa de potenciais conhecida como faixa de potencial passivo.

Continuando a aumentar o potencial aplicado na direção nobre, a densidade de corrente volta a aumentar no potencial E_t , chamado de potencial de transpassivação. Nesse potencial a película de óxido pode se redissolver sob a forma de íons hidrolizados, no caso o íon CrO_4^{-2} .

Nos aços inoxidáveis contendo níquel e outros elementos de liga, a passivação secundária é normalmente observada quando o potencial se torna muito elevado na região transpassiva. Este fenômeno é caracterizado por uma nova redução na taxa de aumento da densidade de corrente, provocada por uma forte adsorção de oxigênio, ou mais provavelmente pela redeposição de um óxido com valência mais elevada. Logo acima desta região, o aumento da densidade de corrente é devido à evolução de oxigênio pela eletrólise da água [24].

Por meio da técnica de polarização, pode-se estudar a influência da composição química e da microestrutura na forma das curvas de polarização. A seguir são comentados o efeito dos elementos cromo e molibdênio sobre as curvas de polarização de aços inoxidáveis em soluções de ácido sulfúrico.

O aumento do teor de Cr em ligas Fe-Cr promove a diminuição do potencial de passivação primário (E_{pp}), da densidade de corrente crítica (i_{cri}), da densidade de corrente passiva (i_{pass}) e expande a faixa de potencial passivo. Isto é ilustrado claramente pelo estudo de Osozawa e Engell [25], o qual é apresentado na Figura 3.13 e que consistiu na realização de ensaios de polarização para uma série de ligas Fe-Cr-Ni em solução de ácido sulfúrico.

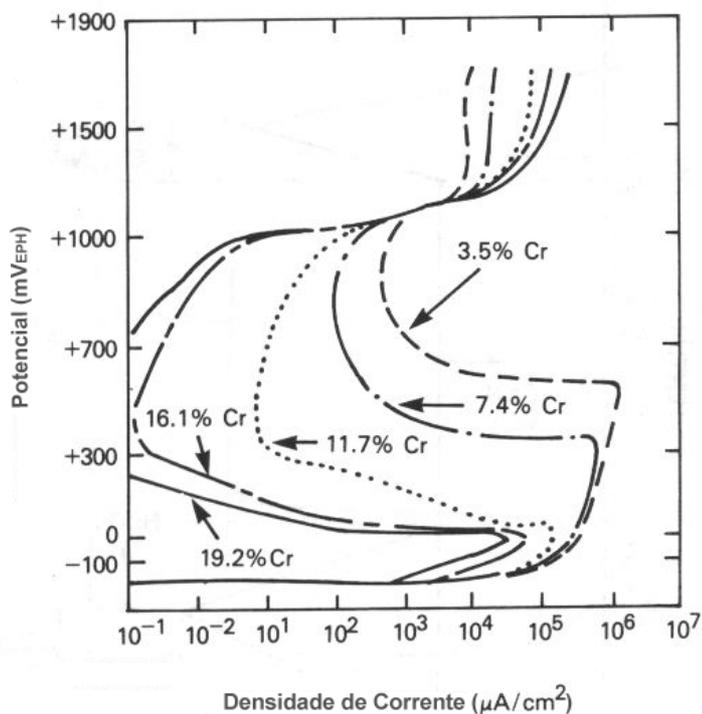


Figura 3.13 Efeito do teor de cromo sobre as curvas de polarização de ligas Fe-Ni-Cr, em solução de H_2SO_4 0,5 M a 90°C . Ligas com teor de níquel na faixa de 8,3 – 9,8% [25].

De acordo com Tullmin e Robinson [26], o aumento do teor de molibdênio promove a diminuição da densidade de corrente crítica (i_{crit}) em soluções de H_2SO_4 , indicando que este elemento deve facilitar a passivação. A Figura 3.14 ilustra o efeito do teor de molibdênio sobre a densidade de corrente crítica de um aço 12% Cr em aço em solução de H_2SO_4 [26].

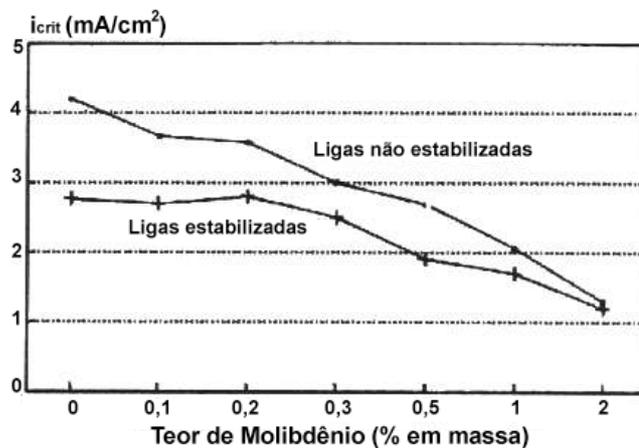


Figura 3.14 Efeito do teor de molibdênio na densidade de corrente crítica, em aços 12%Cr, estabilizados e não estabilizados com titânio, em solução de H₂SO₄ 0,05 M [26].

O efeito da alteração da microestrutura, promovida pela soldagem e/ou tratamento térmico na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis será comentada mais adiante.

3.4.2 Determinação da Taxa de Corrosão

A taxa de corrosão (TC), ou a taxa de remoção de material como uma consequência da ação química, é um parâmetro importante da corrosão e pode ser determinado rapidamente através da técnica eletroquímica de polarização linear. Esta técnica baseia-se na linearidade entre o potencial e a densidade de corrente na região de potenciais próxima ao potencial de corrosão (E_{corr}), usualmente ± 10 mV, conforme ilustrado na Figura 3.15.

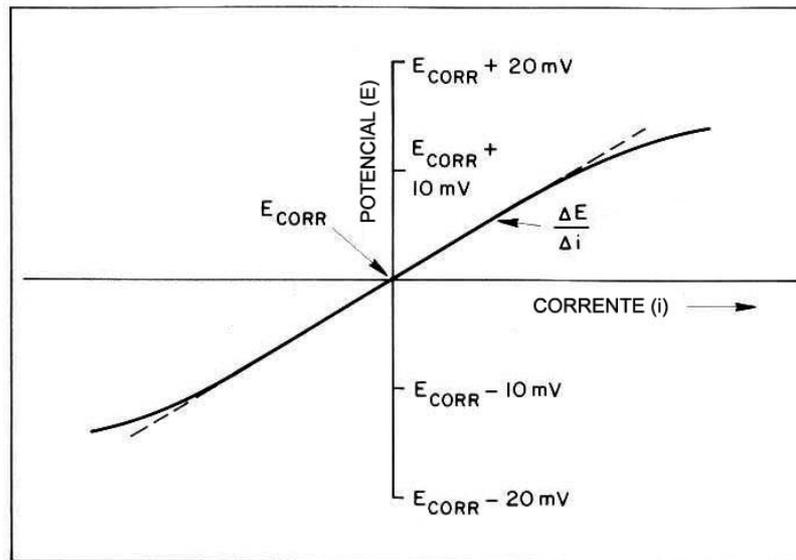


Figura 3.15 Esquema ilustrando a linearidade do potencial com a densidade de corrente em torno do potencial de corrosão [1].

Stern e Geary derivaram a equação de Wagner-Traud, tomando $\Delta E = 0$, e obtiveram [27]:

$$\left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E} \right)_{\Delta E=0} = 2,303 \cdot i^* \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|} \right), \quad (3.1)$$

ou seja:

$$i^* = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p}, \quad (3.2)$$

onde i^* = densidade de corrente de corrosão, b_a e b_c são os declives de Tafel das retas de polarização das reações anódica e catódica, respectivamente, e R_p , que se denomina resistência de polarização, devido as unidades de potencial sobre corrente, é definida por:

$$\left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i \rightarrow 0} = R_p \quad (3.3)$$

R_p é o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva experimental traçada no gráfico do potencial E em função da densidade de corrente i . Como pode ser visto através da equação 3.3, a densidade de corrente de corrosão i^* é inversamente proporcional à R_p .

A equação 3.3 é a base do método de polarização linear para medida da taxa de corrosão e conduz ao cálculo da densidade de corrente de corrosão, i^* . Utilizando-se a lei de Faraday e dados, tais como massa atômica e densidade do metal (ou liga), a densidade de corrosão, i^* , pode então, ser convertida a taxa de corrosão através da relação [27]:

$$TC_{mm/ano} = 0,0033 \cdot i^* \cdot \frac{E}{\rho} \quad (3.4)$$

onde $TC_{mm/ano}$ = taxa de corrosão (milímetros/ano); E = peso equivalente da liga e ρ = densidade da liga ou material metálico (g/cm^3).

3.4.3 Corrosão Intergranular

A corrosão intergranular é um processo de corrosão seletiva nos contornos de grãos devido a alterações em composição química ou de microestrutura que podem ocorrer durante a soldagem e/ou tratamentos térmicos inadequados. No caso dos aços inoxidáveis, os processos de soldagem e/ou tratamentos térmicos inadequados podem provocar a sensibilização do material, estado que consiste na precipitação nos contornos de grão de carbonetos de cromo, e disso resulta o empobrecimento em cromo na matriz adjacente ao carboneto precipitado. Esse empobrecimento em cromo não assegura uma passivação adequada e, como consequência, o aço fica suscetível de sofrer corrosão seletiva nos contornos de grãos [28].

No caso dos aços martensíticos, por apresentarem uma quantidade muito maior de discordâncias e agulhas de martensita dentro dos grãos, possuem muito mais sítios favoráveis a precipitação que os outros tipos de aços. Assim, é de se esperar que durante os tratamentos de sensibilização, a precipitação acompanhada de zonas empobrecidas em cromo não se limite aos

contornos de grão. Dessa forma, o termo suscetibilidade à corrosão intergranular pode não ser adequado, sendo portanto o termo sensitização preferível para os aços martensíticos.

Há um grande número de ensaios por imersão normalizados [29], que podem ser usados para estudo e avaliação da corrosão intergranular, no entanto, estes têm o inconveniente de serem demorados, destrutivos (com exceção do teste em ácido oxálico) e, a menos que seja determinada a perda de massa, são apenas qualitativos.

A técnica eletroquímica de reativação potenciocinética na versão de ciclo duplo, conhecida como DL-EPR (double loop - electrochemical potentiokinetic reactivation) é uma alternativa interessante para estudar a corrosão intergranular dos aços inoxidáveis, pois tem a vantagem de ser rápida, qualitativa, não destrutiva e pode ser realizada em campo.

O método consiste em polarizar potenciodinamicamente, a partir do potencial de corrosão, E_{corr} , até um potencial onde o material se torna passivo. Uma vez atingido este potencial, a direção de varredura é invertida e o material é polarizado novamente até o potencial de corrosão. Esta reativação leva à quebra da película passiva preferencialmente nas zonas empobrecidas em cromo dos aços sensitizados [30]. Dessa forma, são obtidos dois picos de corrente, conforme ilustrado na Figura 3.16.

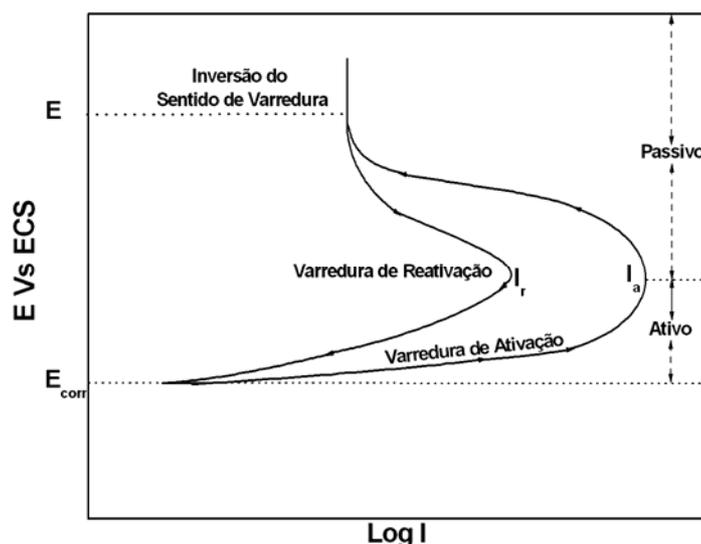


Figura 3.16 Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxidável sensitizado.

Na curva de polarização anódica (obtida a partir do potencial de corrosão até o potencial de passivação), o pico de densidade de corrente é designado como I_a , enquanto na de polarização catódica, que é uma curva de reativação, tem-se o pico de densidade de corrente I_r .

Neste método, a medida do grau de sensitização é normalmente feita por meio da relação entre os dois picos de corrente, isto é, pela relação I_r/I_a .

Inicialmente, este método foi desenvolvido para medir o grau de sensitização em aços inoxidáveis austeníticos [30], em soluções de H_2SO_4 0,5M + KSCN 0,01M a 30°C e com velocidade de varredura de 1,67 mV/s, no entanto, com alguns ajustes nas condições experimentais (solução, temperatura e velocidade de varredura), ele também é efetivo na detecção da sensitização em aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos [31].

3.4.4 Corrosão por pite

A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada que ocorre quando materiais capazes de se passivarem são expostos a um meio contendo espécies aniônicas agressivas, em particular cloretos. Sua principal característica é a formação de cavidades na superfície do metal, sendo uma das formas de corrosão mais freqüentes e de maior preocupação nos aços inoxidáveis.

A corrosão por pites se propaga através de dois processos diferentes: a nucleação e o crescimento. Na nucleação, ocorre dissolução dos sítios ativos existentes na película passiva, enquanto que no crescimento ocorre dissolução do metal de base pela solução contida no interior.

A nucleação de um pite é precedida da ruptura da película passiva, promovida geralmente pelos íons Cl^- ou outros íons halogênios. São numerosos os modelos que procuram explicar os mecanismos de atuação destes íons na ruptura da película passiva [32]:

- *Adsorção de íons cloreto* – considera que a formação do pite seja resultado de uma adsorção competitiva entre o oxigênio e íons cloreto na película passiva;
- *Migração de íons cloreto pela película passiva* – propõe que o pite é formado quando os íons cloreto atingem a interface metal/película, pela migração destes íons através da película;
- *Quebra da película passiva* – a presença de íons cloreto na película passiva diminuiria a tensão superficial da interface película/solução, que pela interação repulsiva entre íons poderia causar a abertura de fendas na película, levando à formação de pites;
- *Formação de cloretos metálicos estáveis* – considera que determinada concentração de íons cloreto na solução, combinada com uma diferença acentuada de potencial entre o metal e a solução, torna um cloreto $MeCl$, mais estável termodinamicamente que o óxido/óxido-hidróxido que forma a película passiva
- *Coalescimento de lacunas catiônicas na película passiva*- assume que a película passiva possua estrutura cristalina, ocorrendo a difusão de ânions da interface película/solução, enquanto que a difusão dos cátions é no sentido contrário. Os cátions, ao deixarem a interface metal/película, criam uma lacuna, que tende a se difundir para o interior do metal. Mas caso o fluxo de cátions para a interface película/solução seja maior que o fluxo de lacunas para o interior do metal, ocorrerá um acúmulo de lacunas na interface metal/película, que podem coalescer e dar origem a uma ruptura local de película. Os íons cloreto favoreceriam o processo, pois sua adsorção nas camadas externas da película passiva promoveria um aumento do fluxo de cátions em direção à solução.

Uma vez que o pite tenha se iniciado, seu crescimento se dá por um processo autocatalítico, ou seja, os produtos de corrosão no fundo do pite produzem condições necessárias para que o pite continue a crescer [33].

A propagação do pite envolve a dissolução do metal pela reação anódica no fundo do pite (equação 3.5) e o balanceamento pela reação catódica na superfície adjacente (equação 3.6).



O aumento da concentração dos íons M^{+n} dentro do pite resulta na migração dos íons Cl^- para manter a neutralidade. O cloreto metálico formado M^+Cl^- é hidrolizado pela água, formando o hidróxido metálico e ácido (equação 3.7):



Os íons H^+ e Cl^- resultantes acidificam o meio e estimulam a dissolução de mais íons M^{n+} do metal e o processo descrito anteriormente é repetido e acelerado com o tempo.

De acordo com Frankel [33], a manutenção do processo autocatalítico só é possível caso não ocorra repassivação da superfície dos pites. Isto seria conseguido através de uma acidificação crítica, ou seja, de um pH crítico. Esta acidificação depende do produto da densidade de corrente no pite pela profundidade do mesmo. Quanto mais profundo o pite, maiores seriam as variações de composição, bem como de pH da solução contida no interior do mesmo.

As curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas são um dos métodos mais simples e utilizados para estudar a corrosão por pite. Estas podem evidenciar a influência dos fatores relativos ao material e ao meio corrosivo na resistência à corrosão por pite

A corrosão por pite em aços inoxidáveis somente ocorre num dado meio em potenciais de eletrodo iguais ou superiores a um determinado potencial, conhecido como potencial de pite, E_{pite} . Assim, esse potencial tem-se constituído num parâmetro básico na avaliação da resistência à corrosão de um material a esse tipo de ataque.

Nas curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas em meio contendo cloretos, o E_{pite} é determinado diretamente das curvas de polarização anódica e caracteriza-se por um aumento brusco na densidade de corrente, conforme ilustrado na Figura 3.17.

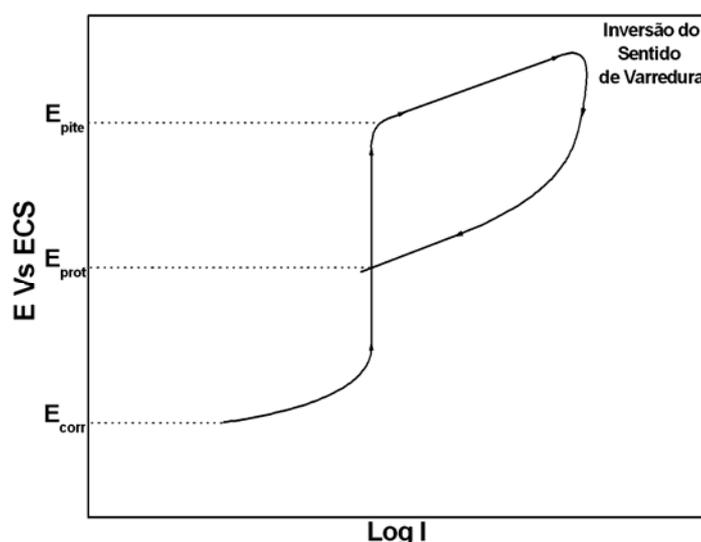


Figura 3.17 Curvas de polarização cíclica esquemática mostrando E_{pite} e E_{prot} para um aço inoxidável.

O método consiste em realizar o levantamento da curva de polarização anódica do material dentro de uma solução contendo íons cloreto, a partir do potencial de corrosão. Quando a densidade de corrente, após um aumento brusco, atinge um determinado valor, reverte-se a direção de varredura de potencial. Com isso, a densidade de corrente em geral volta a diminuir e a varredura na direção catódica é mantida até a curva descendente cruzar com a curva ascendente.

O potencial de proteção (E_{prot}), que corresponde ao potencial onde ocorre a passivação dos pites, é aquele em que a curva descendente intercepta a curva ascendente, como mostrado na Figura 3.17.

De acordo com a norma ASTM G61-86 [34], os materiais que apresentam potenciais de pites (E_{pite}) mais nobres são considerados menos suscetíveis à corrosão localizada.

Como já mencionado anteriormente, os resultados obtidos pelos ensaios de polarização anódica podem ser utilizados para a avaliação da influência dos fatores relativos ao material. A seguir são discutidos os fatores relativos ao material de importância para o presente trabalho.

Nos aços inoxidáveis, o cromo é considerado o elemento mais efetivo na prevenção à corrosão por pites, sendo que o aumento da concentração de cromo em solução sólida desloca o E_{pite} para potenciais mais nobres, ao ponto que ligas Fe-Cr com teores de cromo maiores que 40% massa são resistentes à corrosão por pites [32,33,35]. O aumento do teor de Ni aumenta moderadamente a resistência à corrosão por pite de ligas Fe-Cr [33].

Pequenos aumentos no teor de molibdênio nos aços inoxidáveis podem reduzir altamente a suscetibilidade à corrosão por pites. No entanto, o molibdênio só é particularmente efetivo na presença de cromo [32]. De acordo Kraack et al [36], as principais teorias a respeito do mecanismo pelo qual o molibdênio atua na resistência ao pite se resumem em: (1) formação de filme passivo com estrutura vitrificada; (2) eliminação de sítios ativos na superfície da amostra pela formação de hidróxidos ou molibdatos; e (3) um aumento da repassivação.

Nos aços supermartensíticos, segundo Hashizume et al [17], o potencial de pite é governado principalmente pela quantidade de cromo na matriz, entretanto, o potencial de pite também se torna mais nobre quando se aumenta o teor de molibdênio na liga. O molibdênio é incorporado ao filme com diferentes estados de oxidação, dentre os quais, o produto de corrosão do molibdênio, MoO_4^{2-} que é mais estável, age na estabilização e reparo do filme de óxido de cromo. Amiata et al [35] também atribuiu o efeito do Mo como um estabilizador do filme passivo, ajudando na sua manutenção.

O efeito dos elementos de liga em solução sobre a curva de polarização de um aço inoxidável em uma solução contendo cloretos é esquematizado na Figura 3.18 [37].

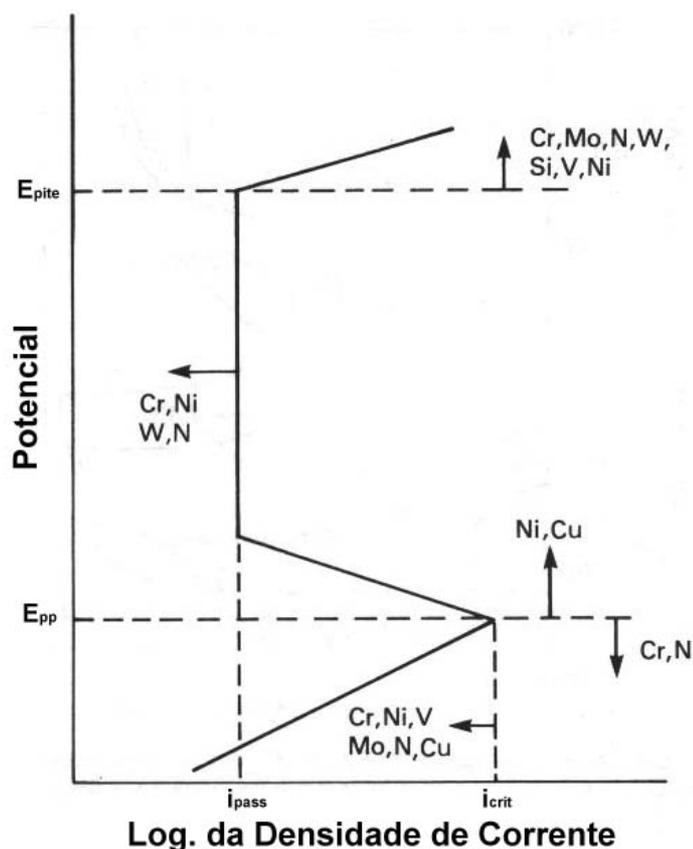


Figura 3.18 Resumo esquemático do efeito dos elementos de liga em aços inoxidáveis sobre a curva de polarização anódica em solução de HCl [37].

Na maioria dos aços comerciais, as heterogeneidades na composição química e na microestrutura não podem ser evitadas durante os processos de fabricação e de beneficiamento. Tais heterogeneidades, como inclusões, partículas de fases secundárias, contornos de grão com impurezas segregadas e danos mecânicos na superfície são muitas vezes locais preferenciais de nucleação de pite, pois são regiões onde a película passiva é defeituosa e possui menor resistência à corrosão [32].

Knustsen e Ball [38] verificaram que um aumento na densidade de inclusões de MnS em aços inoxidáveis acarreta diferenças significativas na resistência à corrosão localizada. Em particular, a dissolução das inclusões de

MnS promove a formação de micropites, a redução do potencial de pite e um aumento da suscetibilidade à corrosão por fresta. De acordo com Ryan et al [39], ocorre uma significativa redução no teor de cromo na matriz do aço ao redor de inclusões de sulfeto de manganês (MnS), fato que torna essas regiões mais suscetíveis à altas taxas de dissolução e promove a corrosão por pite.

De acordo com Kimura M. et al [11], o conteúdo de austenita não influencia a resistência à corrosão por pites do aço supermartensítico. No entanto, Bilmes, P.D. [12], observaram que o aumento do conteúdo de austenita no aço supermartensítico, desloca o potencial de pite para valores mais nobres, devido a diminuição de precipitados de Cr e Mo em função do aumento da solubilidade do C e N nesta fase.

Segundo Hara, t. et al [40], a presença da ferrita δ aumenta a susceptibilidade a corrosão por pite, na medida em que gera a presença de zonas empobrecidas em Cr perto dos contornos desta fase, advindos da precipitação de carbetos e nitretos de cromo.

3.5 Efeito do Tratamento Térmico na Resistência à Corrosão

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos é muito influenciada pelo tratamento térmico. Durante o tratamento de solubilização, dependendo da temperatura de solubilização, ocorre a dissolução parcial ou total dos precipitados, levando à obtenção de uma distribuição homogênea dos elementos de liga no aço temperado. No entanto, durante o revenimento ocorrem fenômenos de precipitação e, dependendo dos parâmetros temperatura e tempo de revenimento, a resistência à corrosão pode ser diminuída drasticamente.

Truman [41] estudou o efeito da temperatura e tempo de revenimento na taxa de corrosão de aços inoxidáveis martensíticos e atribui a diminuição da resistência à corrosão à precipitação de carbonetos ricos em cromo durante o revenimento. Dessa forma, ocorreria uma diminuição da resistência à corrosão devido à carência de cromo nas vizinhanças dos carbonetos precipitados. A

Figura 3.19 mostra alguns dos resultados de Truman, nessa pode-se observar que para cada temperatura de tratamento existe um certo tempo onde ocorre a máxima taxa de corrosão, passado o qual o aço tem sua resistência continuamente restabelecida devido à difusão do cromo em direção às zonas empobrecidas.

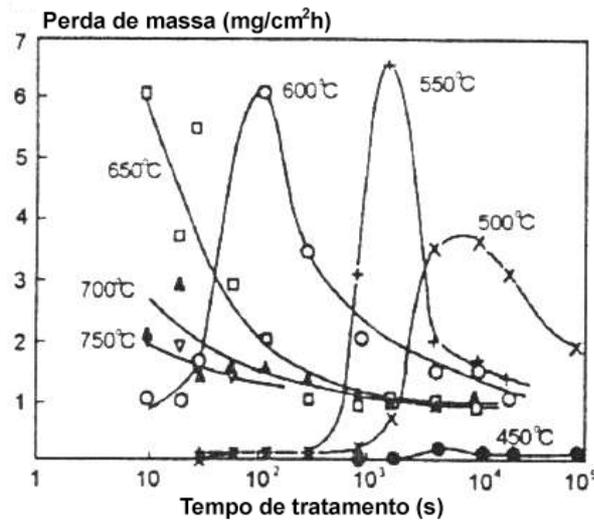


Figura 3.19 Taxas de corrosão para um aço martensítico 0,29%C-13%Cr, revenido a várias temperaturas, em solução 10% ácido nítrico a 20°C [41].

Lim et al [42], usando um aço martensítico baixo carbono (0,01%C – 12%Cr) desenvolveram um “mapa de revenido”, ilustrado na Figura 3.20, que mostra os fenômenos da sensitização e recuperação como uma função do tempo e da temperatura de revenimento. As regiões sombreadas delimitam as combinações tempo-temperatura que causariam a sensitização e a recuperação. O termo recuperação se refere ao desaparecimento das regiões empobrecidas em cromo na vizinhança dos precipitados devido à difusão do cromo da matriz.

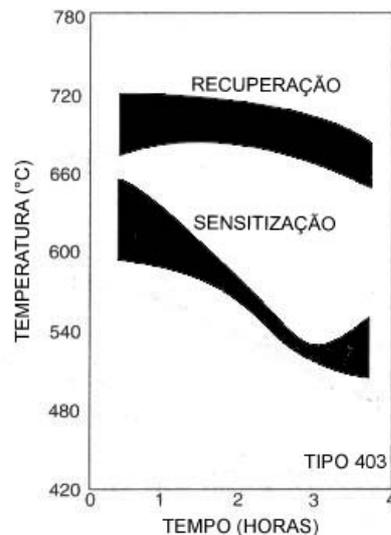


Figura 3.20 “Mapa de revenido” para o aço inoxidável martensítico baixo carbono (0,01%C – 12%Cr) [42].

Miao et al [43], estudaram o efeito dos parâmetros temperatura e tempo de revenido na microestrutura do aço inoxidável martensítico baixo carbono (0,01%C – 12%Cr) por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e concluíram que a sensitização e a perda de resistência à corrosão provocada por revenimentos na faixa de 600 - 660°C (Figura 3.20) é devido à precipitação de carbonetos de cromo grosseiros do tipo $Cr_{23}C_6$, que se concentram tanto nos antigos contornos de grãos austeníticos quanto entre as ripas de martensita, formando uma região empobrecida em cromo adjacente aos carbonetos precipitados.

Ono et al[44], observaram que tanto as curvas de polarização obtidas em solução de ácido sulfúrico como o potencial de pite são modificados pelo revenido dos aços martensíticos, com notável aumento da densidade de corrente passiva e diminuição do potencial de pite, e atribuíram esses fatos à precipitação de carbonetos ou carbo-nitretos de cromo.

Kimura et al [11], verificaram que a precipitação de carbonetos durante o revenimento dos aços supermartensíticos diminui o potencial de pite, a tal ponto que a martensita revenida possui uma resistência ao pite menor do que a martensita temperada, sem precipitados.

3.6 Efeito da Soldagem na Resistência à Corrosão

O calor liberado durante o processo de soldagem impõe flutuações de temperatura (ou ciclos térmicos) ao longo da junta soldada que acarretam mudanças microestruturais principalmente nas regiões do metal de base adjacentes à solda (ZTA) e, conseqüentemente, influenciam as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão da junta.

De acordo com a literatura [45-51], à medida que se afasta da linha de fusão de uma solda de um aço supermartensítico, as temperaturas máximas atingida pelas regiões adjacentes decrescem. Dessa forma, a ZTA foi caracterizada por microscopia ótica [45,48,51] e subdividida em cinco regiões, como ilustrado na Figura 3.21.

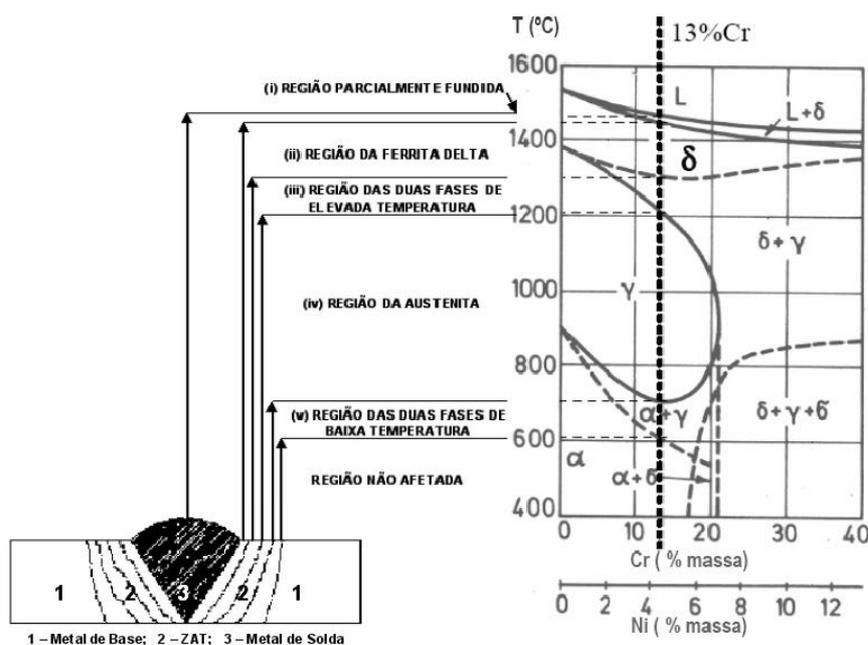


Figura 3.21 Diagrama esquemático ilustrando as mudanças microestruturais que ocorrem dentro ZTA durante a soldagem de um aço supermartensítico de acordo com o diagrama de fase para ligas Fe-Cr-Ni [45,48].

A Figura 3.21 apresenta um diagrama de fases para ligas Fe-Cr-Ni mostrando como diferentes pontos da ZTA alcançam campos de fases diferentes durante a soldagem. Por meio desta, pode-se observar a existência

de cinco regiões distintas, cujas características são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Características da ZTA de um aço supermartensítico [51].

Região	Característica
1) Região parcialmente fundida	Região adjacente à linha de fusão, composta pelo metal fundido e ferrita- δ em formação.
2) Região da ferrita- δ	Caracteriza-se pela transformação completa em ferrita- δ , com crescimento de grão.
3) Região das duas fases ($\delta+\gamma$) de elevada temperatura	Caracterizada pela transformação de γ em δ durante o aquecimento. Região de alta temperatura.
4) Região da austenita	Formação de austenita no aquecimento, numa certa região.
5) Região das duas fases ($\alpha+\gamma$) de baixa temperatura	Caracterizada pela transformação parcial de martensita revenida em austenita no aquecimento.

Após a soldagem, as características dessas regiões dependem basicamente da temperatura atingida (região de fase) e das condições de resfriamento.

O crescimento de grão e a retenção de ferrita- δ ocorrem nas regiões da ZAT que atingiram o campo de fases da ferrita - δ . Nas regiões situadas dentro do campo das duas fases de elevada temperatura ($\gamma + \delta$) também pode ocorrer retenção de ferrita nos antigos contornos austeníticos dependendo do teor de Mo da liga supermartensítica. De acordo com Carrouge et al [49], durante o aquecimento, o crescimento da fase ferrita - δ , nucleada nos antigos contornos de grãos austeníticos, ocorre em direção ao centro do grão. Em temperaturas elevadas (em torno de 1300°C) o equilíbrio é estabelecido rapidamente e dita a partição dos elementos formadores (em particular Cr e Mo) dentro da ferrita- δ . Sobre resfriamento, a difusão de Cr e Mo para austenita ocorre, porém

dependendo do grau de enriquecimento de Cr e Mo e da taxa de resfriamento, a transformação reversa da ferrita estabilizada pode não ser completa e, assim, esta fica retida nos contornos de grãos austeníticos, como ilustrado na Figura 3.22.

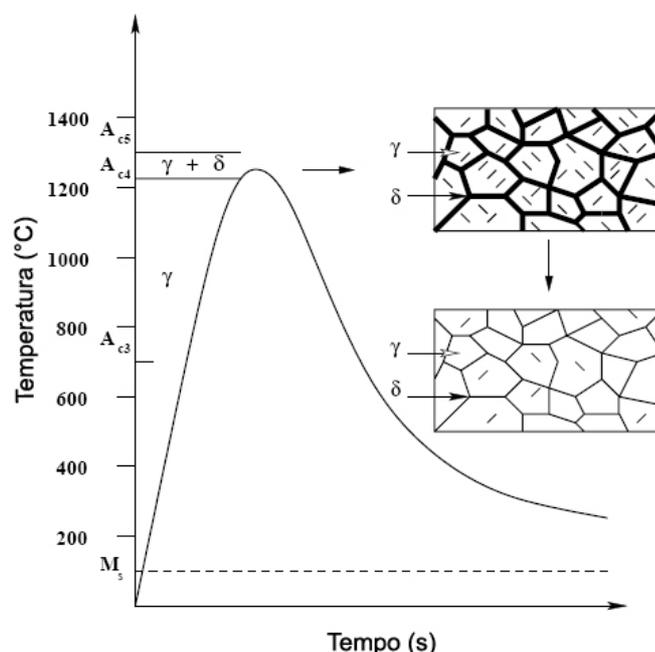


Figura 3.22 Esquema da evolução microestrutural que ocorre na região da ZTA que atinge temperaturas situadas no campo das duas fases de elevada temperatura ($\gamma + \delta$) [46].

A formação dessa microestrutura ferrítica durante a soldagem das ligas supermartensíticas pode acarretar a sensitização e degradar a resistência à corrosão da junta soldada [52,53]. Segundo Smith [53], a solubilidade do carbono (e também do nitrogênio) na ferrita é bruscamente diminuída durante o resfriamento e o excesso de carbono precipita nos contornos de grãos como carbonetos (e carbo-nitretos) de cromo. Estes precipitados acarretam empobrecimento de cromo nos contornos entre as fases martensita e ferrita.

Ladanova et al [54] estudaram através de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) a ZTA de aços supermartensíticos com (0,1%Ti) e sem titânio após soldagem em vários passes. No aço contendo titânio foi verificada uma precipitação de carbonetos muito leve nos contornos entre as fases ferrita- δ e martensita e nos antigos

contornos de grãos austeníticos. Por meio de MET, observou que estes precipitados eram carbonetos do tipo $(\text{Ti,Cr})\text{C}$ e $(\text{Cr,Fe,Mo,Si})_{23}\text{C}_6$ e, por esse aço ser estabilizado com titânio havia predominância dos carbonetos do tipo $(\text{Ti,Cr})\text{C}$, uma vez que o titânio atua como estabilizador do carbono. Já os aços que não foram estabilizados com titânio sofreram intensa precipitação de carbonetos do tipo $(\text{Cr,Fe,Mo,Si})_{23}\text{C}_6$ nos antigos contornos de grãos austeníticos e se mostraram menos resistentes à corrosão intergranular.

A literatura [55,56] também relata que, durante a deposição de passes de solda subseqüentes, as regiões da ZTA aquecidas subcriticamente podem ter sua resistência à corrosão diminuída devido à precipitação de carbonetos do tipo Cr_{23}C_6 entre as ripas de martensita e nos antigos contornos de grãos austeníticos.

Os ciclos térmicos de soldagem também promovem a formação de óxidos que exibem propriedades de corrosão fracas como consequência da sua composição, tensão interna e fraca aderência [45,48]. Segundo Enerhaug et al [48,54], o gradiente microestrutural da ZTA de uma solda por fusão parece não ter efeito significativo sobre a iniciação da corrosão por pites e a não remoção dos óxidos de soldagem parece ser o principal fator afetando a iniciação da corrosão por pites em soldas de aços inoxidáveis supermartensíticos. A alta susceptibilidade à corrosão por pite é geralmente atribuída à falta de cromo no substrato da junta abaixo da camada de óxido.

A susceptibilidade à corrosão por pite de juntas soldadas tem sido estudada em soluções aeradas de NaCl levemente ácidas com o intuito de se evidenciar a presença de regiões com carência de cromo na zona afetada termicamente (ZAT) e, de acordo com Coudreuse e Ligier [55], somente a remoção da camada do óxido de soldagem não é suficiente para restaurar as características eletroquímicas ótimas e os potenciais de pite das juntas soldadas são muito inferiores (de 150 até 180 mV) em relação ao potencial de pite do metal de base.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os materiais utilizados e o procedimento experimental adotado na realização desse trabalho.

4.1 Material

O material estudado foi uma junta de aço inoxidável supermartensítico alta liga, soldada por Fricção Radial – SFR pela empresa *Stolt Comex Seaway Ltd.* na unidade de Aberdeen na Escócia, utilizando o equipamento Metalock RFW - Machine 01. Na confecção da junta, como metal de base, foram utilizados tubos produzidos pela japonesa *Sumitomo Metal Industries* na condição de tubos sem costura longitudinal, extrusados a quente, temperados ao ar e revenidos, com 168,3 mm de diâmetro externo e 14,3 mm de espessura de parede. O anel consumível utilizado possuía a mesma composição química do metal de base e foi usinado a partir de um tubo sem costura longitudinal com 197,6 mm de diâmetro externo e 30 mm de espessura de parede, fornecido pelo mesmo fabricante do metal de base.

A Tabela 4.1 apresenta a análise química da junta soldada, a qual foi realizada na condição de “como soldado”, por meio da retirada de porções de aproximadamente 3 g de cavacos do metal de base e do anel consumível. Os teores de Cr, Ni, Mo, Si, Mn, Ti, V, Cu e P foram determinados em um espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) da marca Thermo Jarrel Ash, modelo AtomScan 25. Adicionalmente, os teores de O e N foram determinados por diferença de termocondutividade em um equipamento LECO TC-436/EF400 e os teores de C e S por combustão direta em um equipamento LECO CS 444.

Tabela 4.1 Composição química do metal de base e do anel consumível (porcentagens em peso) [21].

Elemento	Metal de Base	Anel Consumível
C	0,01	0,01
Si	0,17	0,14
Mn	0,47	0,42
P	0,012	0,01
S	0,001	0,001
Cr	12,01	11,94
Ni	6,4	6,36
Mo	2,42	2,42
Ti	0,1	0,07
V	0,05	0,05
Cu	0,02	0,02
O	0,011	0,0171
N	0,0055	0,0061

Os parâmetros de soldagem registrados durante o processo SFR são mostrados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Parâmetros de soldagem registrados durante o processo SFR [21].

Parâmetro	valor
Velocidade de Fricção (rpm)	200
Pressão de Fricção (bar)	40
Tempo de Fricção (s)	24
Distância de Burn Off (mm)	7,5
Tempo de Frenagem (s)	1,0
Pressão de Forjamento (bar)	40
Tempo de Forjamento (s)	4,0

4.2 Corpos de Prova

Os corpos de prova utilizados foram corpos de prova microflat, produzidos pelo centro de pesquisas “*Forschungszentrum Geesthacht GmbH*” (GKSS) da Alemanha, pelo processo de eletroerosão com fio de cobre de 0,1 mm de diâmetro, os quais foram utilizados em ensaios de microtração em estudos anteriores [21] e posteriormente fornecidos para realização deste trabalho.

A extração dos corpos de prova microflat foi conduzida basicamente em dois estágios. Primeiro pela extração de um bloco contendo a região soldada no interior (Figura 4.1 a) e posteriormente pela extração dos corpos de prova na direção longitudinal à direção da solda (Figura 4.1 b)

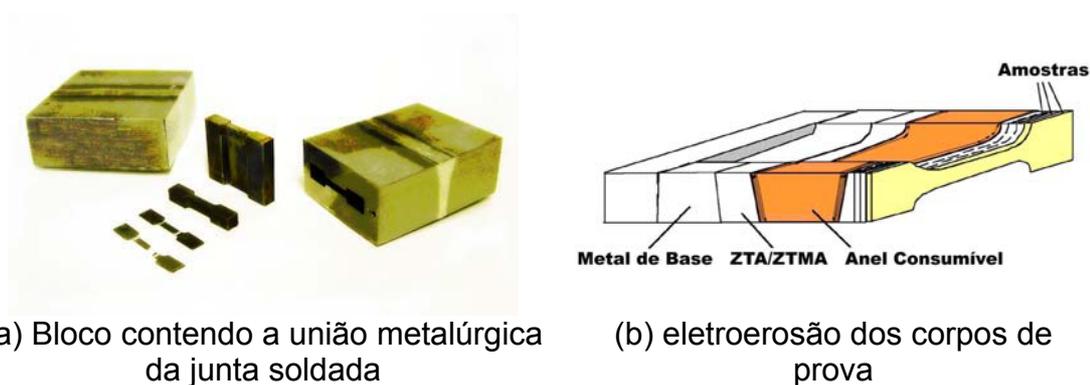


Figura 4.1 Esquema da extração dos corpos de prova microflat [21].

Os corpos de prova microflat foram confeccionados com as dimensões apresentadas na Figura 4.2.

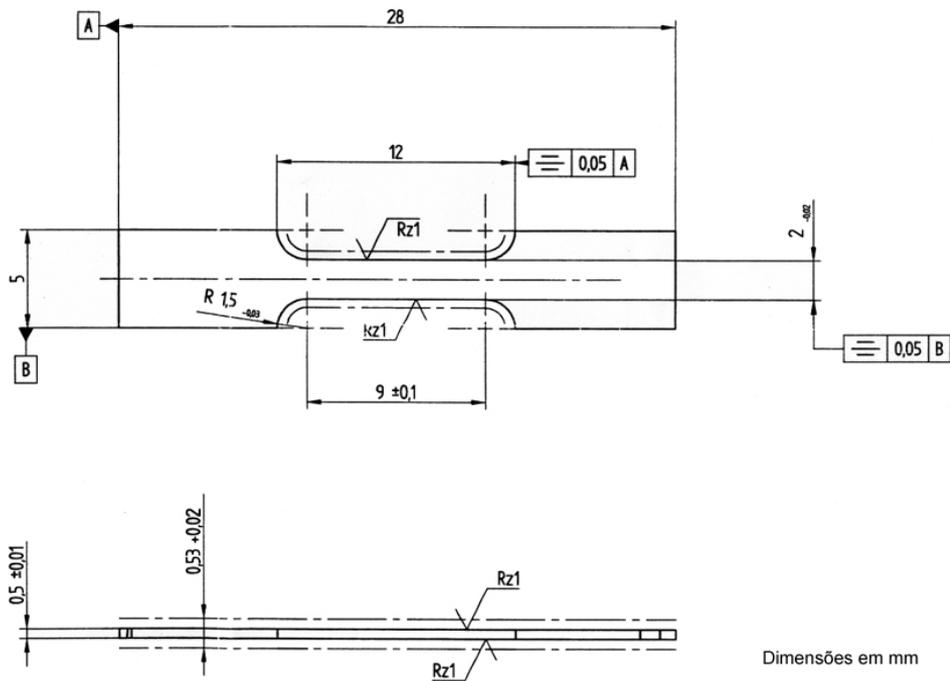


Figura 4.2 Dimensões dos corpos de prova [21].

A Figura 4.3 mostra um corpo de prova microflat antes e após o ensaio de microtração. Os corpos de prova microflat foram recebidos já ensaiados e, em seguida, por meio de ataque metalográfico foram identificadas as três regiões da junta soldada estudadas no presente trabalho:

1. Metal de base – MB
2. Zona afetada termicamente e Zona termomecanicamente afetada – ZTA/ZTMA
3. Anel Consumível – AC

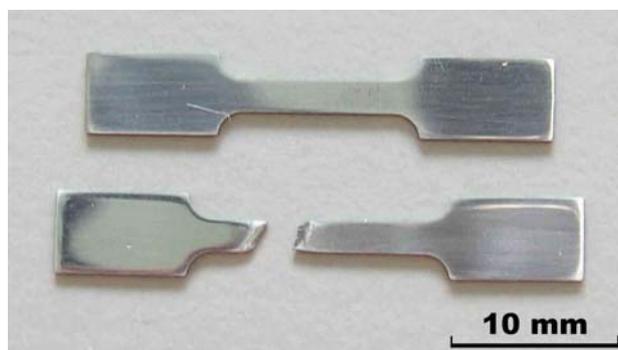


Figura 4.3 Corpo de prova microflat antes e após o ensaio de microtração.

O modo de extração dos corpos de prova microflat (Figura 4.1(b)) não permitiu que as regiões ZTA e ZTMA fossem estudadas separadamente. A Figura 4.4 ilustra a distribuição dessas fases no microflat ZTA/ZTMA.

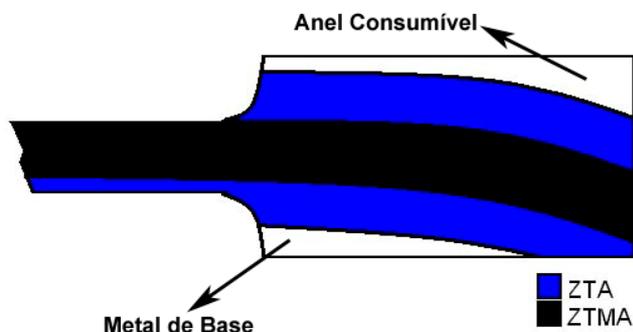


Figura 4.4 Esquema da distribuição das regiões ZTA e ZTMA no microflat ZTA/ZTMA.

4.3 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural dos corpos de prova microflat das três regiões citadas acima foi feita por meio das seguintes técnicas:

- Ataque metalográfico com reagente de Villela, seguido de observação em microscópio ótico, para revelar a morfologia, características e fases da microestrutura;
- Difração de raios-x para verificar as fases presentes e determinar a fração volumétrica de austenita retida (V_V).

A seguir são descritos os equipamentos e o procedimento experimental adotado para a execução destes ensaios.

4.3.1 Microscopia Ótica (MO)

Os corpos de prova foram embutidos em resina poliéster de cura a frio da marca Anjo, lixados até granulação 1200 e polidos com suspensão de alumina 1,0 µm. Posteriormente, foram atacadas com o reagente de Villela: 5 ml de HCl + 100 ml de C₂H₅OH + 1 g de ácido pícrico, segundo a norma ASTM E407-93 [57].

Para a captura e o processamento das imagens foram utilizados um microscópio ótico *Carl Zeiss – Axiotech*, câmera de vídeo *Panasonic WV-CL 700* e o programa *AnalySIS Pro* versão 3.2, no sistema operacional *Microsoft Windows NT 4.0*.

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

Os corpos de prova foram lixados até granulação 2000 e polidos com suspensão de alumina 1,0 µm antes do teste de difração de raios-x, conforme as recomendações da norma ASTM E 975 – 95 [58]. Os difratogramas foram feitos usando um difratômetro de raios-X Rigaku – Rotaflex modelo RV-200B, operando com radiação K α Cu a 50 kV e 100mA, com ângulo de varredura (2θ) de 5° a 120° e velocidade de varredura de 2°/min.

A fração volumétrica de austenita foi estimada a partir de medições da intensidade integrada das fases martensita e austenita, assumindo que elas são as únicas fases presentes e levando-se em conta que a martensita de baixo carbono e a ferrita têm estruturas similares. A relação entre as intensidades dos picos de difração de duas fases de uma amostra policristalina é dada pela equação 4.1 [58,59]:

$$\frac{I_{Y(hkl)}}{I_{\alpha(hkl)}} = \frac{R_{Y(hkl)}}{R_{\alpha(hkl)}} \times \frac{V_Y}{V_{\alpha}} \quad (4.1)$$

onde $I_{\gamma (hkl)}$ e $I_{\alpha (hkl)}$ são as intensidades integradas de um dado plano (hkl) da austenita e martensita (ou ferrita), respectivamente. V_{γ} e V_{α} são as frações volumétricas da austenita e martensita, respectivamente e $R_{\gamma (hkl)}$ e $R_{\alpha (hkl)}$ são dados para um pico específico pela equação 4.2 [58]:

$$R = \frac{1}{v^2} [|F|^2 (p)(L_p)] e^{-2m} \quad (4.2)$$

onde:

v = volume da célula unitária

F = fator de estrutura

p = fator multidisciplinar

L_p = Fator de polarização de Lorentz

e^{-2m} = fator de temperatura

4.4 Ensaio Eletroquímicos

Para a avaliação eletroquímica dos corpos de prova foram feitos os seguintes ensaios eletroquímicos:

- Curvas de polarização anódica potenciodinâmica, em soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,05 M, para estudo do comportamento anódico;
- Medidas de R_p pelo método da polarização linear, em soluções de H_2SO_4 0,05 M, para determinação da taxa de corrosão;
- Ataque eletrolítico em soluções 10% de ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), para detectar a sensibilização;
- Ensaio eletroquímico de reativação potenciodinâmica – EPR na versão ciclo duplo, em soluções H_2SO_4 de 0,5 M + tiocianato de potássio (KSCN) 0,01M, para avaliar quantitativamente o grau de sensibilização;

- Curvas de polarização anódica potenciodinâmica cíclica, em soluções 3,5% de cloreto de sódio (NaCl), para determinar o potencial de pite e o potencial de proteção.

Na realização dos ensaios foi utilizada uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos, com eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os eletrodos de trabalho foram construídos com os corpos de prova microflat das regiões estudadas, como ilustrado pela Figura 4.5.

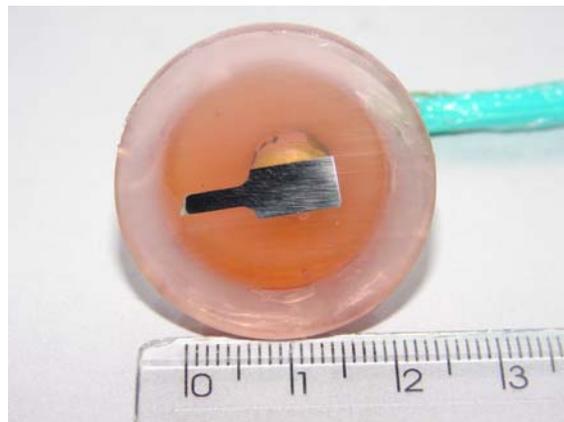


Figura 4.5 Eletrodo de trabalho.

As medidas foram feitas com um potenciostato/galvanostato *Solartron* 1287, juntamente com os softwares *Corrware*, para aquisição dos dados, e *Corrview*, para visualização e tratamento dos dados. A Figura 4.6 ilustra o sistema utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.

Todas as medidas foram programadas para iniciarem ou após 1 hora de estabilização no potencial de circuito aberto, ou então se não fosse registrado uma variação de 1 mV em 180s. Este potencial de início das medidas foi definido como potencial de corrosão, E_{corr} .

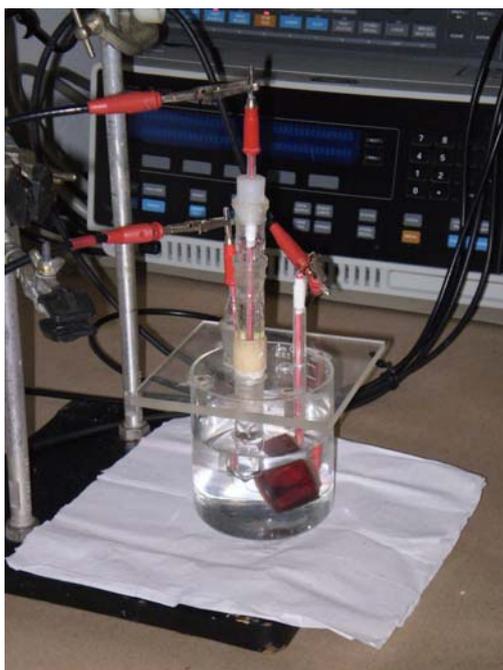


Figura 4.6 Sistema utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em soluções naturalmente aeradas e em temperaturas próximas a 25°C. Com exceção do ataque em ácido oxálico, antes de cada ensaio, os eletrodos de trabalho foram lixados até granulação 600, limpos com água destilada e imersos em solução até que o E_{corr} fosse atingido.

4.4.1 Polarização Anódica Potenciodinâmica

Em solução de H_2SO_4 0,05 M, foi feita a varredura de potenciais, no sentido anódico, com velocidades de varredura de 1 mV/s, partindo-se de um potencial 100 mV abaixo do potencial de corrosão até 1600 mV. Foram feitas 3 curvas para cada eletrodo de trabalho.

4.4.2 Método da Polarização Linear

Em solução de H₂SO₄ 0,05 M, foi feita uma varredura de potencial de ± 15 mV em torno do potencial de corrosão, da região catódica para a anódica, com uma velocidade de varredura de 0,1667mV/s.

A resistência de polarização (R_p) foi obtida por um ajuste linear da curva de polarização na região de ±10 mV em torno do potencial de corrosão. Foram feitos 5 ensaios para cada eletrodo de trabalho.

A taxa de corrosão T_{corr} (mm/ano) foi obtida pela equação (4.3), que fornece:

$$T_{\text{corr}} = \frac{290}{R_p}, \quad (4.3)$$

considerando E= 26,16, ρ = 7,7 g/cm³ e b_a = |b_c| = 0,120 V.

4.4.3 Ataque em Ácido Oxálico

Os eletrodos de trabalho foram polidos em suspensão de alumina 1μm e atacados eletroliticamente em solução 10% de ácido oxálico, utilizando uma densidade de corrente de 1A/cm² por 1,5 min. A microestrutura resultante após o ensaio foi analisada em microscópio ótico de acordo com as recomendações da prática A da norma ASTM A 262 – 02 [29].

4.4.4 Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo (DL-EPR)

Em solução de H₂SO₄ 0,5 M + KSCN 0,01M, foi feita uma varredura de potenciais, no sentido anódico, com velocidade de varredura de 1,67 mV/s, partindo-se de um potencial 100 mV abaixo do potencial de corrosão. Em 650

mV reverteu-se a varredura de potenciais para o sentido catódico, terminando a varredura em - 500 mV.

Através desses ensaios foram obtidos valores máximos de densidade de corrente na etapa de ativação (I_a) e na de reativação (I_r), como ilustrado na Figura 3.16. O grau de sensitização foi medido através do quociente entre os dois máximos de densidade de corrente (I_r/I_a). Foram feitas 3 medidas para cada eletrodo de trabalho.

As microestruturas resultantes após ensaio foram observadas em microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura.

4.4.5 Determinação do Potencial de Pite

Em solução de NaCl 3,5%, foi feita a varredura de potenciais, no sentido anódico, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, partindo-se do potencial de corrosão até que a densidade de corrente atingisse 2×10^{-4} A/cm². Nessa densidade de corrente reverteu-se a varredura de potenciais para o sentido catódico, terminando a varredura no potencial de corrosão. Foram feitas 3 medidas para cada eletrodo de trabalho.

O potencial de nucleação do pite, E_{pite} , e o potencial de proteção, E_{prot} , foram obtidos das curvas de polarização cíclica. O E_{pite} foi tomado quando a densidade de corrente cresce continuamente e o potencial de proteção, E_{prot} , foi tomado no cruzamento da reversão com o trecho passivo, como ilustrado na Figura 3.17.

Os locais preferenciais de nucleação e a morfologia dos pites após os ensaios foram observadas em microscópio eletrônico de varredura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados, inicialmente, os resultados experimentais da caracterização microestrutural das regiões estudadas, os quais são discutidos com base na evolução microestrutural ocasionada pelo ciclo termomecânico do processo SFR. A seguir, são apresentados os resultados experimentais da avaliação eletroquímica e estes são discutidos com base na microestrutura de cada região.

5.1 Caracterização Microestrutural

A Figura 5.1 apresenta a macrografia de uma junta soldada por SFR, obtida com os parâmetros citados na Tabela 4.2 e que não foi usinada no final do processo, por isso observa-se o restante do anel consumível e a rebarba de material produzida durante o forjamento do anel. A análise dessa figura mostra quatro regiões distintas, essas estão de acordo com a literatura [60] e são denominadas: 1) Metal de Base – MB; 2) Anel Consumível – AC; 3) Zona Termicamente Afetada – ZTA e 4) Zona Termomecanicamente Afetada – ZTMA.

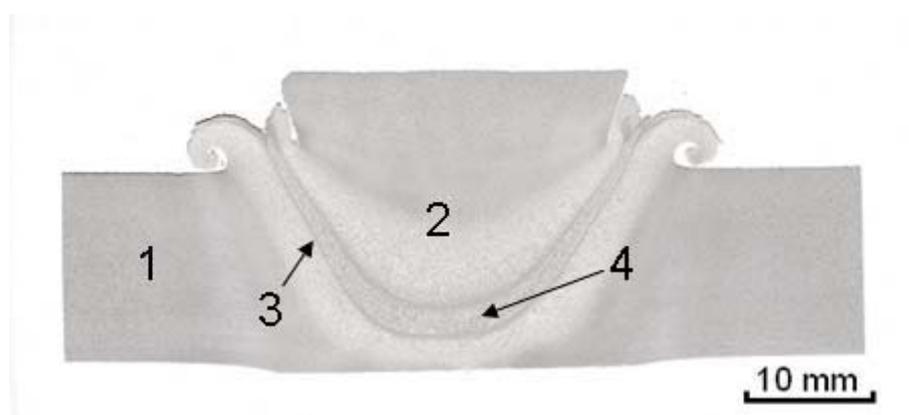


Figura 5.1 Macrografia da junta soldada por SFR: 1) Metal de Base – MB; 2) Anel Consumível – AC; 3) Zona Termicamente Afetada – ZTA e 4) Zona Termomecanicamente Afetada – ZTMA.

1) Metal de Base (MB)

Na Figura 5.2 é mostrada a microestrutura característica do metal de base. Durante o processo de soldagem, a microestrutura dessa região não sofreu transformações de fase, pois as temperaturas atingidas não foram suficientes. Por isso, a microestrutura observada na Figura 5.2 é classificada segundo a literatura como sendo composta basicamente de blocos de martensita revenida e austenita retida que esta finamente dispersa na matriz [5,43].

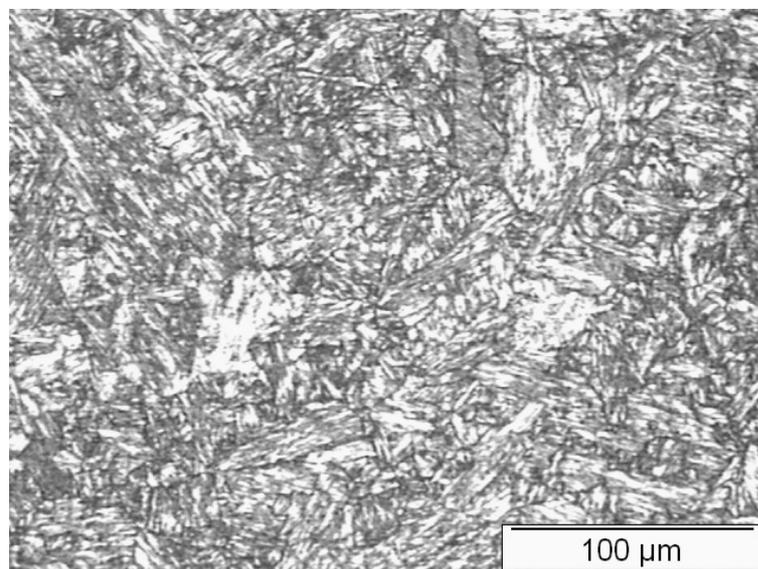


Figura 5.2 Microestrutura do metal de base

O difratograma de DRX do microflat do metal de base é apresentado na Figura 5.3 e indica a presença de austenita retida, pois apresenta os picos característicos dessa fase. O volume de austenita retida, de acordo com a equação 5.1, foi de 12,5 % para essa região.

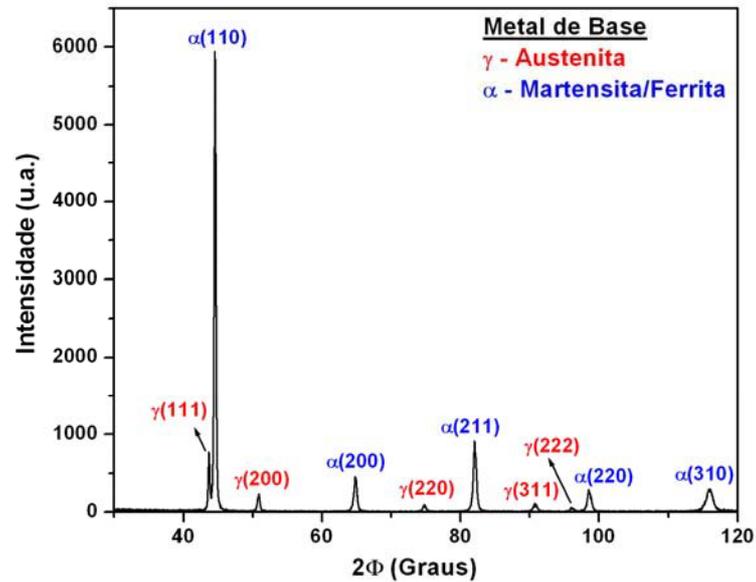
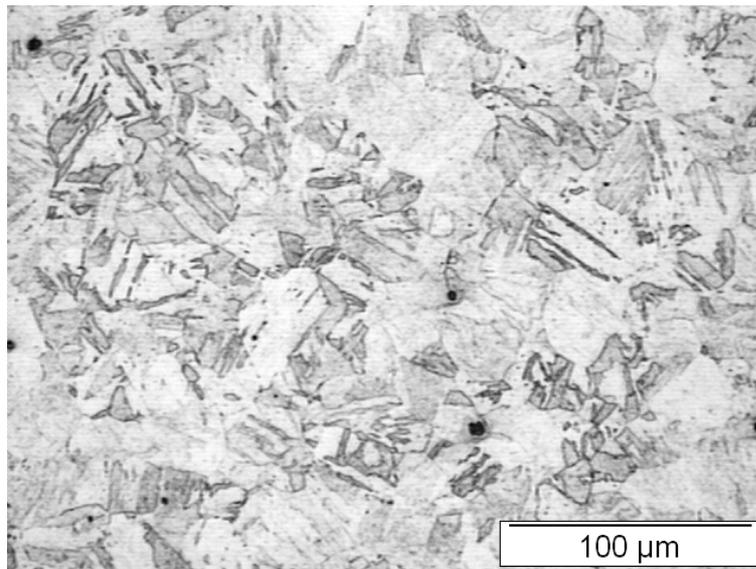


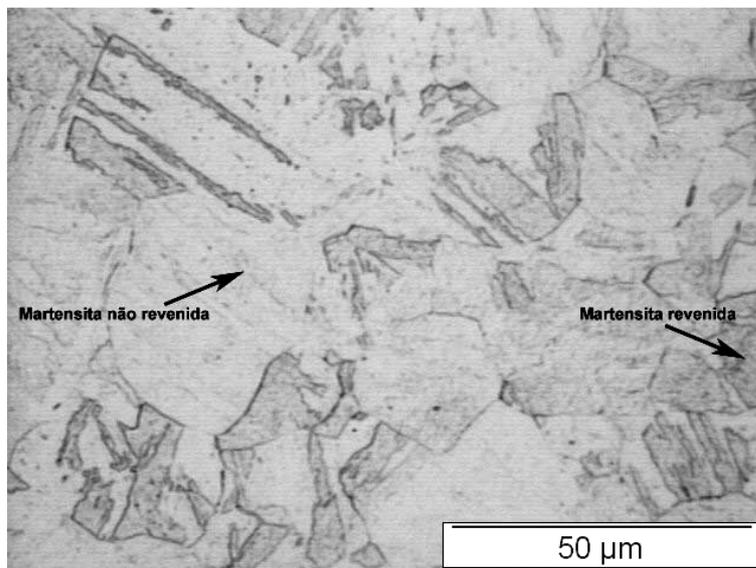
Figura 5.3 Difratoograma de DRX do metal de base.

2) Anel Consumível (AC)

A Figura 5.4 mostra a microestrutura característica do anel consumível. Essa região apresenta uma microestrutura que foi recristalizada dinamicamente devido ao calor e a deformação resultante da pressão radial na etapa de forjamento do processo SFR. Sua microestrutura é composta por blocos de martensita revenida (blocos escuros), martensita não revenida (blocos claros) e austenita retida.



(a)



(b)

Figura 5.4 Microestrutura do anel consumível, mostrando os blocos de martensita revenida e martensita não revenida.

O difratograma DRX do microflat do anel consumível é mostrado na Figura 5.5. O volume de austenita retida medido foi de 12,3 % para essa região.

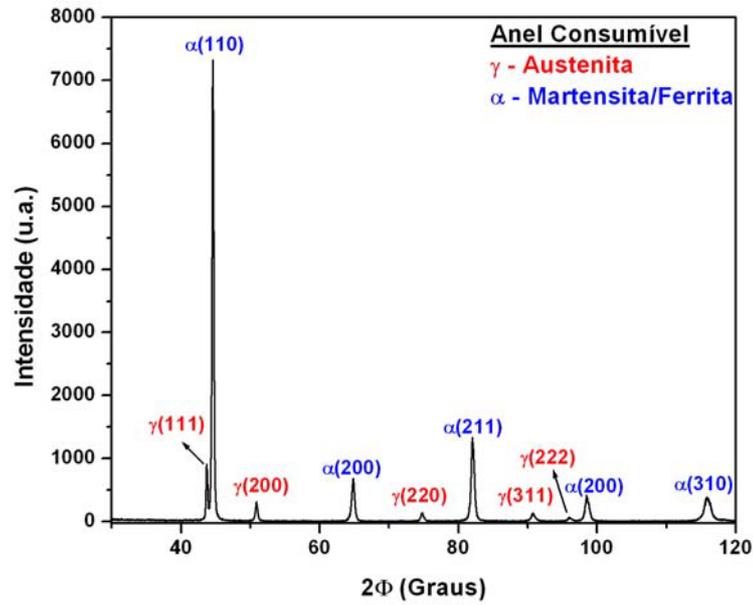


Figura 5.5 Difratoograma de DRX do anel consumível.

3) Zona termicamente afetada (ZTA) e 4) Zona termomecanicamente afetada (ZTMA)

A Figura 5.6 mostra a microestrutura da região de consolidação da solda. Nessa região estão presentes a ZTA e a ZTMA.

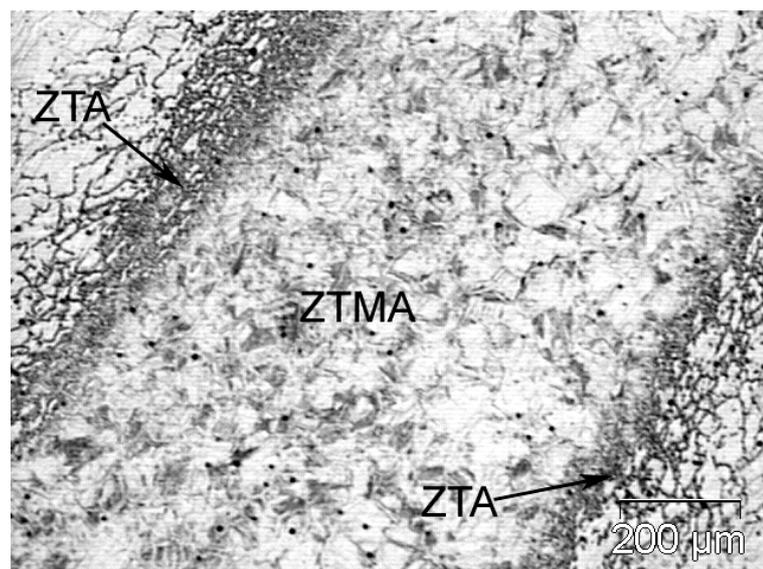


Figura 5.6 Microestrutura da região de consolidação da solda, mostrando as regiões ZTA e ZTMA.

3)ZTA

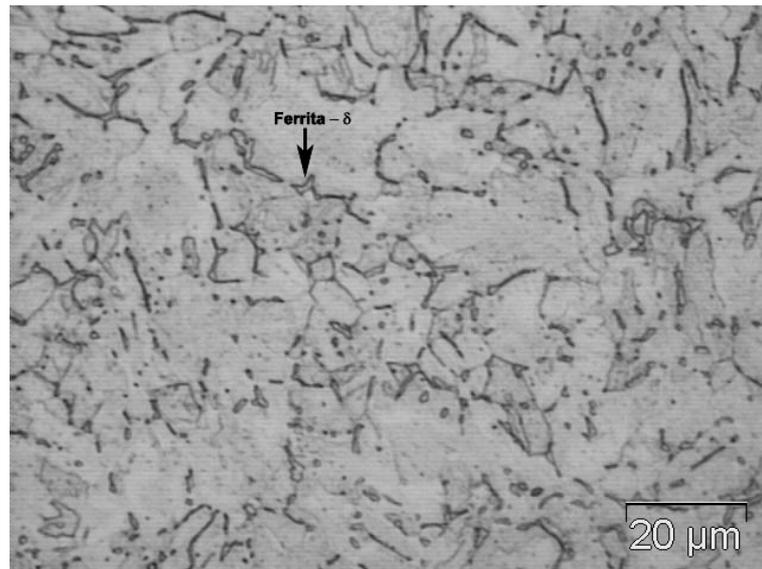
Durante o processo de soldagem, as regiões da ZTA mais próximas à ZTMA alcançam temperaturas suficientemente elevadas para alcançar o campo bifásico $\gamma+\delta$ e inclusive o campo monofásico δ . Sob resfriamento, essa fase sofre a transformação reversa em austenita. No entanto, como a Figura 5.7 ilustra, a transformação completa não ocorre e alguma ferrita- δ acaba ficando retida ao longo dos contornos de grãos. De acordo com Carrouge et al [49,50] a maior ou menor retenção de ferrita- δ na microestrutura da ZTA dos aços supermartensíticos depende do grau de enriquecimento de Cr e Mo nessa fase e da taxa de resfriamento após a soldagem.

A Figura 5.7 mostra a microestrutura da ZTA, a qual é composta de uma martensita fina e ferrita- δ ao longo dos contornos de grãos.



(a)

Figura 5.7 Microestrutura da zona termicamente afetada, mostrando a retenção de ferrita- δ ao longo dos contornos de grão.

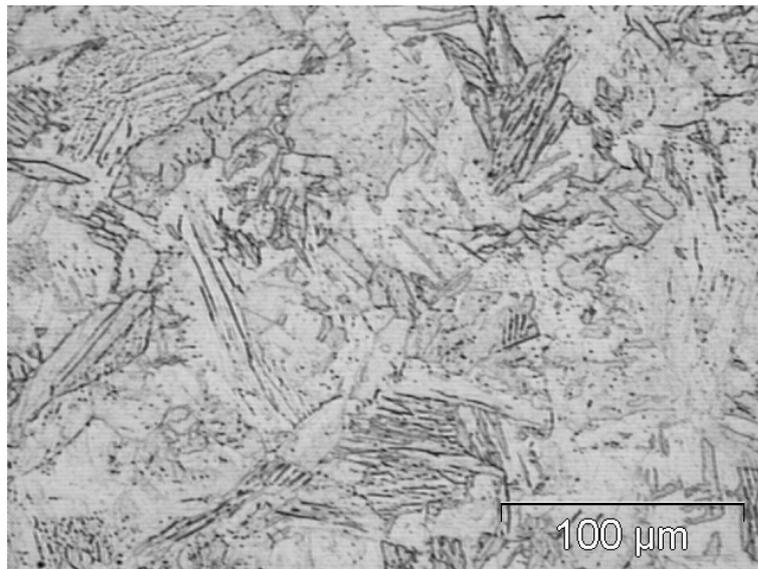


(b)

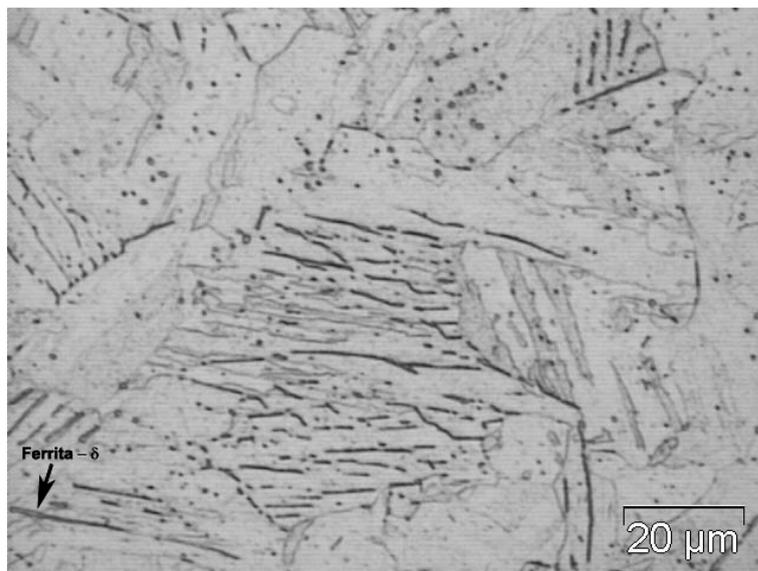
Figura 5.8 (continuação) Microestrutura da zona termicamente afetada, mostrando a retenção de ferrita- δ ao longo dos contornos de grão.

4) ZTMA

A ZTMA foi exposta à deformação plástica severa e a altas temperaturas, fato que acarretou a recristalização e crescimento de grãos da microestrutura. O crescimento de grãos é consequência do maior período de tempo em que essa região ficou sujeita às temperaturas elevadas e a maior energia de deformação disponível nessa região durante o processo SFR. A Figura 5.8 mostra a microestrutura da ZTMA, a qual consiste basicamente de martensita e ferrita- δ retida.



(a)



(b)

Figura 5.9 Microestrutura da zona termomecanicamente afetada, mostrando a retenção de ferrita- δ .

O difratograma do microflat ZTA/ZTMA, mostrado na Figura 5.9, indica que não ocorreu retenção de austenita, fato que pode ser atribuído à transformação induzida por deformação, uma vez que, a região da junta soldada a partir do qual esse microflat foi confeccionado sofreu elevada deformação. No entanto, pelas características do corpo de prova microflat

(extraído com a microestrutura da ZTA e ZTMA, conforme Figura 4.4) e pelo fato da difração de raios-x não ser seletiva em relação a essas microestruturas, não se pode afirmar que nenhuma das duas regiões não possui austenita retida na sua microestrutura.

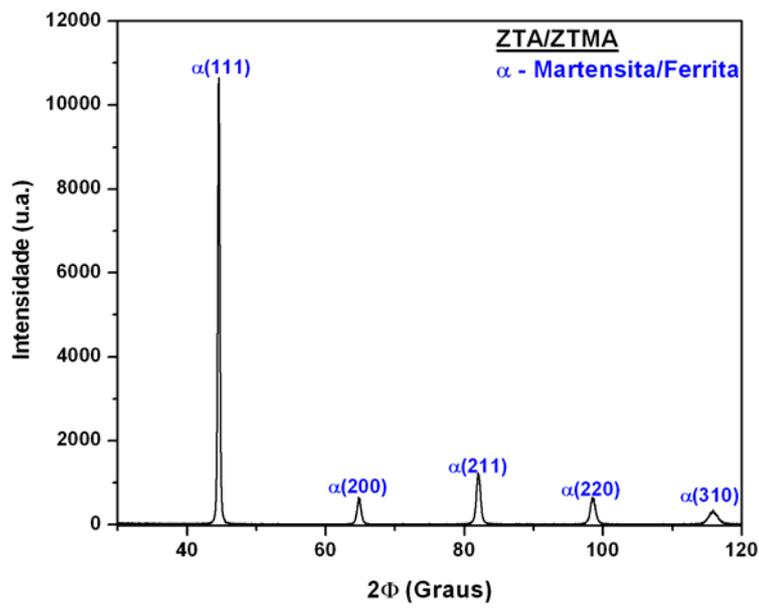


Figura 5.10 Difratograma de DRX do microflat da ZTA/ZTMA.

5.2 Avaliação Eletroquímica

5.2.1 Polarização Anódica Potenciodinâmica

A Figura 5.10 apresenta as curvas de polarização representativas para as regiões da junta estudada.

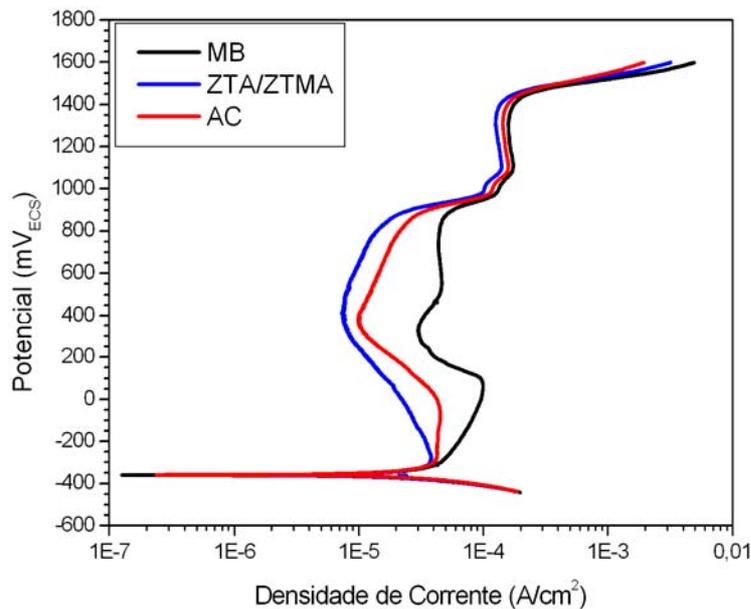


Figura 5.11 Comparação das curvas de polarização potenciodinâmicas em H_2SO_4 0,05 M para as regiões da junta soldada.

Pela Figura 5.10, observa-se que o potencial de corrosão para todas as regiões é próximo de $-340 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Pode ser observado que o comportamento anódico depende da região da junta soldada, uma vez que, as curvas apresentam diferentes valores de densidade corrente na região ativa e no patamar de passivo.

A partir destas curvas foram obtidos valores médios de densidades mínimas de corrente passiva (i_{pass}) e das densidades de corrente crítica (i_{crit}), os quais são apresentados na Tabela 5.1. Pode-se notar que i_{pass} e i_{crit} das regiões ZTA/ZTMA e AC são sempre menores que a da região MB (Figura 5.11 e 5.12). Este fato pode ser explicado pelo teor de cromo e molibdênio em solução sólida. Durante a soldagem, as regiões ZTA/ZTMA e AC sofreram ciclos termomecânicos que promoveram a recristalização de suas microestruturas e dissolução de precipitados ricos em cromo e molibdênio. Isso possibilitou uma distribuição homogênea desses elementos de liga na matriz e um aumento no teor de cromo e molibdênio em solução, e, conseqüentemente, uma diminuição de i_{pass} e i_{crit} . Este comportamento mostra-se compatível com os descritos por Osozawa e Engell [25] e Tullmin e Robson [26] para aços inoxidáveis. Já a

estrutura temperada e revenida do MB apresenta os maiores valores de i_{pass} e i_{crit} . Tal fenômeno pode ser explicado pela diminuição do teor de cromo e molibdênio na matriz, promovida pela precipitação de carbonetos e/ou carbonitretos ricos em cromo durante o revenimento [41].

Tabela 5.1 Valores médios de densidades de corrente passiva (i_{pass}) e de densidades de corrente crítica (i_{crit}) obtidos a partir das curvas de polarização em H_2SO_4 0,05M para as diferentes regiões da junta soldada.

Região da			
Junta	Ensaio	i_{pass} ($\mu A/cm^2$)	i_{crit} ($\mu A/cm^2$)
Soldada			
MB	1	36,5	107,8
	2	26,1	97,2
	3	30,1	100,0
	Média	$30,9 \pm 5,5$	$101,6 \pm 5,7$
ZTA/ZTMA	1	6,5	36,0
	2	6,7	31,1
	3	7,3	38,5
	Média	$6,8 \pm 0,4$	$35,2 \pm 3,8$
AC	1	11,5	49,6
	2	10,5	48,2
	3	10,1	45,7
	Média	$10,7 \pm 0,7$	$47,8 \pm 2,0$

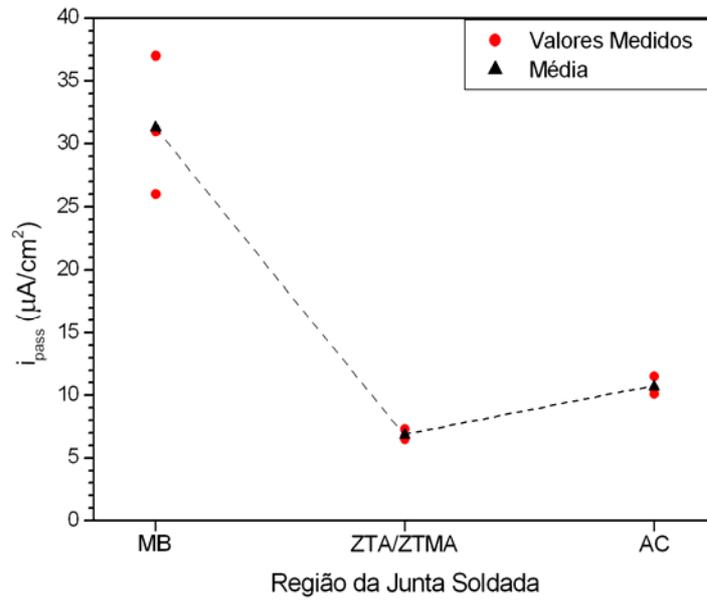


Figura 5.12 Comparação das densidades de corrente passiva (i_{pass}), em H_2SO_4 0,05M, das diferentes regiões da junta soldada.

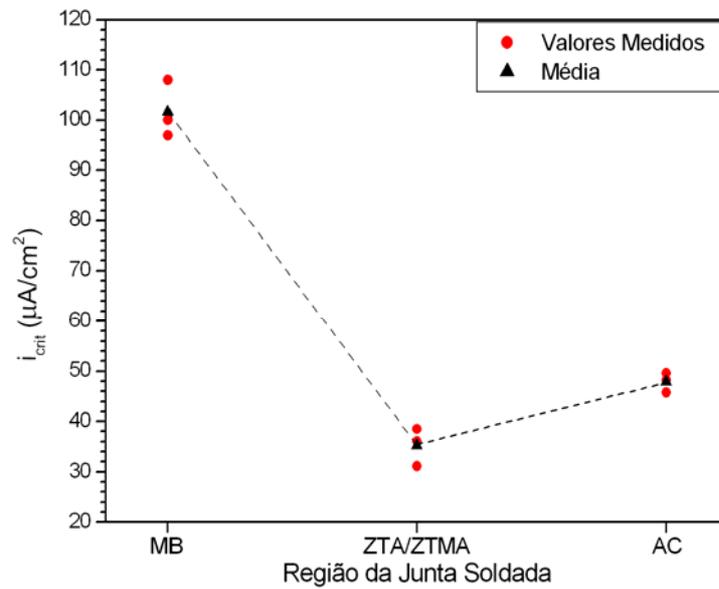


Figura 5.13 Comparação das densidades de corrente crítica (i_{crit}), em H_2SO_4 0,05M, das diferentes regiões da junta soldada.

5.2.2 Método da Polarização Linear

A Tabela 5.2 apresenta os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de polarização (R_p) e taxas de corrosão (TC) em função da região da junta soldada.

Tabela 5.2 Potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de polarização (R_p) e taxa de corrosão (T.C.) da junta soldada em H_2SO_4 0,05 M, para as diferentes regiões da junta soldada.

Região da Junta Soldada	Ensaio	E_{corr} (mV _{ECS})	R_p (Ωcm^2)	TC (mm/ano)
MB	1	-349	1020,7	0,284
	2	-349	983,9	0,295
	3	-348	949,7	0,305
	4	-344	1033,0	0,281
	5	-346	1035,9	0,280
	Média	-	-	0,289 ± 0,011
ZTA/ZTMA	1	-335	1497,5	0,194
	2	-328	1568,1	0,185
	3	-334	1475,9	0,197
	4	-333	1429,7	0,203
	5	-333	1400,5	0,207
	Média	-	-	0,197 ± 0,008
AC	1	-336	1277,3	0,226
	2	-334	1311,1	0,221
	3	-340	1147,0	0,252
	4	-335	1277,9	0,227
	5	-334	1321,4	0,220
	Média	-	-	0,229 ± 0,013

A Figura 5.13 apresenta, em forma de gráfico, os valores de taxa de corrosão contidos na Tabela 5.2.

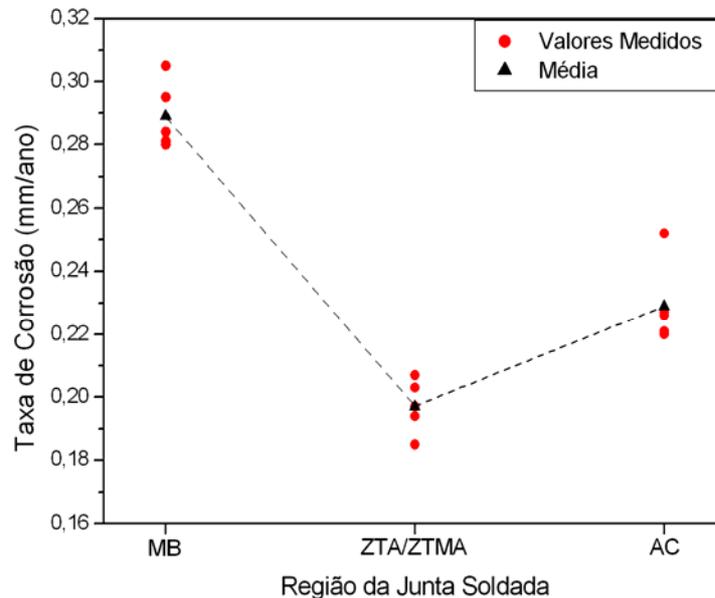


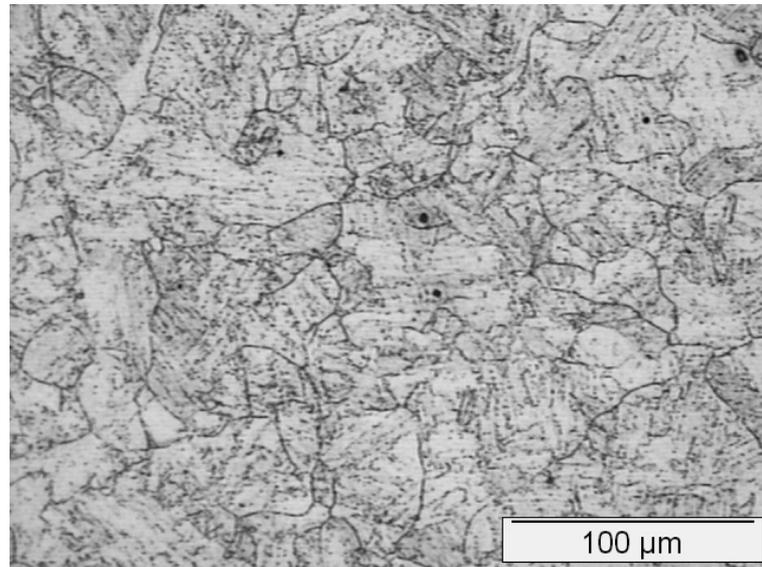
Figura 5.14 Taxa de corrosão da junta soldada em H_2SO_4 0,05 M, obtida por polarização linear, em função das diferentes regiões da junta soldada.

Pela Figura 5.13, observa-se que a taxa de corrosão diminui do MB para ZTA/ZTMA e aumenta da ZTA/ZTMA para AC. A menor taxa de corrosão das regiões ZTA/ZTMA e AC é devido ao maior teor de cromo e molibdênio em solução sólida em relação à região MB.

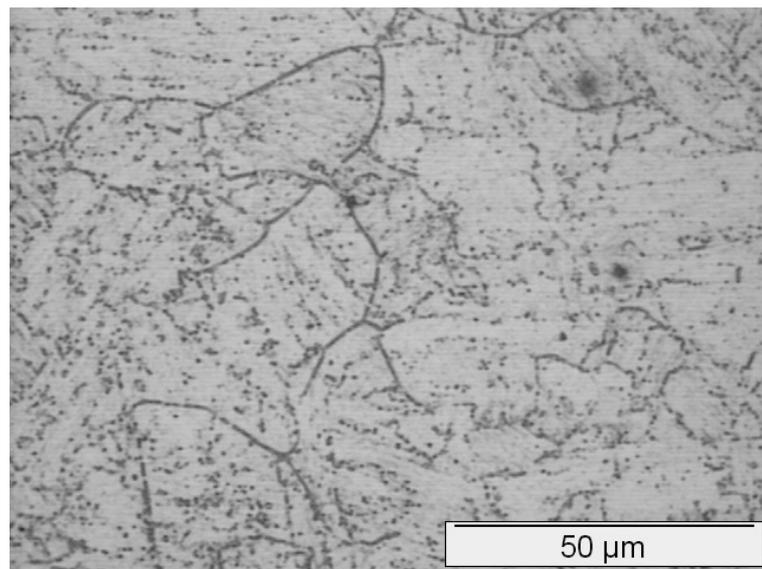
A comparação dos efeitos do processo de soldagem SFR nas taxas de corrosão (Figura 5.13) e nas curvas de polarização anódica (Figuras 5.10 a 5.12) das regiões estudadas revela que, com a soldagem SFR, as variações das taxas de corrosão seguem a mesma tendência das mudanças de corrente nas regiões ativa e passiva das curvas de polarização.

5.2.3 Ataque eletrolítico em Ácido Oxálico

As Figuras 5.14 a 5.17 apresentam as microestruturas resultantes do ataque eletrolítico em ácido oxálico para as diferentes regiões da junta soldada.

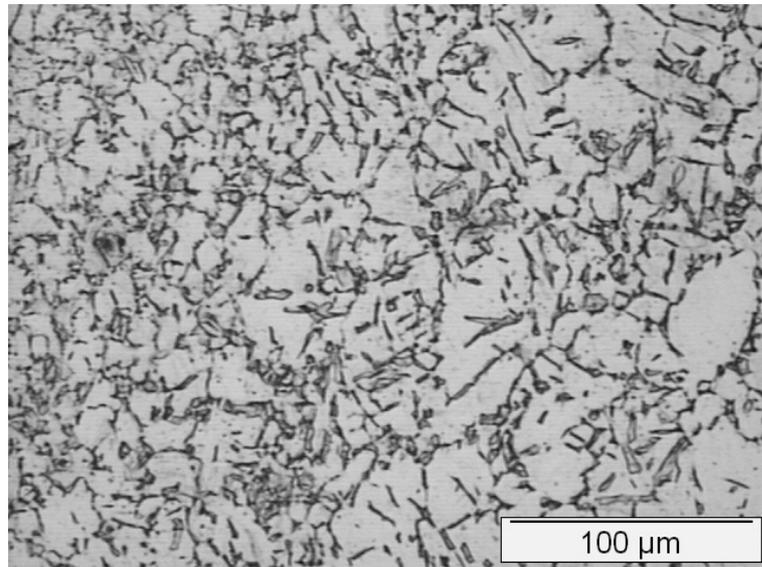


(a)

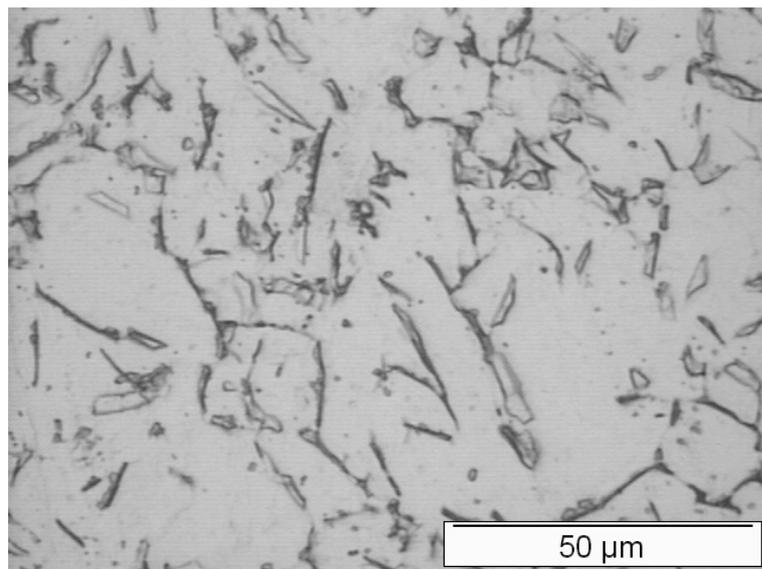


(b)

Figura 5.15 Microestrutura da região MB após ataque eletrolítico em ácido oxálico por 1,5 min.

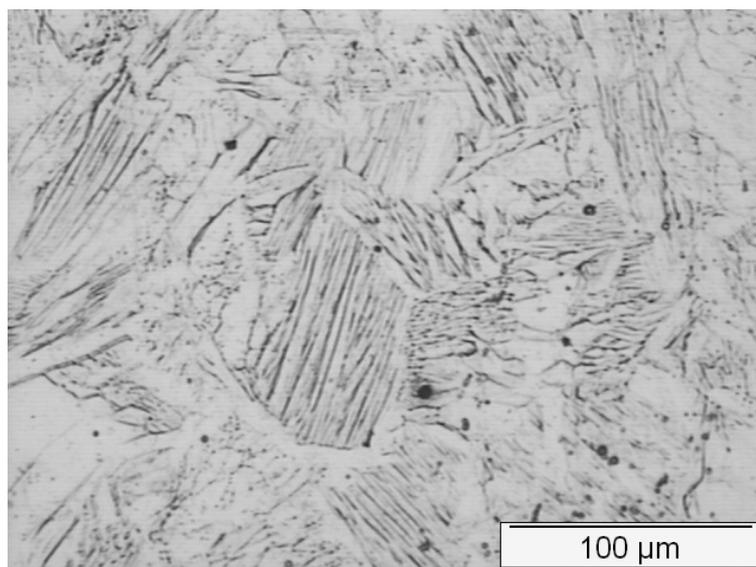


(a)

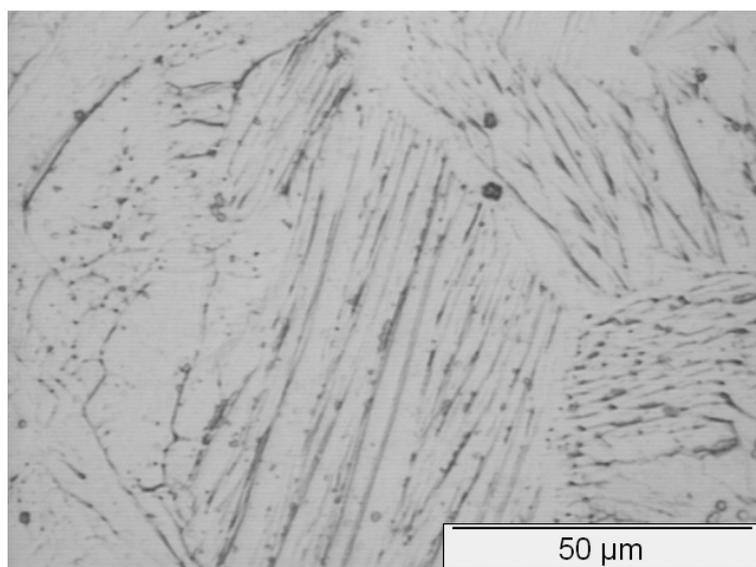


(b)

Figura 5.16 Microestrutura da região ZTA após ataque eletrolítico em ácido oxálico por 1,5 min.

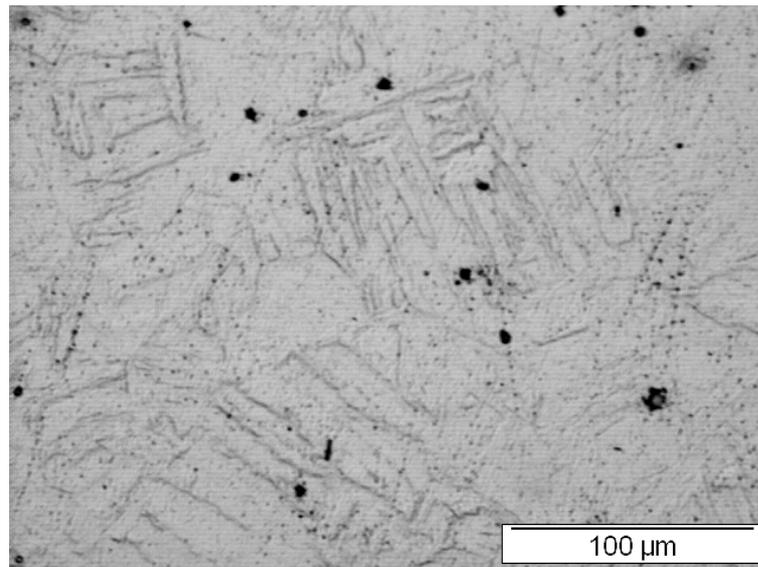


(a)

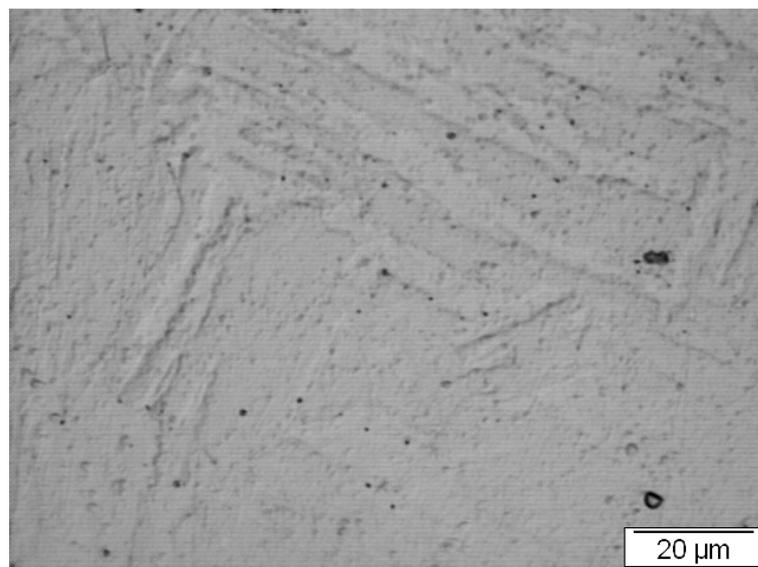


(b)

Figura 5.17 Microestrutura da região ZTMA após ataque eletrolítico em ácido oxálico por 1,5 min.



(a)



(b)

Figura 5.18 Microestrutura da região AC após ataque eletrolítico em ácido oxálico por 1,5 min.

Pela análise destes resultados, pode ser notado que nenhuma das microestruturas apresentou microestruturas sensibilizadas (classificadas como “*ditch*” pela norma ASTM A 262). No entanto, a região MB (Figura 5.14) foi a região em o ataque se mostrou mais pronunciado e revelou uma leve precipitação de carbonetos de cromo tanto nos contornos de grão como na interface das ripas de martensita. Essa precipitação de carbonetos ou carbo-

nitretos de cromo tanto nos contornos como entre as ripas de martensita pode ser atribuída ao tratamento térmico de revenimento do material [41,43].

Na ZTA somente os contornos da ferrita- δ foram levemente atacados, como pode ser verificado pela Figura 5.15 (b), fato que pode ser explicado pela precipitação de carbonetos ou carbo-nitretos de cromo e titânio nas interfaces da ferrita/martensita [54].

A ZTMA (Figura 5.16) e o AC (Figura 5.17) sofreram um ataque muito leve na microestrutura, com os ataques se concentrando em carbonetos dispersos pela matriz, fato que pode ser explicado pela distribuição homogênea dos elementos de liga, pela microestrutura recristalizada e pela precipitação de algum carboneto ou carbo-nitreto de cromo nessas regiões.

Como se pode observar pelas Figuras 5.14 a 5.17, os resultados do ataque eletrolítico em ácido oxálico possibilitaram somente uma avaliação qualitativa da sensitização nas regiões estudadas. Nesse sentido, foram realizados ensaios de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para conseguir medidas quantitativas do grau de sensitização em cada região.

5.2.4 Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo (DL-EPR)

A Figura 5.18 apresenta as curvas de polarização representativas do ensaio de reativação potenciocinética para as diferentes regiões da junta. As setas indicam o sentido de varredura.

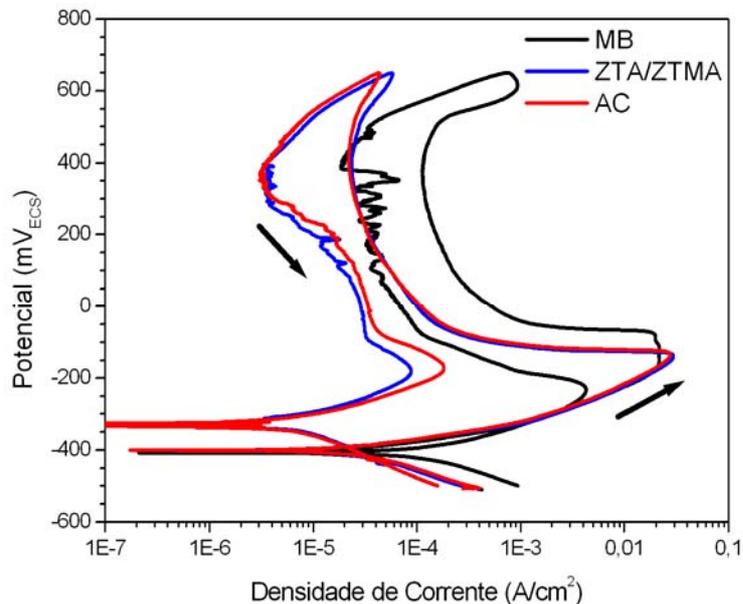


Figura 5.19 Comparação entre as curvas de polarização do ensaio de reativação potenciodinâmica para as diferentes regiões da junta.

Por meio das curvas de polarização foram obtidos valores médios dos quocientes entre os dois máximos de densidade de corrente (I_r/I_a), os quais são mostrados na Tabela 5.3 e na Figura 5.19.

Pela Figura 5.19, observa-se que o grau de sensitização diminuiu bruscamente do MB para a ZTA/ZTMA e tem um pequeno aumento da ZTA/ZTMA para o AC. A análise das microestruturas resultantes após o ensaio explica esse fato.

A Figura 5.20 mostra a microestrutura do MB após o DL-EPR. Pode ser observado que essa região sofre intensa corrosão tanto nos contornos de grãos como entre as ripas de martensita. Alguns blocos de martensita mostram ataque mais pronunciado devido à orientação cristalográfica de cada bloco. Como essa região não sofre nenhuma influência do ciclo termomecânico do processo SFR capaz de provocar modificações microestruturais, o elevado valor de I_r/I_a e a corrosão entre as ripas de martensita é devido ao tratamento térmico de têmpera e revenimento, o qual acarreta uma perda de resistência à corrosão que é atribuída à precipitação de carbonetos e/ou nitretos ricos em cromo, tanto nos contornos de grão como entre as ripas de martensita, gerando regiões empobrecidas em cromo na vizinhança desses precipitados [41,43,44].

Tabela 5.3 Valores de densidade de corrente obtidos das curvas de polarização do ensaio de reativação potenciodinâmica para as diferentes regiões da junta.

Região da Junta Soldada	Ensaio	i_a (mA/cm ²)	i_r (mA/cm ²)	i_r/i_a
MB	1	21,71	4,302	0,198
	2	23,97	3,979	0,166
	3	16,53	4,53	0,274
	Média	-	-	0,213 ± 0,055
ZTA/ZTMA	1	29,44	0,105	0,0036
	2	29,38	0,088	0,0030
	3	28,72	0,083	0,0029
	Média	-	-	0,0032 ± 0,0004
AC	1	27,42	0,183	0,0067
	2	27,91	0,152	0,0054
	3	28,47	0,135	0,0047
	Média	-	-	0,0056 ± 0,0010

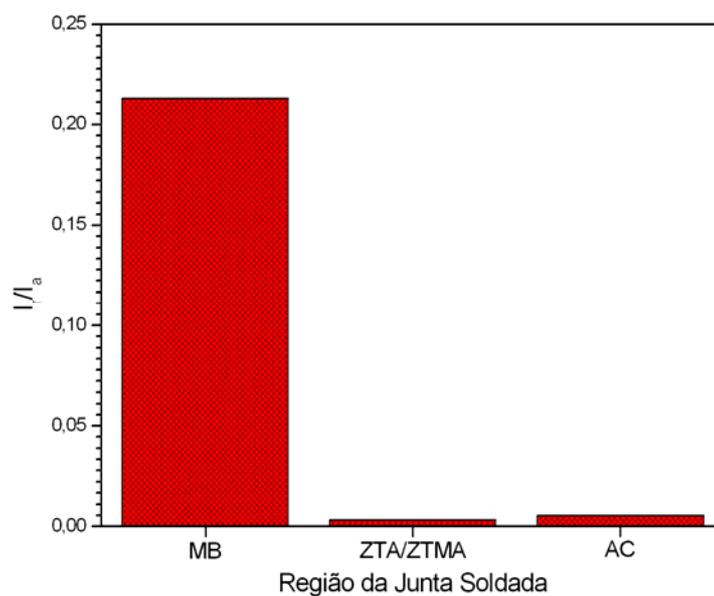
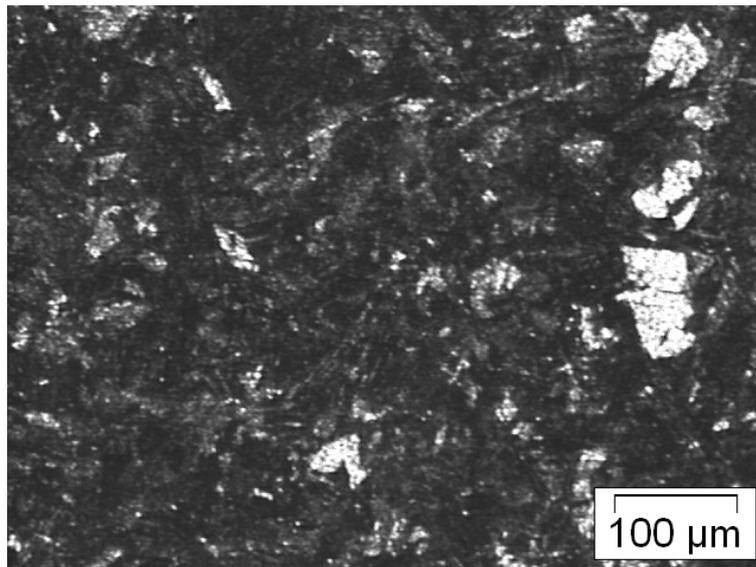
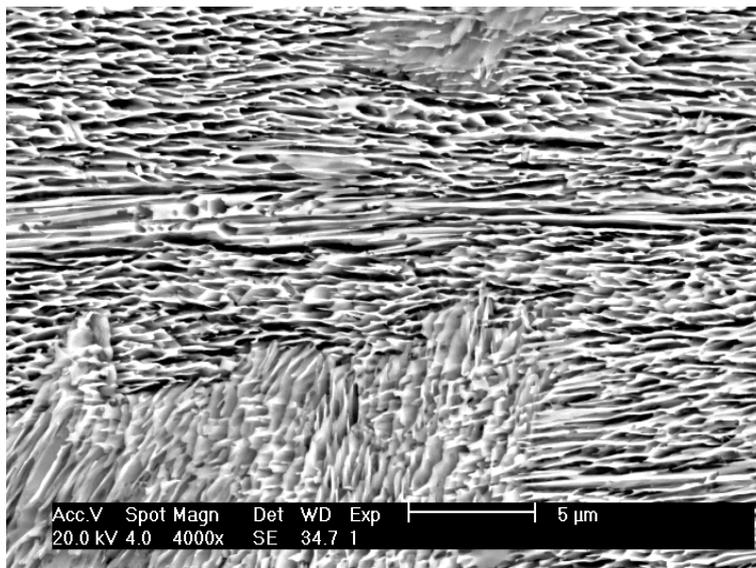


Figura 5.20 Grau de sensitização (I_r/I_a) para as diferentes regiões da junta soldada.



(a)

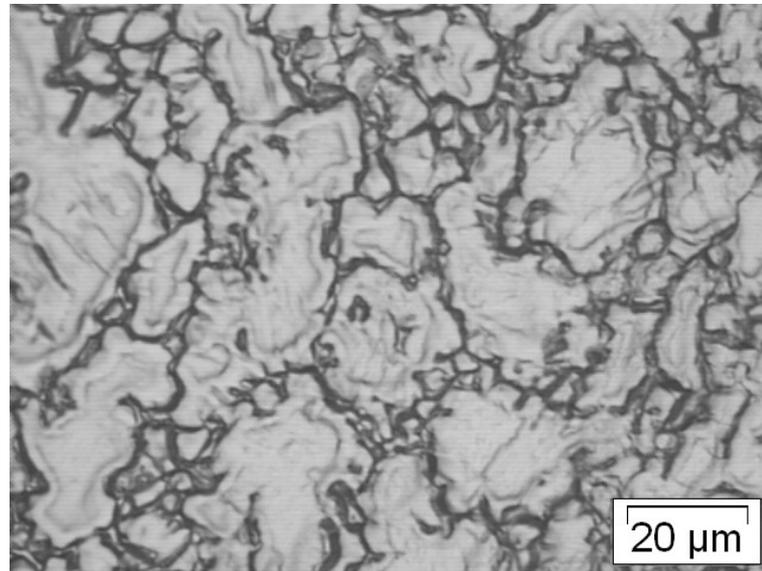


(b)

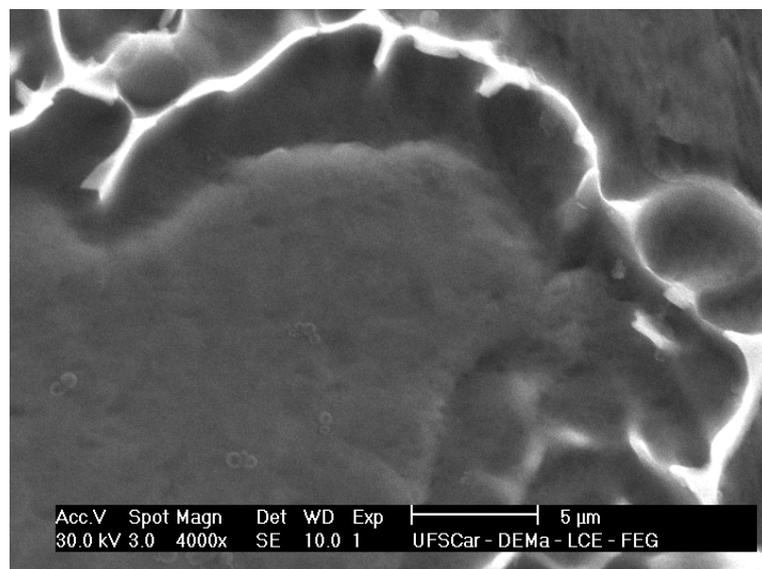
Figura 5.21 (a) MO e (b) MEV da microestrutura do MB após o DL-EPR, mostrando o intenso ataque entre as ripas de martensita.

A Figura 5.21 mostra a microestrutura da ZTA após o DL-EPR. Pode ser observado um ataque nos contornos entre as fases ferrita- δ e martensita nessa região. Esse comportamento é devido à precipitação de carbonetos e nitretos de cromo nos contornos da fase ferrita- δ retida, causando empobrecimento de cromo na matriz vizinha. No entanto, como a Figura 5.21 (b) mostra, o ataque não é tão pronunciado devido ao fato do metal de base e anel consumível ser

estabilizado com titânio. Isto estaria de acordo com Ladanova et al [54] para aços supermartensíticos estabilizados com titânio.



(a)

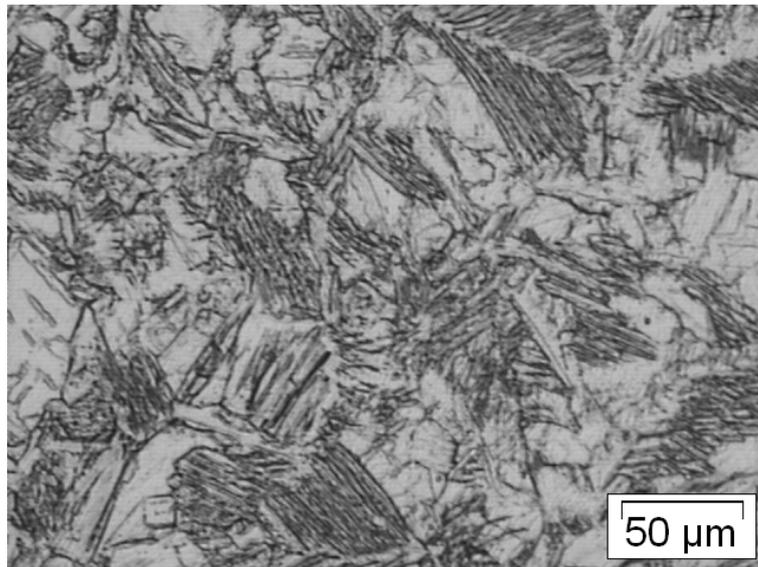


(b)

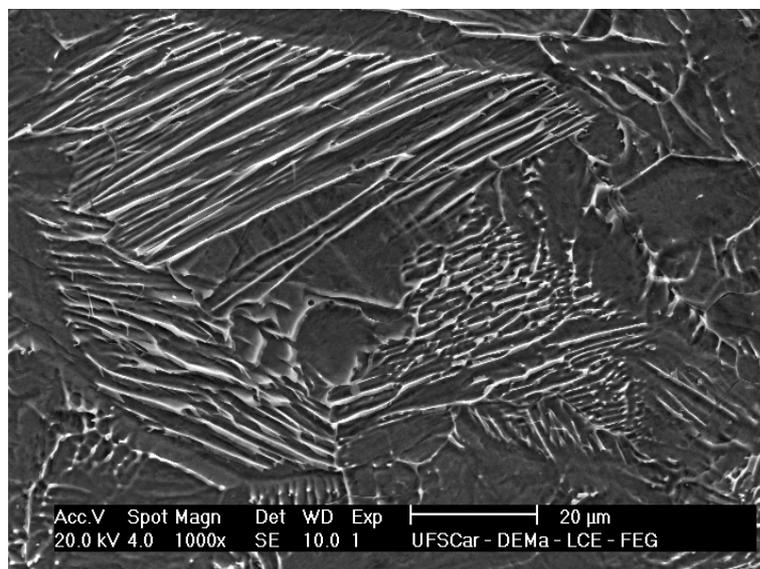
Figura 5.22 (a) MO e (b) MEV da microestrutura da ZTA após o DL-EPR, mostrando o ataque entre os contornos de fases entre a ferrita- δ e a martensita.

A Figura 5.22 apresenta a microestrutura da ZTMA após o ensaio de DL-EPR. Pode se observar um ataque nos blocos de martensita, porém esta

região não apresenta o nível de ataque sofrido pela região MB (Figura 5.20). Isto sugere que regiões com carência de cromo são recuperadas durante a formação de grãos recristalizados na ZTMA. Os contornos entre as fases ferrita- δ e martensita também são levemente atacados.



(a)

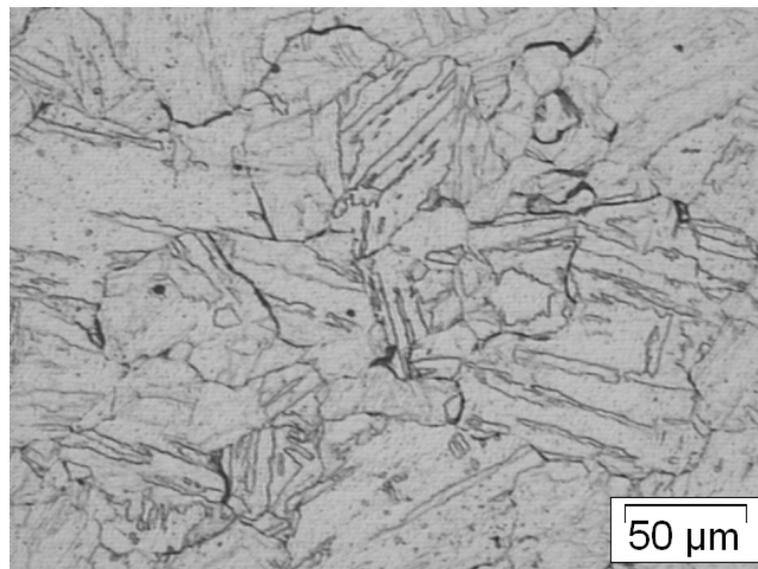


(b)

Figura 5.23 (a) MO e (b) MEV da microestrutura da ZTMA após o DL-EPR, mostrando o ataque entre os blocos de martensita.

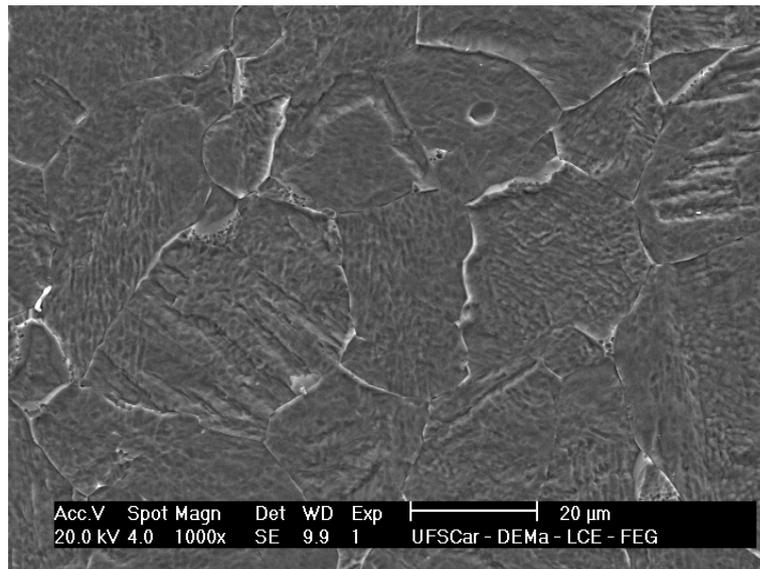
Com base nas Figuras 5.20 e 5.22, pode se observar que o ataque na região ZTA/ZTMA é menos pronunciado que na região MB, ocorrendo principalmente nos contornos entre as fases ferrita- δ e martensita, fato que justifica o menor grau de sensitização para essa região.

A Figura 5.23 apresenta a microestrutura do AC após o ensaio de DL-EPR. Pode se observar que algumas regiões são reativadas e sofrem um ataque intergranular não severo, principalmente as regiões mais próximas a ZTA, nas quais pode ter ocorrido uma leve precipitação nos contornos de carbonetos ou carbo-nitretos de cromo. O ataque sofrido pela região AC é mais pronunciado que na região ZTA/ZTMA, fato que acarreta um grau de sensitização de valor intermediário, no entanto, a melhor distribuição de cromo na matriz ocasionada pela recristalização e dissolução de precipitados torna esse valor muito diferente do valor da região MB.



(a)

Figura 5.24 (a) MO e (b) MEV da microestrutura do AC após o DL-EPR, mostrando leve ataque nos contornos e no interior dos blocos de martensita.



(b)

Figura 5.25 (continuação) (a) MO e (b) MEV da microestrutura do AC após o DL-EPR, mostrando leve ataque nos contornos e no interior dos blocos de martensita.

Com base nos resultados apresentados acima (Figura 5.18 a 5.23), verifica-se que os ciclos termomecânicos associados ao processo de SFR modificam sensivelmente a microestrutura da região ZTA/ZTMA e AC, fato que acarreta um menor grau de sensitização dessas regiões em comparação à estrutura temperada e revenida do metal base.

5.2.5 Determinação do Potencial de Pite

A Figura 5.24 apresenta as curvas de polarização representativas das diferentes regiões da junta soldada, obtidas em solução de NaCl 3,5%. Pode-se observar que nenhuma das curvas exibe uma região de transição ativo-passivo definida. Além disso, todas as curvas possuem patamares passivos com oscilações e os valores de potenciais de pite (E_{pite}) aumentam na seguinte ordem: MB, ZTA/ZTMA e AC.

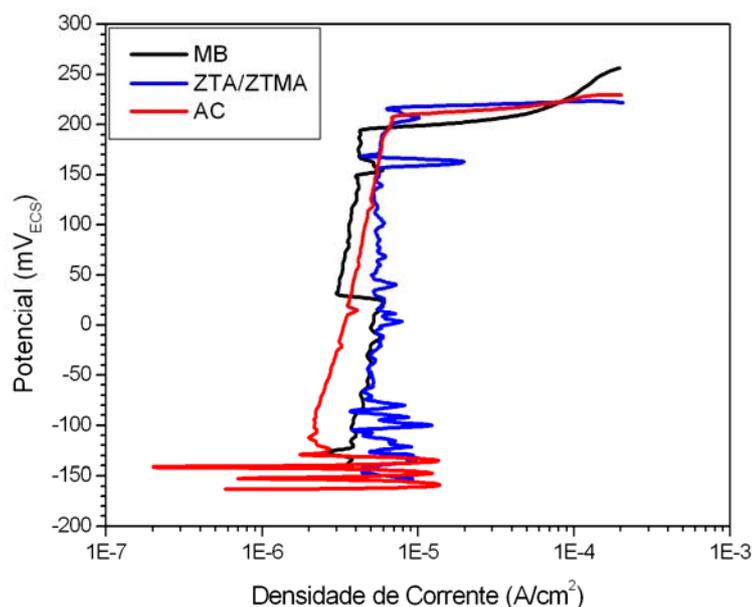


Figura 5.26 Comparação entre as curvas de polarização anódica obtidas em solução de NaCl 3,5%, para as diferentes regiões da junta soldada.

Deve-se ressaltar, que em todos os ensaios não se conseguiu obter o potencial de proteção (E_{prot}) para nenhuma das regiões estudadas, pois este se encontrava abaixo do potencial de corrosão (E_{corr}). A Figura 5.25 apresenta uma curva de polarização anódica que ilustra esse fato.

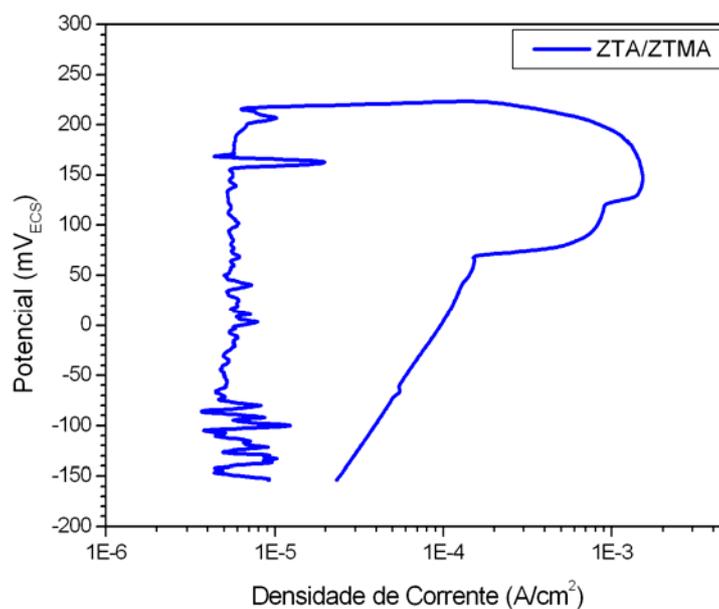


Figura 5.27 Curva de polarização anódica representativa obtida em solução de NaCl 3,5%, para a região ZTA/ZTMA.

Por meio da Figura 5.25, pode se observar que o potencial de proteção (E_{prot}) se encontra abaixo do potencial de corrosão (E_{corr}). Isso mostra que as regiões estudadas são muito suscetíveis à corrosão localizada em solução de NaCl 3,5%..

A partir das curvas de polarização anódica foram obtidos valores médios de potenciais de pite (E_{pite}) e potenciais de corrosão (E_{corr}), os quais são apresentados na Tabela 5.4. Pode-se notar que o E_{corr} diminui de MB para AC e o E_{pite} aumenta de MB para AC (Figura 5.27).

Tabela 5.4 Valores médios do potencial de pite (E_{pite}) e do potencial de corrosão (E_{corr}), em solução de NaCl 3,5%.

Região da Junta Soldada	Ensaio	E_{corr} (mV _{ECS})	E_{pite} (mV _{ECS})
MB	1	-172	178
	2	-145	196
	3	-159	153
	Média	-158 ± 13	175 ± 22
ZTA/ZTMA	1	-155	218
	2	-165	171
	3	-168	169
	Média	-163 ± 7	186 ± 28
AC	1	-164	208
	2	-179	173
	3	-166	185
	Média	-17 ± 8	189 ± 18

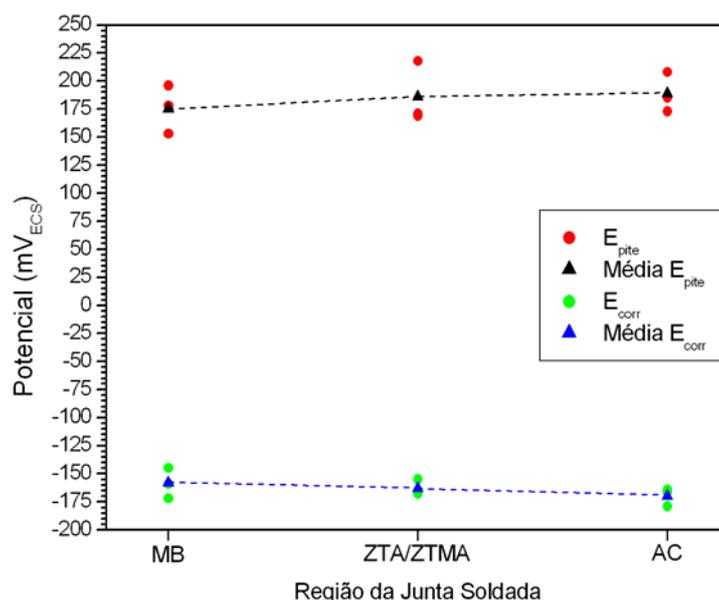


Figura 5.28 Potencial de pite (E_{pite}) e potencial de corrosão (E_{corr}) em função da região da junta soldada.

Essa variação no potencial de pite (E_{pite}) das regiões estudadas também é devido ao teor de cromo e molibdênio em solução. Os ciclos termomecânicos do processo de soldagem SFR promoveram a recristalização da microestrutura e dissolução de precipitados ricos em cromo e molibdênio nas regiões ZTA/ZTMA e AC, possibilitando uma distribuição mais homogênea desses elementos de liga na matriz e um aumento no teor de cromo e molibdênio em solução com relação à microestrutura temperada e revenida da região MB. Isso fez com que o E_{pite} e a resistência à corrosão localizada aumentassem na seguinte ordem: MB, ZTA/ZTMA e AC.

A Figura 5.27 mostra a morfologia característica dos pites da região MB. Essa é a região que apresentou a menor resistência à corrosão localizada e foi a região em que os pites possuíam o maior tamanho.

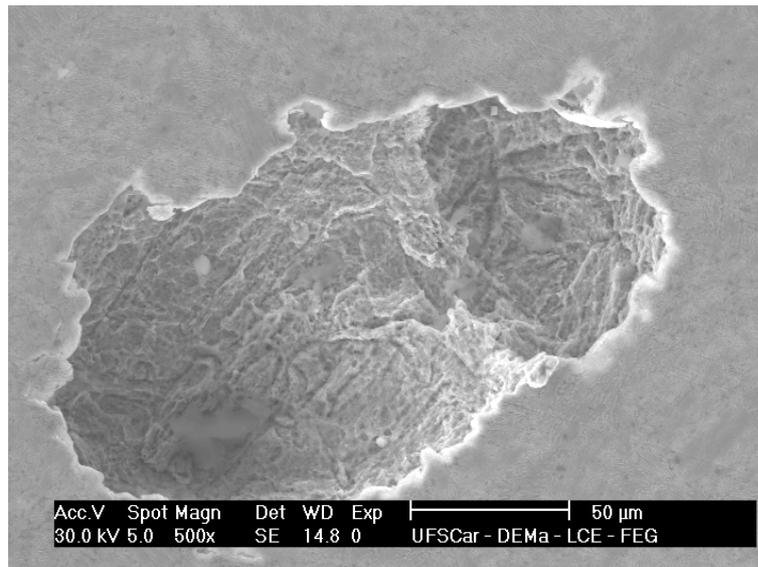
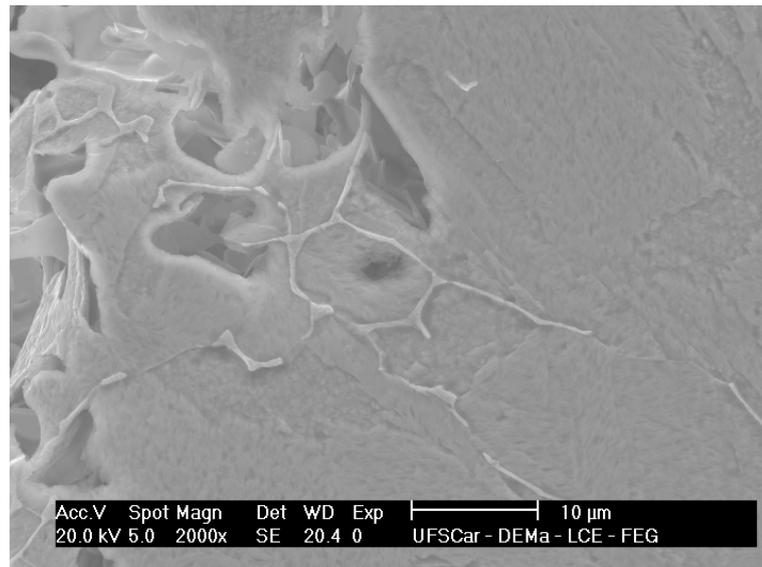
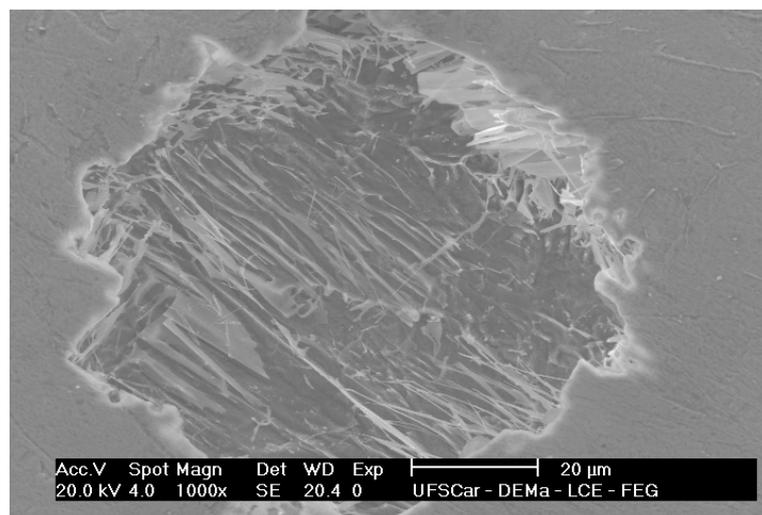


Figura 5.29 MEV da microestrutura do MB após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de NaCl 3,5%.

A Figura 5.28 (a) mostra a morfologia característica dos pites da região ZTA. Pode ser observado que os pites nucleiam preferencialmente nos contornos entre as fases ferrita- δ e martensita, evidenciando uma carência de cromo próximo aos contornos de fase. Isto é devido à leve precipitação de carbonetos e/ou carbo-nitretos de cromo nos contornos entre as fases ferrita- δ e martensita. Também se observa que durante o progresso da corrosão por pite a ferrita- δ não é atacada, esse comportamento é atribuído a maior concentração dos elementos cromo e molibdênio nessa fase.



(a)



(b)

Figura 5.30 MEV da microestrutura da (a) ZTA e (b) ZTMA após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de NaCl 3,5%.

A Figura 5.29 mostra a morfologia característica dos pites da região AC. Nessa região os pites também nucleiam preferencialmente nos contornos entre as fases ferrita- δ e martensita e durante o progresso da corrosão por pite a ferrita- δ não é atacada. Essa é a região que apresentou maior resistência à corrosão localizada e foi a região em que os pites possuíam o menor tamanho.

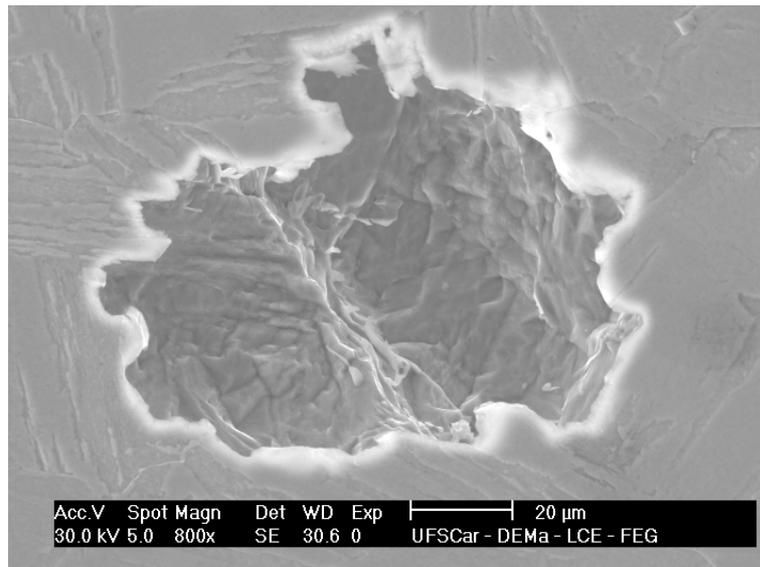


Figura 5.31 MEV da microestrutura do AC após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de NaCl 3,5%.

6 CONCLUSÕES

Para a junta soldada por SFR de aços supermartensíticos alta liga pode-se concluir que:

1. Os ciclos termomecânicos associados ao processo de soldagem SFR modificam sensivelmente a microestrutura das regiões ZTA/ZTMA e AC, tornando essas regiões mais resistentes à corrosão em comparação à estrutura temperada e revenida da região MB.
2. O comportamento anódico das regiões ZTA/ZTMA, AC e MB é diferente.
3. A densidade de corrente passiva (i_{pass}) e a densidade de corrente crítica (i_{crit}) das regiões ZTA/ZTMA e AC são menores que a de MB.
4. As taxas de corrosão das regiões ZTA/ZTMA e AC são menores que a de MB.
5. O grau de sensitização das regiões ZTA/ZTMA e AC é menor que a de MB.
6. Os potenciais de pite (E_{pite}) das regiões ZTA/ZTMA e AC são maiores que a de MB.
7. A resistência à corrosão localizada das regiões ZTA/ZTMA e AC é maior que a de MB.

7 SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar as transformações de fases que ocorrem na ZTA/ZTMA da junta soldada por SFR por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET).
2. Estudar a resistência à corrosão dos aços supermartensíticos em função do tratamento térmico de têmpera e revenido.
3. Estudar a composição do filme passivo das diferentes regiões da junta soldada por SFR por meio da técnica de XPS.
4. Estudar a resistência à corrosão das diferentes regiões da junta soldada por SFR em função dos parâmetros de soldagem.
5. Estudar a resistência à corrosão da junta soldada por SFR inteira.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SEDRIKS, A.J. **Corrosion of stainless steels**. 2ªed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1996.
- [2] CROWE, K.V.; PICKERING, D.J. The physical metallurgy of 12% chromium steels. **Journal of the Iron and Steel Institute**, p.386-405, agosto, 1960.
- [3] SMITH, L.; CELANT M. Martensitic stainless steels in context. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 2002, 2002, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 2002. p.14-20..
- [4] SMITH, L.M.; CELANT, M. Martensitic stainless steel flowlines – do they pay? In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p.66-73.
- [5] DUFRANE, J.J. Metallurgical basis for the development of weldable martensitic stainless steels. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p.19-24.
- [6] HAYNES, A.G. Some factors governing the metallurgy and weldability of 13%Cr and newer Cr-Ni martensitic stainless steel. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p.25-31.
- [7] FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of stainless steels**. Kapfenberg: Springer-Verlag/Wien, 1988.
- [8] KONDO, K. et al. Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1). In:

- SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelles. **Proceedings...** Bruxelles: Belgium Welding Institute, 1999. p.11-18.
- [9] TOUSSAINT, P.; DUFRANE, J.J. Advances in the making and base materials properties of supermartensitics stainless steel. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 2002, 2002, Bruxelles. **Proceedings...** Bruxelles: Belgium Welding Institute, 2002. p.23-27.
- [10] MERTENS, A. High strength low carbon martensitic casted steel. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelles. **Proceedings...** Bruxelles: Belgium Welding Institute, 1999. p.41-48.
- [11] KIMURA, M. et al. Effect of retained austenite on corrosion performance for modified 13% Cr steel pipe. **Corrosion**, v.57, n.5, p.433-439, 2001.
- [12] BILMES, P.D. et al. Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld metals. **Corrosion Science**, v.48, p.3261-3270, 2006.
- [13] VODAREK, V.; TVRDY, M.; KORGAK, A. Heat treatments of supermartensitic steels. **Inzynieria Materialowa**, v.5, p.936-941, 2001.
- [14] BILMES, P.D., SOLARI, M., LLORENTE, C.L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals. **Materials Characterization**, v.46, p.285-296, 2001.
- [15] HEUSER, H. et al. Gmaw and saw matching filler metals for supermartensitic stainless steels. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelles. **Proceedings...** Bruxelles: Belgium Welding Institute, 1999. p.150-159.
- [16] UEDA, M. et al. Corrosion performance of super 13Cr martensitic stainless steel (development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe –

-). In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p.346-352.
- [17] HASHIZUME, S. et al. Effects of chemical composition and strength on corrosion resistance of martensitic stainless steel in CO₂ e H₂S environments. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p.307-314.
- [18] SWIDZINSKI, M.; HUTT, G.; FOWLER, C. Mechanical and corrosion assessment of advanced 13%Cr steels weld produced by radial friction welding (RFW). In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p.246-254.
- [19] DUNKERTON, S.B.; JOHANSEN, A.; FRICH, S. Radial friction welding for offshore pipelines. **Welding Journal**, p.40-47, jul., 1987.
- [20] BLACKMAN, A.; DORLING D. Technology advancements push pipeline welding productivity. **Welding Journal**, p.39-44, ago., 2000.
- [21] RIBEIRO, C. R. **Aplicação de soldagem por feixe de elétrons baixo vácuo e soldagem por fricção radial em aços inoxidáveis supermartensíticos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- [22] American Welding Society (AWS). **Welding encyclopedia**. 18^aed. Miami: AWS, 1997.
- [23] SCULLY, J.C. **The fundamentals of corrosion**. 3^aed. Nova Iorque: Pergamon press, 1990.

- [24] SONG, G. Transpassivation of Fe-Cr-Ni stainless steels. **Corrosion Science**, v.47, p.1953-1987, 2005.
- [25] OSOZAWA, K.; ENGELL, H.J. The anodic polarization curves of iron-nickel-chromium alloys. **Corrosion Science**, v.6, p.389-393, 1966.
- [26] TULLMIN, M.A.A.; ROBINSON, F.P.A. Effect of molybdenum additions on the corrosion resistance of a 12% chromium steel. **Corrosion**, v.44, p.664-670, 1988.
- [27] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1ªed. São Paulo: Edusp, 2003.
- [28] MEADOWS, C.; FRITZ, J.D. Understanding stainless steel heat-affected zones. **Welding Journal**, p.26-30, jul.,2005.
- [29] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). A 262 – 02: Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels.
- [30] MAJIDI, A.P.; STREICHER M.A. The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steels. **Corrosion**, v.40, p.584-593, 1984.
- [31] FALLEIROS, N.A.; MAGRI, M.; FALLEIROS, I.G.S. Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical test. **Corrosion**, v.55, p.769-777, 1999.
- [32] SZKLARSKA-SMIALWSKA, Z. **Pitting corrosion of metals**. 1ªed. Houston: NACE, 1986.

- [33] FRANKEL, G.S. Pitting corrosion of metals: a review of the critical factors. **Journal of the Electrochemical Society**, v.145, n.6, p.2186-2198, 1998.
- [34] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). G61 – 86: Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt-based alloys.
- [35] AMAYA, H. et al. Effect of chromium and molybdenum on corrosion resistance of super 13Cr martensitic stainless steel in CO₂ environment. In: CORROSION 98, 1998, **Anais...** Houston: NACE, 1998. Paper113.
- [36] KRAACK, M. et al. Influence of molybdenum on the corrosion properties of stainless steel films. **Surface and Coatings Technology**, v.68, p.541-545, 1994.
- [37] SEDRIKS, A.J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. **Corrosion**, v.42, p.376-389, 1986.
- [38] KNUSTSEN, R.D.; BALL, A. The influence of inclusions on the corrosion behavior of a 12 wt% chromium steel. **Corrosion**, v.47, p.359-368, 1991.
- [39] RYAN, M.P. et al. Why stainless steel corrodes. **Nature**, v.415, p.770-774, 2002.
- [40] HARA, T.; ASAH, H. Effect of δ -ferrite on Sulfide stress cracking in a low carbon 13 mass% chromium steel. **ISIJ international**, v.40, n.11, p1134-1141, 2000.
- [41] TRUMAN, J.E. Corrosion resistance of 13% chromium steels as influenced by tempering treatments. **British Corrosion Journal**, v.11, n.2, p.92-96, 1976.

- [42] LIM, L.C. et al. Tempering of AISI 403 stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v.171, p.13-19, 1993.
- [43] MIAO, B. et al. Microstructure of tempered AISI 403 stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v.171, p.21-33, 1993.
- [44] ONO, A.A.; ALONSO, N.; TSCHIPTSCHIN, A.P. The corrosion resistance of nitrogen bearing martensitic stainless steels. **ISIJ International**, v.36, n.7, p.813-817, 1996.
- [45] ENERHAUG, J. **A study of localized corrosion in super martensitic stainless steel weldments**. 2002. 165f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Desenvolvimento de Máquinas e Tecnologia de Materiais, Universidade da Noruega de Ciência e Tecnologia, Trondheim, 2002.
- [46] CARROUGE, D. **Phase transformations in the heat affected zone of low carbon 13%Cr stainless steel**. 2002. 195f. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Metalurgia e Ciência dos Materiais, Universidade de Cambridge, Cambridge, 2002.
- [47] WOOLLIN, P.; CARROUGE, D. Heat affected zone microstructures in supermartensitic stainless steels. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 2002, 2002, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 2002. p.199-204.
- [48] ENERHAUG, J.; STEINSMO, U.M. Factors affecting initiation of pitting corrosion in supermartensitic stainless steel weldments. **Science and Technology of Welding and Joining**, v.6, n.5, p.330-338, 2001.

- [49] CARROUGE, D.; WOOLLIN, P. Microstructural change in high temperature heat affected zone of low carbon weldable "13%Cr" martensitic stainless steels. **Stainless Steel World**, p.16-23, out., 2002.
- [50] CARROUGE, G.; BHADESHIA, K.D.H.; WOOLLIN, P. Effect of δ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones. **Science and Technology of Welding and Joining**, v.9, n.5, p.377-389, 2004.
- [51] AKSELSEN, O.M. et al. Microstruture-property relationships in haz of new 13%Cr martensitic stainless steels. **Welding Journal**, p.160-167, maio, 2004.
- [52] HOWARD, R.; LETURNO, R.; Intergranular corrosion/cracking of weldable 13%Cr steel at elevated temperature. In: CORROSION 2002, 2002, **Anais...** Houston: NACE, 2002. Paper428.
- [53] SMITH, L. Sensitization of martensitic stainless steels. **Materials Performance**, p.55-56, dez., 2002.
- [54] LADANOVA, E.; SOLBERG, J.K.; ROGNE, T. Carbide precipitation in HAZ of multipass welds in titanium containing and titanium free supermartensitic stainless steels Part 1 - proposed precipitation mechanisms. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v.41, p.143-151, 2006.
- [55] COUDREUSE, L.; LIGIER, V. Environmental induced cracking (ssc and scc) in supermartensitic stainless steel (smss). In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 2002, 2002, Bruxelles. **Proceedings...** Bruxelles: Belgium Welding Institute, 2002, p.163-172.

- [56] ROGNE, T.; SVENNING, M. Intergranular corrosion of supermartensitic stainless steel-a high temperature mechanism? In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 2002, 2002, Bruxelles. **Proceedings...** Bruxelles:Belgium Welding Institute, 2002, p.178-184.
- [57] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E 407-93: Standard practice for microetching metals and alloys.
- [58] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E 975-95: Standard practices for x-ray determination of retained austenite in steel with near random crystallographic orientation.
- [59] CULLITY, B.D. **Elements of x-ray diffraction**. 2^aed. Addison-Wesley Publ. Co. Inc. Reading, 1978.
- [60] TOSTER, F. et al. Metallurgical and mechanical properties of radial friction welded Ti-6Al-4V-0,1Ru Risers. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON OFFSHORE MECHANICS AND ARTIC ENGINEERING, 17., 1998, Lisboa. **Proceedings...** Lisboa: ASME, 1998. p.1-6.