

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI  
DIEGO BASSANI

Análise da variação da composição química na microestrutura e propriedades mecânicas de uma liga super-martensítica 13%Cr depositada pelo processo de soldagem “self-shielded”

São Bernardo do Campo  
2025

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI

DIEGO BASSANI

Análise da variação da composição química na microestrutura e propriedades mecânicas de uma liga super-martensítica 13%Cr depositada pelo processo de soldagem “self-shielded”

Dissertação de mestrado apresentado ao Centro  
Universitário FEI para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Mecânica, área de  
concentração em Materiais e Processos.  
Orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

São Bernardo do Campo

2025

DIEGO BASSANI

Análise da variação da composição química na microestrutura e propriedades mecânicas de uma liga super-martensítica 13%Cr depositada pelo processo de soldagem “self-shielded”

Dissertação de mestrado apresentado ao Centro Universitário FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração em Materiais e Processos. Orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Comissão julgadora

---

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

---

Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniella Caluscio dos Santos

São Bernardo do Campo

2025

Bassani, Diego.

Análise da variação da composição química na microestrutura e propriedades mecânicas de uma liga super-martensítica 13%Cr depositada pelo processo de soldagem ?self-shielded? / Diego Bassani. São Bernardo do Campo, 2025.

128 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

1. Aço super-martensítico. 2. Soldagem. 3. Self-shielded. 4. Siderurgia.  
I. Magnabosco, Rodrigo , orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).



# APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Mecânica

Mestrado

PGM-10

**Aluno(a):** Diego Bassani

**Matrícula:** 222.301-4

**Título do Trabalho:** ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UMA LIGA SUPER-MARTENSÍTICA 13%CR DEPOSITADA PELO PROCESSO DE SOLDAGEM "SELF-SHIELDED"

**Área de Concentração:** Materiais e Processos

**Orientador(a):** Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

**Data da realização da defesa:** 06/06/2025

## Avaliação da Banca Examinadora:

O candidato apresentou os principais pontos de sua dissertação de forma precisa e segura, e discutiu os pontos abordados pela comissão julgadora de forma assertiva, o que indica seguramente a sua aprovação. Sugestões dos membros da banca serão analisadas e incorporadas à versão definitiva da dissertação.

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒

REPROVADO ☐

## MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Profª Drª Daniella Caluscio dos Santos

Prof. Dr. Fernando Jose Gomes Landgraf

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Professor Doutor Rodrigo Magnabosco por ter sido uma referência de clareza e conhecimento ao longo deste percurso acadêmico – iluminando, com sabedoria e paciência, o caminho que percorri.

À Voestalpine Böhler Welding, por ter confiado em mim desde, literalmente, o início da minha profissão. Em especial, agradeço aos meus amigos Omar Samra, pelos inestimáveis e enérgicos conselhos, e Luis Barbosa, por ter trilhado comigo, em parceria, o curso de mestrado.

Agradeço também à minha pequena, mas muito unida, família (vou citá-los em ordem de idade, do mais novo ao mais antigo, para não criar alguma falsa sensação de preferência), Andressa, Ana Carolina, Alessandra, Cláudia Marília, João Batista e Glaucia Marília, pelo apoio incondicional.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a todos aqueles – deste plano e do outro – que, estando ao meu lado, me ajudaram a evoluir.

Muito obrigado!

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo propor alternativas de composição para uma liga de aço inoxidável super-martensítico (SMSS), visando a redução de custos sem comprometer suas propriedades mecânicas. As ligas foram propostas após análises de simulações termodinâmicas com o software Thermo-Calc<sup>®</sup>. O estudo envolveu oito variações de composição, dividido em três etapas: efeito da substituição do níquel pelo manganês na formação de martensita após a soldagem (amostras P1 a P3), análise da variação do nióbio e do vanádio na estabilização do carbono em solução sólida (amostras P4 a P6) e a utilização do titânio como substituto do nióbio e do vanádio (amostras P7). Ao fim, foi fabricada outra amostra combinando os melhores resultados observados nas etapas anteriores (amostra P8). Além da simulação termodinâmica, todas as amostras foram analisadas e caracterizadas microestruturalmente por meio de microscopia óptica, ferritoscopia, difração de raios-X, análise química e ensaios de dureza. Os resultados da simulação foram comparados com os resultados da caracterização microestrutural. Na primeira etapa do estudo, observou-se que foi possível substituir parcialmente o níquel por manganês, mantendo microestrutura e dureza semelhantes às da liga original, exceto para a amostra P3, na qual o aumento do teor de manganês resultou na austenização quase total da liga. A segunda etapa deste estudo revelou que pequenas variações de nióbio e vanádio foram suficientes para comprometer a estabilização do carbono na liga, contrariando as previsões da simulação computacional. Já a terceira etapa, que propôs a substituição do nióbio e do vanádio pelo titânio, apresentou caracterização microestrutural semelhante à liga original, sendo a amostra P7 bem-sucedida nesse aspecto. Por fim, a amostra P8, que combinou as melhores soluções propostas anteriormente, também apresentou desempenho microestrutural equivalente ao da liga comercial e uma redução de custo estimada em 4,5%. O estudo reforça a utilidade das simulações termodinâmicas como ferramenta de apoio ao desenvolvimento de ligas metálicas, embora não exclua a importância de validação experimental. Ressalta-se ainda a necessidade de considerar outras propriedades críticas, como resistência à corrosão e à abrasão, para o entendimento completo do desempenho destes materiais durante a aplicação.

Palavras-chave: Aço super-martensítico. Soldagem. Self-shielded. Siderurgia.

## ABSTRACT

This work aimed to propose alternative compositions for a supermartensitic stainless steel (SMSS) alloy to reduce costs without compromising its mechanical properties. The alloy compositions were proposed based on thermodynamic simulations using Thermo-Calc<sup>®</sup> software. The study involved eight composition variations, divided into three stages: the effect of replacing nickel with manganese on martensite formation after welding (samples P1 to P3), analysis of niobium and vanadium variation in carbon stabilization in solid solution (samples P4 to P6), and the use of titanium as a substitute for niobium and vanadium (sample P7). Finally, another sample was produced, combining the best results observed in the previous stages (sample P8). In addition to thermodynamic simulation, all samples were analyzed and characterized microstructurally through optical microscopy, ferritoscopy, X-ray diffraction, chemical analysis, and hardness testing. The simulation results were compared with the microstructural characterization findings. In the first stage of the study, it was observed that nickel could be partially replaced by manganese while maintaining a similar microstructure and hardness to the original alloy, except for sample P3, in which increased manganese content led to nearly complete austenitization of the alloy. The second stage revealed that small variations in niobium and vanadium content were sufficient to compromise the alloy's carbon stabilization, contradicting the computational simulation predictions. The third stage, which proposed replacing niobium and vanadium with titanium, showed a microstructural characterization similar to the original alloy, with sample P7 being successful. Finally, sample P8, which combined the best proposed solutions from earlier stages, also exhibited microstructural performance equivalent to that of the commercial alloy, with an estimated cost reduction of 4.5%. The study reinforces the usefulness of thermodynamic simulations as a support tool for developing metallic alloys, although it does not eliminate the importance of experimental validation. It also highlights the need to consider other critical properties, such as corrosion and wear resistance, for a comprehensive understanding of the material's performance in application.

Keywords: Supermartensitic steel. Welding. Self-shielded. Steelmaking.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                          |                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Figura 1: Representação do processo de lingotamento contínuo (Guthrie, et al., 2022).....                                                                                | 14                                   |
| Figura 2: Componentes básicos do equipamento de soldagem com arco submerso (Wainer, et al., 1992).....                                                                   | 17                                   |
| Figura 3: Ingredientes do fluxo de alguns dos principais arames tubulares comerciais "self-shielded" (Boniszewski, 1992) .....                                           | <b>Erro! Indicador não definido.</b> |
| Figura 4: Processo de fabricação de arame tubular (ASM Handbook, 1993).....                                                                                              | 19                                   |
| Figura 5: Maquinário de laminação e trefilação de arame tubular: visão geral da linha de produção .....                                                                  | 20                                   |
| Figura 6: Maquinário de laminação e trefilação de arame tubular: destaque do reservatório e ponto de queda do fluxo .....                                                | 20                                   |
| Figura 7: Maquinário de laminação e trefilação de arame tubular: destaque dos rolos de laminação e de fechamento do tubo em “U”. .....                                   | 21                                   |
| Figura 8: A influência do cromo na corrosão atmosférica de um aço com baixo teor de carbono, adaptado de (Binder, et al., 1946).....                                     | 24                                   |
| Figura 9: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (Bhadeshia, et al., 2006) .....                                                                                                   | 25                                   |
| Figura 10: Diagrama de fase pseudo-binário de uma liga SMSS de composição Fe-13Cr-5Ni (Nießen, 2018).....                                                                | 26                                   |
| Figura 11: Efeito da adição de níquel em ligas Fe-Cr (Tuthill, et al., 2000).....                                                                                        | 28                                   |
| Figura 12: Efeito do carbono no diagrama de fases de um aço 18Cr-8Ni (Bhadeshia, et al., 2006).....                                                                      | 28                                   |
| Figura 13: Diagrama de Schaeffler, modificado de (Olson, 1985) .....                                                                                                     | 29                                   |
| Figura 14: Potencial de corrosão por pite de diferentes aços SMSS revenidos à 600°C (Ma, et al., 2013).....                                                              | 31                                   |
| Figura 15: Potencial de corrosão por pite de dois aços SMSS com e sem Nb revenidos à 600°C (Perez de Oliveira, et al., 2017).....                                        | 31                                   |
| Figura 16: Caracterização de TiC em aços inoxidáveis (a) AISI 409 (Basso, et al., 2021) e (b) AISI 430 (Penedo, 2023).....                                               | 32                                   |
| Figura 17: Microscopia ótica revelando ferrita $\delta$ em aço SMSS laminado à quente. Ataque eletrolítico com eletrólito contendo 20%NaOH (Passante, et al., 2014)..... | 34                                   |
| Figura 18: Ferrita $\delta$ em aço SMSS após tratamento térmico 1350°C por 15 minutos, tempera em água (Carrouge, et al., 2004) .....                                    | 34                                   |

|                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 19: Difratoformas de raios-X para amostras de SMSS contendo apenas martensita, martensita + 14% ferrita $\delta$ e martensita + 2% ferrita $\delta$ (Carrouge, et al., 2004) .....                                        | 35 |
| Figura 20: Variação da energia de impacto em diferentes teores de ferrita $\delta$ à 0°C (Wang, et al., 2010) .....                                                                                                              | 36 |
| Figura 21: Isopleta para um aço Fe-C-12,5Cr-4,5Ni-0,5Si-0,6Mn. Linha pontilhada vermelha destacando a composição 0,03% C. Modificado de (Carrouge, et al., 2004) .....                                                           | 38 |
| Figura 22: Microscopia ótica de uma liga SMSS, revelando a presença de martensita. Ataque 110 mL H <sub>2</sub> O, 20 mL HNO <sub>3</sub> e 3 mL HCl (Neubert, et al., 2024) .....                                               | 41 |
| Figura 23: Microscopia ótica de uma liga SMSS, revelando a presença de martensita. Ataque Vilella (Della Rovere, et al., 2023) .....                                                                                             | 41 |
| Figura 24: MEV da liga solubilizada e revenida, apresentando austenita entre as agulhas de martensita (Bilmes, et al., 2001) .....                                                                                               | 43 |
| Figura 25: Difratoforma de raios-X para amostra solubilizada e revenida, apresentando picos de austenita (Bilmes, et al., 2001). .....                                                                                           | 44 |
| Figura 26: Difratoformas de raios X para diferentes tempos de revenimento do aço 15Cr-5Ni-2Mo. Os picos indicados por " $\alpha$ " referem-se a uma microestrutura de ferrita/martensita (Perez de Oliveira, et al., 2017) ..... | 45 |
| Figura 27: Microscopia ótica do aço 15Cr-5Ni-2Mo após 2h de revenimento (Perez de Oliveira, et al., 2017) .....                                                                                                                  | 45 |
| Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura do aço 15Cr-5Ni-2Mo em amostra sem revenimento (Perez de Oliveira, et al., 2017) .....                                                                                            | 46 |
| Figura 29: Microscopia eletrônica de varredura do aço 15Cr-5Ni-2Mo após 8h de revenimento (Perez de Oliveira, et al., 2017) .....                                                                                                | 46 |
| Figura 30: Difratoformas de raios X para diferentes tempos de revenimento do aço 13Cr-5Ni-1Mo (Calderon-Hernández, et al., 2017) .....                                                                                           | 48 |
| Figura 31: Variação da fração volumétrica da austenita em função do %Mn, para uma liga contendo 2%Ni .....                                                                                                                       | 51 |
| Figura 32: Variação da fração volumétrica da austenita em função do %Mn, para uma liga contendo 3%Ni .....                                                                                                                       | 52 |
| Figura 33: Variação da fração volumétrica da austenita em função do %Mn, para uma liga contendo 4%Ni .....                                                                                                                       | 52 |
| Figura 34: Variação da fração volumétrica da austenita em função do %Mn, para uma liga contendo 4,5%Ni .....                                                                                                                     | 53 |

|                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 35: Variação da fração volumétrica da austenita em função do %Mn, para uma liga contendo 5%Ni .....                               | 53 |
| Figura 36: Variação da fração volumétrica da austenita em função do %Mn, para uma liga contendo 6%Ni .....                               | 54 |
| Figura 37: Comparação do intervalo de estabilidade da austenita entre a liga padrão e as propostas 1, 2 e 3 .....                        | 55 |
| Figura 38: Energia livre de Gibbs das fases FCC_A1 e BCC_A2 para a liga de referência....                                                | 56 |
| Figura 39: Energia livre de Gibbs das fases FCC_A1 e BCC_A2 para a proposta 1.....                                                       | 57 |
| Figura 40: Energia livre de Gibbs das fases FCC_A1 e BCC_A2 para a proposta 2.....                                                       | 57 |
| Figura 41: Energia livre de Gibbs das fases FCC_A1 e BCC_A2 para a proposta 3.....                                                       | 58 |
| Figura 42: Variação $\Delta G$ ( $G_{FCC} - G_{BCC}$ ) para as ligas comercial e propostas 1 a 3 .....                                   | 59 |
| Figura 43: Variação da fração volumétrica da fase FCC_A1#2 em função do %Nb, para uma liga contendo 0%V .....                            | 61 |
| Figura 44: Variação da fração volumétrica da fase FCC_A1#2 em função do %Nb, para uma liga contendo 0,2%V .....                          | 61 |
| Figura 45: Variação da fração volumétrica da fase FCC_A1#2 em função do %Nb, para uma liga contendo 0,4%V .....                          | 62 |
| Figura 46: Isopleta em função da %Ti para a liga SMSS comercial modificada, com 0%Nb e 0%V .....                                         | 64 |
| Figura 47: Isopleta em função da %Nb para a liga SMSS comercial.....                                                                     | 64 |
| Figura 48: Isopleta em função da %V para a liga SMSS comercial.....                                                                      | 65 |
| Figura 49: Arames condicionados em carretéis contendo 25 Kg .....                                                                        | 70 |
| Figura 50: Disposição final dos materiais após a produção .....                                                                          | 70 |
| Figura 51: Desenho esquemático do corpo de prova (fonte: autor) .....                                                                    | 71 |
| Figura 52: Corpo de prova referente à Proposta 8 após usinagem e corte da chapa de aço revestida com os cordões de solda.....            | 72 |
| Figura 53: Macrografia da seção transversal da proposta 8. A linha vermelha indica a superfície original do metal de base .....          | 76 |
| Figura 54: Macrografia da seção transversal da liga proposta 3. O círculo vermelho indica a presença de porosidade .....                 | 76 |
| Figura 55: Macrografia da seção transversal da proposta 1. A região destacada em vermelho indica a presença de retenção de escória ..... | 77 |
| Figura 56: Percentual de fase magnética pelo ensaio de ferritoscopia. As barras em preto representam o desvio padrão .....               | 81 |

|                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 57: Micrografia ótica após ataque eletrolítico de ligas contendo diferentes quantidades de Mn e Ni. Liga padrão (a), de morfologia predominante acicular e liga P3 (b), de morfologia predominante poligonal .....                | 84  |
| Figura 58: Micrografia ótica após ataque eletrolítico de ligas contendo diferentes quantidades de Nb e V. Liga padrão (a), de aspecto homogêneo e ligas P4 (b), P5 (c) e P6 (d), onde é possível observar os contornos dendríticos ..... | 85  |
| Figura 59: Micrografia ótica após ataque eletrolítico de ligas contendo diferentes quantidades de Nb, V e Ti. Liga padrão (a), contendo Nb e V e liga P8 (b), contendo apenas Ti.....                                                    | 87  |
| Figura 60: Micrografia ótica do topo do metal depositado para a amostra P2.....                                                                                                                                                          | 89  |
| Figura 61: Microscopia ótica sem ataque, indicando a presença de TiC em aço inoxidável caracterizado por (a) (Basso, et al., 2021) e (b) encontrado para a amostra P8 (destaque em vermelho).....                                        | 90  |
| Figura 62: Difratoograma da amostra P8 .....                                                                                                                                                                                             | 91  |
| Figura 63: Comparação entre os difratogramas da (a) amostra P8, Difratoograma da amostra P3 e aços SMSS estudados por (b) (Bilmes, et al., 2001) e (c) (Perez de Oliveira, et al., 2017) ..                                              | 93  |
| Figura 64: Difratoograma da amostra P3 .....                                                                                                                                                                                             | 94  |
| Figura 65: Diagrama de Schaeffler, modificado de (Olson, 1985), indicando a previsão das microestruturas das ligas estudadas. Destaca-se o intervalo de $Cr_{eq}$ entre 10 e 20% e $Ni_{eq}$ entre 5 e 10% .....                         | 96  |
| Figura 66: Comparação entre as micrografias da amostra (a) P6, onde é possível visualizar os contornos dendríticos e (b) P7, onde estes contornos não estão presentes.....                                                               | 97  |
| Figura 67: Microscopia ótica sem ataque, indicando a presença de TiC na amostra P8 (destaque em vermelho).....                                                                                                                           | 98  |
| Figura 68: Macrografia da seção transversal - liga padrão.....                                                                                                                                                                           | 108 |
| Figura 69: Macrografia da seção transversal - amostra P1.....                                                                                                                                                                            | 108 |
| Figura 70: Macrografia da seção transversal - amostra P2.....                                                                                                                                                                            | 109 |
| Figura 71: Macrografia da seção transversal - amostra P3.....                                                                                                                                                                            | 109 |
| Figura 72: Macrografia da seção transversal - amostra P4.....                                                                                                                                                                            | 110 |
| Figura 73: Macrografia da seção transversal - amostra P5.....                                                                                                                                                                            | 110 |
| Figura 74: Macrografia da seção transversal - amostra P6.....                                                                                                                                                                            | 111 |
| Figura 75: Macrografia da seção transversal - amostra P7.....                                                                                                                                                                            | 111 |
| Figura 76: Macrografia da seção transversal - amostra P8.....                                                                                                                                                                            | 112 |
| Figura 77: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico - liga padrão .....                                                                                                                                   | 113 |

|                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 78: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P1 .....      | 113 |
| Figura 79: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P2 .....      | 114 |
| Figura 80: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P3 .....      | 114 |
| Figura 81: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P4 .....      | 115 |
| Figura 82: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P5 .....      | 115 |
| Figura 83: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P6 .....      | 116 |
| Figura 84: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P7 .....      | 116 |
| Figura 85: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P8 .....      | 117 |
| Figura 86: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico - liga padrão ..... | 117 |
| Figura 87: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P1 .....  | 118 |
| Figura 88: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P2 .....  | 118 |
| Figura 89: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P3 .....  | 119 |
| Figura 90: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P4 .....  | 119 |
| Figura 91: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P5 .....  | 120 |
| Figura 92: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P6 .....  | 120 |
| Figura 93: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P7 .....  | 121 |
| Figura 94: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P8 .....  | 121 |

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| Figura 95: Difratoograma da liga padrão ..... | 122 |
| Figura 96: Difratoograma da amostra P1 .....  | 122 |
| Figura 97: Difratoograma da amostra P2 .....  | 123 |
| Figura 98: Difratoograma da amostra P3 .....  | 123 |
| Figura 99: Difratoograma da amostra P4 .....  | 124 |
| Figura 100: Difratoograma da amostra P5 ..... | 124 |
| Figura 101: Difratoograma da amostra P6 ..... | 125 |
| Figura 102: Difratoograma da amostra P7 ..... | 125 |
| Figura 103: Difratoograma da amostra P8 ..... | 126 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Composição aproximada dos aços SMSS lean, mediiium e high. (a) Pode conter < 0,01%. (b) Até 0,3%.....                                                                                 | 12 |
| Tabela 2: composição química nominal da liga comercial super-martensítica 13%Cr disponibilizada pela Voestalpine Böhler Welding .....                                                           | 15 |
| Tabela 3: Ingredientes do fluxo de alguns dos principais arames tubulares comerciais "self-shielded" (Boniszewski, 1992) .....                                                                  | 18 |
| Tabela 4: Variação da temperatura de transição dúctil-frágil com diferentes percentuais de ferrita $\delta$ retida .....                                                                        | 36 |
| Tabela 5: Equações de previsão da temperatura $M_s$ (Lippold, et al., 2005) .....                                                                                                               | 39 |
| Tabela 6: Cálculo das temperaturas $M_s$ e $M_f$ teóricas para a liga SMSS comercial.....                                                                                                       | 40 |
| Tabela 7: Comparação entre valores de dureza HV disponíveis na literatura para juntas SMSS na condição como soldado.....                                                                        | 40 |
| Tabela 8: Microestrutura, dureza, resistência à tração e impacto Charpy para um aço ER410NiMo antes e após tratamento térmico .....                                                             | 43 |
| Tabela 9: valores de $\Delta G$ ( $G_{FCC} - G_{BCC}$ ) à 400°C e à 25°C para as ligas padrão e propostas 1 - 3 .....                                                                           | 58 |
| Tabela 10: Composição química das ligas a serem estudadas .....                                                                                                                                 | 66 |
| Tabela 11: Estimativa de custo para as ligas propostas. Os símbolos =, + e - indicam a variação da quantidade relativa da matéria prima em relação à liga comercial de referência .             | 67 |
| Tabela 12: Composição química da fita de aço carbono SAE 1006 .....                                                                                                                             | 68 |
| Tabela 13: Composição do fluxo para a liga padrão e as ligas propostas .....                                                                                                                    | 69 |
| Tabela 14: Parâmetros de soldagem dos corpos de prova .....                                                                                                                                     | 72 |
| Tabela 15: Resultados das análises químicas e média de dureza HRC para a liga padrão e propostas 1 a 8 .....                                                                                    | 78 |
| Tabela 16: Resultados e comparação das análises de dureza HRC e HV para a liga padrão e propostas 1 a 8 .....                                                                                   | 81 |
| Tabela 17: valores de $\Delta G$ ( $G_{FCC} - G_{BCC}$ ) à 400°C para as ligas padrão e propostas 1 - 3 .....                                                                                   | 82 |
| Tabela 18: Relação entre quantidade de fase magnética e dureza HV para a liga padrão e propostas 1 - 3. Os resultados estão organizados em ordem crescente de percentual de fase magnética..... | 83 |

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 19: Resultado da análise ANOVA para as médias da quantidade de fases magnéticas das amostras P4 - P8 .....                                                 | 83 |
| Tabela 20: Caracterização microestrutural das ligas estudadas.....                                                                                                | 95 |
| Tabela 21: Cálculo das temperaturas teóricas de início ( $M_s$ ) e fim ( $M_f$ ) de formação da martensita para as ligas estudadas, conforme Gooch .....          | 96 |
| Tabela 22: valores de $\Delta G$ ( $G_{FCC} - G_{BCC}$ ) à 400°C e resultado das observações microestruturais e de dureza HV para as ligas padrão e P1 - P3 ..... | 97 |

## SUMÁRIO

|                                                                                          |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>                                                                | <b>11</b> |
| 1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS SUPER-MARTENSÍTICOS .....                                           | 11        |
| 1.2 ROLOS DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO .....                                                 | 13        |
| 1.3 PROCESSOS DE SOLDAGEM .....                                                          | 16        |
| <b>2 OBJETIVOS .....</b>                                                                 | <b>22</b> |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                                     | <b>23</b> |
| 3.1 ESTABILIZAÇÃO DE FASES EM AÇOS INOXIDÁVEIS .....                                     | 23        |
| <b>3.1.1 ESTABILIZAÇÃO DA FASE AUSTENITA – NÍQUEL E MANGANÊS .....</b>                   | <b>27</b> |
| <b>3.1.2 ESTABILIZAÇÃO DO CARBONO – NIÓBIO, VANÁDIO E TITÂNIO .....</b>                  | <b>30</b> |
| 3.2 PRINCIPAIS FASES PRESENTES EM AÇOS SUPER MARTENSÍTICOS .....                         | 33        |
| <b>3.2.1 FERRITA <math>\delta</math> .....</b>                                           | <b>33</b> |
| <b>3.2.2 AUSTENITA (<math>\gamma</math>) e MARTENSITA (<math>\alpha'</math>) .....</b>   | <b>37</b> |
| <b>3.2.3 AUSTENITA REVERSA (OU REVERTIDA) .....</b>                                      | <b>42</b> |
| <b>4 METODOLOGIA.....</b>                                                                | <b>49</b> |
| 4.1 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL VIA THERMO-CALC PARA PROPOSIÇÃO DAS<br>LIGAS DE ESTUDO ..... | 49        |
| <b>4.1.1 ESTUDO DA VARIAÇÃO Ni x Mn .....</b>                                            | <b>50</b> |
| <b>4.1.2 ESTUDO DA VARIAÇÃO Nb x V .....</b>                                             | <b>60</b> |
| <b>4.1.3 ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DO Nb E DO V PELO Ti .....</b>                           | <b>63</b> |
| <b>4.1.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS PROPOSTAS .....</b>                                | <b>66</b> |
| <b>4.1.5 SIMULAÇÃO DE CUSTO DAS LIGAS PROPOSTAS .....</b>                                | <b>66</b> |
| 4.2 FABRICAÇÃO DOS ARAMES TUBULARES .....                                                | 67        |
| 4.3 SOLDAGEM E PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....                                       | 71        |
| 4.4 ANÁLISE MACROGRÁFICA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA<br>.....                 | 73        |
| 4.5 ANÁLISE QUÍMICA.....                                                                 | 73        |
| 4.6 ANÁLISE MICROESTRUTURAL VIA MICROSCOPIA ÓTICA .....                                  | 73        |
| 4.7 ANÁLISE DE DUREZA ROCKWELL C (HRC) E VICKERS (HV5).....                              | 73        |
| 4.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....                                                            | 74        |

|                                                                                           |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.9 FERRITOSCOPIA .....                                                                   | 74         |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                                                    | <b>75</b>  |
| 5.1 ANÁLISE MACROGRÁFICA DA SEÇÃO TRANSVERSAL .....                                       | 75         |
| 5.2 ANÁLISE QUÍMICA E DUREZA HRC.....                                                     | 78         |
| 5.3 ANÁLISE DE DUREZA HV 5 .....                                                          | 80         |
| 5.4 FERRITOSCOPIA .....                                                                   | 81         |
| 5.5 ANÁLISE MICROESTRUTURAL VIA MICROSCOPIA ÓTICA .....                                   | 84         |
| 5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....                                                             | 91         |
| 5.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....                                                   | 95         |
| <b>6 CONCLUSÕES.....</b>                                                                  | <b>99</b>  |
| <b>7 TRABALHOS FUTUROS .....</b>                                                          | <b>101</b> |
| <b>ANEXO A – Macrografia da seção transversal dos corpos de prova.....</b>                | <b>108</b> |
| <b>ANEXO B – Micrografia Ótica (ataque eletrolítico com ácido oxálico 10% a 6 Vcc)...</b> | <b>113</b> |
| <b>ANEXO C – Difrátogramas de raios-X.....</b>                                            | <b>122</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho se propõe a estudar o efeito da variação da composição química na microestrutura de uma liga de aço inoxidável super-martensítico (do inglês *SMSS* – *supermartensitic stainless steel* ou “*Super 13 Cr*”, como é conhecida em alguns segmentos industriais (Taban, et al., 2016)) depositada através do processo de soldagem auto protegido (“self-shielded”), com o objetivo de aprimorar sua resistência ao desgaste bem como reduzir o custo de fabricação desta liga.

Entre as aplicações para as ligas SMSS, pode-se destacar o seu uso na indústria siderúrgica como metal de revestimento para os rolos de lingotamento contínuo, assegurando maior vida útil deste equipamento. No segmento siderúrgico brasileiro, uma das maneiras mais usuais de aplicar esta liga nos rolos é através do processo de soldagem ao arco elétrico “self-shielded”, que é conhecido por ser um método econômico em relação aos demais processos de soldagem pois apresenta alta taxa de deposição e não necessita de nenhum outro consumível de soldagem além do próprio arame (o arame tubular gera toda a proteção necessária contra a atmosfera, dispensando outros consumíveis como gás de proteção ou fluxo de soldagem) (Boniszewski, 1992).

Este capítulo introdutório tem por objetivo apresentar ao leitor o contexto no qual o trabalho está inserido, bem como a relevância de estudar e aprimorar as ligas de aço inoxidável super-martensíticas na recuperação de rolos de lingotamento contínuo para a indústria siderúrgica. Inicialmente, será abordado o conceito e o desenvolvimento dos aços SMSS para então esclarecer sua aplicação nas usinas siderúrgicas. Como o método de deposição do aço será por soldagem, faz-se necessário explanar sobre este processo, com foco na soldagem do tipo “self-shielded”.

### 1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS SUPER-MARTENSÍTICOS

Os aços inoxidáveis super-martensíticos (SMSS) foram desenvolvidos na década de 1990 como alternativa aos aços inoxidáveis austeníticos e dúplex utilizados pelo segmento de óleo e gás (O&G), em especial na fabricação de tubulações subaquáticas, que requerem boa combinação entre resistência mecânica, tenacidade ao impacto e também resistência à corrosão, pois estes dutos transportam fluidos com elevadas concentrações de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, que são agressivos para o aço (Lippold, et al., 2005); (Noris, et al., 2023). Uma das principais vantagens competitivas dos SMSS é o menor custo em relação aos materiais tradicionalmente utilizados

na indústria O&G, mantendo propriedades mecânicas satisfatórias para esta aplicação, o que tornou essa classe de aço bastante popular para o segmento (Taban, et al., 2016) (Lippold, et al., 2005).

Referente à composição química, alguns autores classificam os aços inoxidáveis super-martensíticos em três diferentes categorias quanto a porcentagem de elementos de liga: Lean, Medium e High, cuja variação do teor de cromo e dos principais elementos de liga resultam em diferentes desempenhos quanto a resistência à corrosão, mantendo propriedades mecânicas similares (Taban, et al., 2016) (Lippold, et al., 2005) (Marshall's, et al., 2001). No entanto, não há consenso na literatura sobre os intervalos exatos de composição química que definem essas categorias. Como exemplo, (Lippold, et al., 2005) apresenta composições químicas típicas para cada tipo de aço SMSS, conforme registrado na Tabela 1, onde se destaca a variação dos elementos Cr, Ni e Mo entre as categorias, elementos que, além de influenciarem do desempenho do material, impactam significativamente no custo final do aço.

*Tabela 1: Composição aproximada dos aços SMSS lean, medium e high. (a) Pode conter < 0,01%. (b) Até 0,3%.*

| <b>Liga</b> | <b>%C</b> | <b>%Mn</b> | <b>%Si</b> | <b>%Cr</b> | <b>%Ni</b> | <b>%Mo</b> | <b>%Cu</b> | <b>%N</b>         | <b>Outros</b>        |
|-------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------------|----------------------|
| Lean        | 0,01      | 1,5        | 0,2        | 11         | 1,5        | -          | 0,5        | < 0,01            | -                    |
| Medium      | 0,01      | 0,5        | 0,2        | 13         | 4,5        | 1          | 0,5        | 0,05 <sup>a</sup> | Ti <sup>b</sup>      |
| High        | 0,01      | 0,5        | 0,2        | 12         | 6          | 2,5        | 0,2        | 0,05 <sup>a</sup> | Ti ou V <sup>b</sup> |

Fonte: (Lippold, et al., 2005)

A influência da microestrutura e do processamento de lingotes de aço super-martensítico foi amplamente estudada (Lippold, et al., 2005) (Xiaoping, et al., 2010) (Leem, 2001) (Perez, et al., 2017) (Kimura, et al., 2001). Teores de Cr superiores à 12% conferem proteção à corrosão, enquanto micro adições de Ti e V previnem a precipitação do Cr na forma de carbonetos em elevadas temperaturas, estabilizando o carbono através da formação de carbonetos do tipo MC (Lippold, et al., 2005). Adição de Mo entre 1 e 3% aumenta significativamente a resistência à corrosão (Taban, et al., 2016) (Lippold, et al., 2005). Tanto o Cr como o Mo são elementos ferritizantes, portanto é necessário adicionar Ni e Mn para estabilizar a fase austenita em temperaturas mais altas, que se transformará em martensita durante o resfriamento (Xiaoping, et al., 2010) (Perez, et al., 2017) (Kimura, et al., 2001). O cobre, como estabilizador da austenita, também aumenta a formação de austenita revertida por meio do processo de difusão durante o revenimento (Taban, et al., 2016). Nb pode ser encontrado em ligas SMSS, cuja presença ajuda a retardar as transformações de fase que

ocorrem à elevadas temperaturas, como a recristalização da matriz martensítica e precipitação de carbonetos e da fase chi (Leem, 2001) (Perez, et al., 2017). Para maiores esclarecimentos, o efeito da composição química na microestrutura e propriedades da liga será abordado em detalhes no capítulo 3 Revisão Bibliográfica.

O baixo teor de carbono (tipicamente  $< 0,02\%$ ) promove melhor soldabilidade dos aços “Super 13 Cr” em relação aos aços martensíticos comuns, pois diminui a sensibilidade da liga à formação de trincas induzidas por hidrogênio. Além disso, as ligas SMSS solidificam como ferrita, o que as tornam bastante resistentes à formação de trincas de solidificação durante a soldagem (Taban, et al., 2016) (Lippold, et al., 2005). Importante notar que, durante o desenvolvimento dos aços super-martensíticos, a boa soldabilidade da liga foi um fator importante a ser considerado pois também representaria diminuição nos custos de fabricação dos tubos por reduzir a quantidade de reparos provenientes da formação das trincas durante a soldagem.

## 1.2 ROLOS DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO

O processo de produção de aço por lingotamento contínuo (do inglês, continuous casting), apesar de relativamente novo em termos históricos, se tornou a principal rota de fabricação de aço, responsável pela produção de cerca de 95% do total das ligas do mundo (Thomas, 2001); (Louhenkilpi, 2014). Esse processo é reconhecido por fabricar aços de alta qualidade, com maior rendimento em relação aos processos anteriores e maior economia de energia e mão de obra (Louhenkilpi, 2014); (Guthrie, et al., 2022).

Em suma, o processo de lingotamento contínuo consiste em transferir o aço líquido da panela de fundição para um funil, que então irá fluir para um molde de cobre resfriado por água (Louhenkilpi, 2014); (Guthrie, et al., 2022). Uma vez dentro do molde, o aço fundido começa a se solidificar, formando uma casca sólida. Rolos de lingotamento (support rolls) mais abaixo da máquina retiram continuamente a casca do molde a uma taxa que corresponde ao fluxo de metal entrante de modo que, idealmente, o processo opere em estado estacionário (Guthrie, et al., 2022). A Figura 1 representa um esquema do processo de lingotamento contínuo.

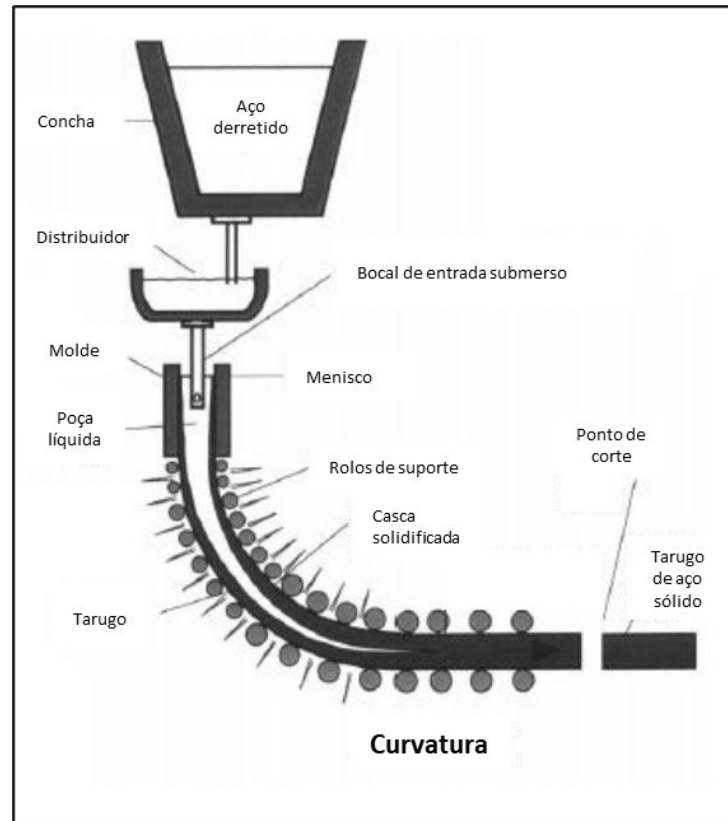


Figura 1: Representação do processo de lingotamento contínuo (Guthrie, et al., 2022)

Neste processo, um dos equipamentos que operam em condições mais severas são os rolos de lingotamento (do inglês, *continuous casting rolls* ou CCR), indicados na Figura 1 como rolos de suporte. Por estar em contato com o aço recém solidificado, a temperatura na superfície dos rolos pode atingir até 600°C. Devido ao óxido formado na superfície da casca, os rolos estão sujeitos à severa abrasão, além de deformações plásticas pelos esforços inerentes ao processo. A água utilizada durante o resfriamento do aço pode induzir à corrosão dos CCR's (Hadizadeha, et al., 2020).

Várias falhas podem levar a retirada de um rolo de serviço, como o desgaste excessivo da superfície além da tolerância permitida, a degradação da superfície devido à formação excessiva de trincas de fadiga térmica, a quebra catastrófica do rolo por fratura frágil ou colapso plástico total e danos por corrosão. Os locais mais sensíveis para formação de trincas nos rolos são onde o lingotamento muda sua direção de vertical para horizontal. Escória e depósitos minerais são as principais causas de abrasão da superfície do rolo. Em geral, todos os rolos estão expostos a algum grau de temperatura elevada, tensão cíclica e ambientes corrosivos e abrasivos (Sanz, 2004) (Du Toit, et al., 2010).

Dessa forma, a escolha do material dos rolos de lingotamento será fundamental para assegurar a viabilidade do processo e otimizar o ciclo de trabalho do lingotamento contínuo. Os rolos de lingotamento são comumente produzidos em aços resistentes à fluência de baixa liga e alta resistência, como por exemplo os aços ferríticos-martensíticos 41CrMo4 (Hadizadeha, et al., 2020). Entretanto, é uma prática comum revestir esses rolos com uma liga de elevada resistência ao desgaste, visando aumentar a vida útil do equipamento, sendo a soldagem o principal processo de revestimento. Considerando as condições adversas da operação dos rolos de lingotamento contínuo, as ligas de aço inoxidável super-martensítico se apresentam como uma solução adequada para o revestimento do CCR's, por possuírem elevada resistência à corrosão, elevada resistência mecânica, tenacidade ao impacto satisfatória e boa soldabilidade, além de representarem uma solução economicamente viável (Sanz, 2004) (Yang, et al., 2011). Assim, o aumento da vida útil dos rolos de lingotamento contínuo impactará positivamente no aumento da produtividade da usina siderúrgica, pois diminuirá a quantidade de paradas para troca do conjunto dos CCR's. A redução do custo do consumível de soldagem para o revestimento dos rolos também beneficiará a produção do aço, pois diminuirá os gastos relacionados ao processo.

Neste trabalho, será utilizado como referência um consumível de soldagem comercial de composição química nominal indicada na Tabela 2. Nota-se que esta composição é ligeiramente diferente daquela apresentada na Tabela 1, em especial pela maior concentração de carbono e pela presença do elemento W. O motivo dessas diferenças será esclarecido no capítulo 4.

*Tabela 2: composição química nominal da liga comercial super-martensítica 13%Cr disponibilizada pela Voestalpine Böhler Welding*

| %C   | %Si  | %Mn  | %Cr  | %Ni | %Mo | %Nb | %V  | %W  |
|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 0,06 | 0,80 | 1,20 | 13,5 | 4,5 | 1,3 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |

### 1.3 PROCESSOS DE SOLDAGEM

Diferentes processos de soldagem podem ser aplicados para o revestimento da superfície dos rolos de lingotamento contínuo, tais quais o processo “*gas metal arc welding*” (GMAW), em que a deposição é realizada através de um arame sólido com a utilização de gás de proteção contra a atmosfera, o processo “*submerged arc strip cladding*”, onde o consumível é uma fita sólida protegida por um fluxo de soldagem que isola o arco da atmosfera e gera uma escória que auxilia na limpeza das impurezas do cordão de solda, ou a técnica “*thermal spray*”, em que pó metálico é pulverizado sobre a superfície do rolo através de uma coluna de plasma (Sanz, 2004) (Yang, et al., 2011) (Paschold, 2001).

Entretanto, uma das técnicas mais aplicadas para o revestimento de rolos é a soldagem por arco submerso (“*submerged arc welding*” - SAW), devido a combinação entre elevada taxa de deposição, baixo custo e boa aparência do metal depositado. Essa técnica consiste em estabelecer o arco elétrico entre o arame e o metal de base, mantendo o arco totalmente submerso por uma camada de fluxo que protege a poça de fusão contra a ação da atmosfera e atua como desoxidante, limpando o metal depositado de impurezas. A Figura 2 apresenta um esquema dos componentes básicos de um equipamento de soldagem com arco submerso. O arame para soldagem SAW pode ser do tipo sólido, entretanto o mais usual para o segmento siderúrgico é que esse arame seja do tipo tubular, formado por uma fita de aço conformada em forma de tubo, preenchida com um fluxo metálico que é responsável por adicionar os elementos de liga tais como cromo, molibdênio, níquel (Yang, et al., 2011) (Wainer, et al., 1992).

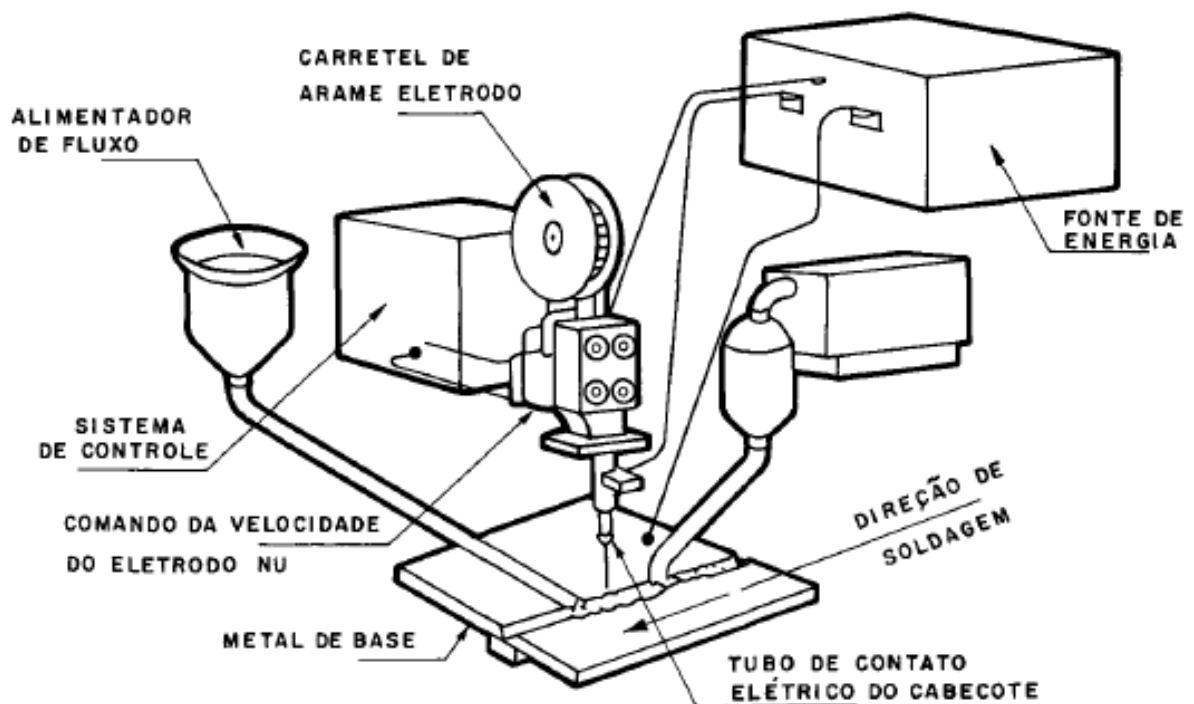


Figura 2: Componentes básicos do equipamento de soldagem com arco submerso (Wainer, et al., 1992)

Outro processo de soldagem usual para o revestimento de rolos de lingotamento contínuo é a soldagem “*self-shielded arc welding*” ou soldagem ao arco aberto. Assim como na soldagem SAW, o consumível é um arame tubular. Entretanto, neste processo não é necessário utilizar nenhum fluxo ou gás de proteção. Todos os elementos responsáveis por proteger a poça de fusão durante a soldagem estão contidos no fluxo interno do arame tubular. Isso é possível através da adição de fortes formadores de nitretos e fortes desoxidantes dentro do arame, como Al, Ti e Zr. Esses elementos protegem o arco elétrico e a poça de fusão, evitando a contaminação com o oxigênio e o nitrogênio presentes na atmosfera. Outros componentes como fluoretos e carbonatos também podem estar presentes na composição dos arames “*self-shielded*”, pois também auxiliam na limpeza da poça de fusão e na proteção do arco elétrico (Boniszewski, 1992) (Kou, 2023). A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta a composição do fluxo de alguns dos principais arames tubulares comerciais “*self-shielded*”.

Tabela 3: Ingredientes do fluxo de alguns dos principais arames tubulares comerciais "self-shielded" (Boniszewski, 1992)

| Tipo de arame          | Características do arame                                                                                                               | Carbonatos                                                | Fluoretos                                           | "Killing agentes" mais fortes | Outros                                                |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------|
| AWS A5.20<br>E70T-4    | Soldagem nas posições plana e horizontal<br>Resistente à trincas em filete<br>Capacidade de dessulfuração<br>Elevada taxa de deposição | 7 CaCO <sub>3</sub>                                       | 64 CaF <sub>2</sub>                                 | 13 Al<br>8 Mg                 | 4.4 FeMn<br>2.8 FeSi<br>0.8 Na                        |
| AWS A5.20<br>E70T-7    | Soldagem em todas as posições<br>Escoria dessulfurante<br>Resistente à trincas<br>Elevada taxa de deposição                            | 5 CaCO <sub>3</sub>                                       | 9 BaF <sub>2</sub><br>25 CaF <sub>2</sub>           | 13 Al<br>11 Mg                | 30 Fe<br>3 FeSi<br>4 FeMn                             |
| AWS A5.20<br>E71T-1    | Soldagem em todas as posições<br>Boa tenacidade ao impacto a -30°C<br>Escoria dessulfurante<br>Resistente à trincas                    | 2 SrCO <sub>3</sub>                                       | 45 BaF <sub>2</sub><br>2 CaF <sub>2</sub><br>11 LiF | 11 Al<br>7 Mg<br>1 FeZr       | 8 FeMn<br>2 FeSi<br>11 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| AWS A5.29<br>E71T8-Ni2 | Soldagem em todas as posições<br>Boa tenacidade ao impacto a -30°C<br>Escoria dessulfurante<br>Resistente à trincas                    | 5 CaCO <sub>3</sub><br>0.5 SrCO <sub>3</sub>              | 47.5 BaF <sub>2</sub><br>4.5 CaF <sub>2</sub>       | 11 Al<br>7.5 Mg<br>1.0 FeZr   | 8 Fe<br>10 Ni<br>2 Mn<br>3 FeSi                       |
| AWS A5.29<br>E70T8-K6  | Soldagem em todas as posições<br>Boa tenacidade ao impacto a -30°C<br>Escoria dessulfurante<br>Resistente à trincas                    | 14 Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>1 SrCO <sub>3</sub> | 45 BaF <sub>2</sub><br>2 CaF <sub>2</sub><br>2 LiF  | 14 AlMg<br>2 FeZr             | 3 Ni<br>12 FeO<br>3 FeMn<br>2 FeSi                    |

O processo de soldagem por arco aberto pode utilizar o mesmo equipamento de soldagem por arco submerso (Figura 2), a única diferença é que não será necessário adicionar o fluxo de soldagem no alimentador de fluxo. Por não requerer nenhum outro consumível de soldagem além do próprio arame, o processo de soldagem por arco aberto é economicamente mais vantajoso em relação ao processo SAW.

Conforme comentado anteriormente, o consumível para soldagem do tipo arame tubular é formado por uma combinação entre uma fita de aço na forma de tubo preenchida por um fluxo composto por pós metálicos e/ou minerais como fluoretos ou carbonatos. A maneira mais usual de fabricação de um arame tubular está representada na Figura 3. Primeiramente, a fita de aço é moldada em forma de "U". A seguir, os ingredientes do fluxo são despejados em velocidade constante neste "U". A fita é então fechada em torno do fluxo para formar o tubo redondo. Na sequência, o diâmetro do tubo será reduzido, geralmente por operações de trefilação ou laminação, com o objetivo de comprimir o fluxo e trazer o arame para o diâmetro final. O arame tubular é então enrolado em bobinas, carretéis ou outro tipo de embalagem (Lancaster, et al., 1987) (Meyer, 1993).

Importante observar que a velocidade com a qual o fluxo é despejado na fita em forma de "U", também conhecida como "taxa de enchimento", resultará na relação de massa entre a fita e o fluxo. Esta relação determinará as características de soldagem e a composição química do metal depositado, pois quanto maior a taxa de enchimento, maior será a quantidade de fluxo no interior do tubo. Assim, partindo de uma fita de aço carbono, todos os elementos necessários para atingir a composição química de um aço super-martensítico (como cromo, níquel,

molibdênio, nióbio e vanádio) devem estar contidos no fluxo, sendo a taxa de enchimento fator fundamental para atingir a relação correta da composição final.

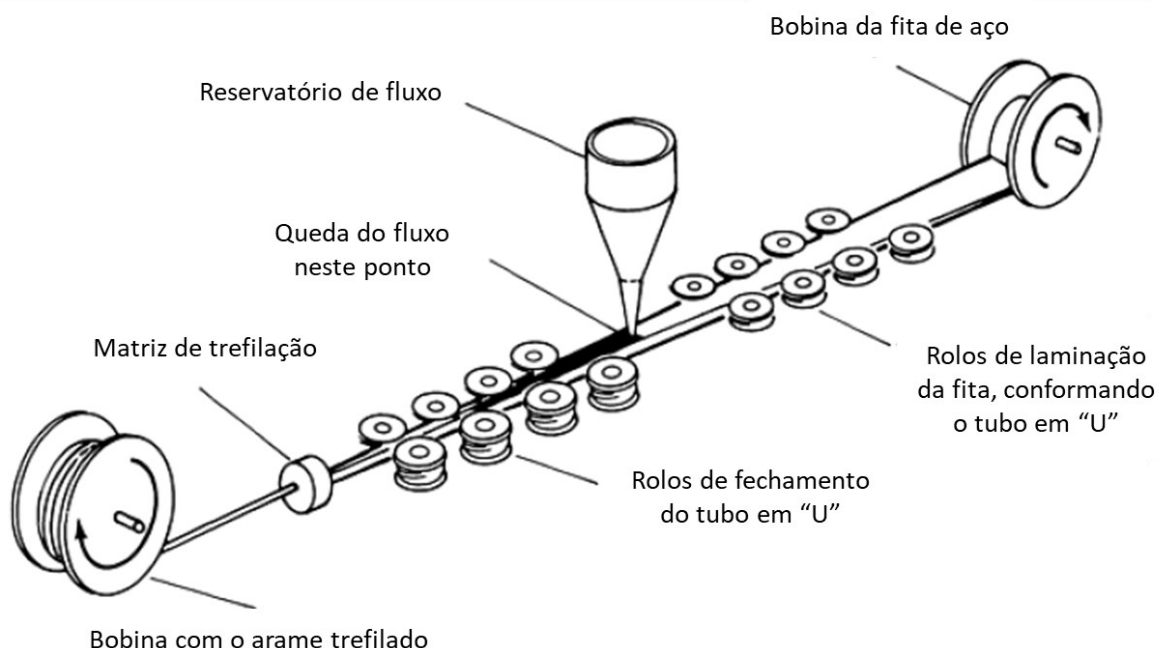


Figura 3: Processo de fabricação de arame tubular (Meyer, 1993)

Para melhor visualizar o processo de produção de arame tubular, é possível observar nas figuras 5 a 7 um maquinário de laminação e trefilação deste consumível de soldagem. Estas imagens foram cedidas pela Voestalpine Böhler Welding e apresentam parte do equipamento localizado na planta de São Paulo. As figuras apresentam uma visão geral da linha de produção, bem como detalhes do reservatório de fluxo e dos rolos de laminação e fechamento do tubo.



*Figura 4: Maquinário de laminação e trefilação de arame tubular: visão geral da linha de produção*



*Figura 5: Maquinário de laminação e trefilação de arame tubular: destaque do reservatório e ponto de queda do fluxo*



*Figura 6: Maquinário de laminação e trefilação de arame tubular: destaque dos rolos de laminação e de fechamento do tubo em “U”.*

## 2 OBJETIVOS

No capítulo 1, foi relatada a aplicação dos aços SMSS no revestimento de rolos contínuos para a indústria siderúrgica, depositados através do processo de soldagem “*self-shielded*”. Assim, o aprimoramento das propriedades mecânicas e do desempenho em serviço dessas ligas será relevante para aumentar a vida útil do equipamento, aumentando a produtividade da planta e reduzindo o custo do produto final. Reduzir o custo do consumível de soldagem também é relevante, pois diminuirá parte das despesas relacionadas à operação de fabricação/manutenção dos rolos de lingotamento contínuo.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo estudar o impacto da variação dos elementos de liga na microestrutura e nas propriedades mecânicas de uma liga comercial de aço inoxidável super-martensítico utilizada em soldagem ao arco aberto, cuja composição química está indicada na Tabela 2, visando à redução de custo sem comprometer – e, se possível, otimizando – suas propriedades mecânicas.

Para alcançar tal objetivo, o estudo será dividido em três etapas:

- a) Estudar o efeito da variação dos teores de **Ni** e **Mn** na estabilidade do campo austenítico durante a solidificação e seu impacto na formação de martensita, buscando otimizar o custo da liga. Nesta etapa, será avaliado se é possível substituir parte do níquel pelo manganês, mantendo o mesmo desempenho mecânico da liga comercial de referência;
- b) Estudar o efeito da variação dos elementos **Nb** e **V** na diminuição da formação dos carbonetos ricos em cromo  $M_{23}C_6$ , através da formação de carbonetos MC e/ou  $M_2C$  com Nb e V, mantendo assim o elemento Cr em solução sólida e eliminando o carbono da solução. Este estudo visa aumentar o desempenho da liga durante o serviço, aumentando a vida útil do equipamento;
- c) Avaliar a substituição dos elementos **Nb** e **V** pelo **Ti** na formação dos carbonetos MC e/ou  $M_2C$ , para evitar a formação de  $M_{23}C_6$ , que predominantemente contém o elemento cromo. Esta etapa busca encontrar a melhor relação custo-benefício, uma vez que o titânio é um forte formador de carboneto e o custo dos elementos nióbio e vanádio são relativamente maiores em relação ao titânio.

Por fim, será proposta a fabricação de uma liga otimizada, reunindo os melhores resultados encontrados em (a), (b) e (c).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No capítulo anterior, foi estabelecido que este trabalho estudará os efeitos da variação dos elementos **Ni**, **Mn**, **Nb**, **V** e **Ti** na microestrutura e propriedades mecânicas de uma liga comercial super-martensítica depositada por soldagem do tipo “self-shielded”. Ao variar o Ni e o Mn busca-se estabilizar a fase austenita na microestrutura do aço durante a solidificação, já a variação do nióbio, vanádio e titânio tem como objetivo estabilizar o carbono antes que seja formado o carboneto do tipo  $M_{23}C_6$ . Logo, faz-se necessário revisar a literatura sobre estabilização em aços inoxidáveis, a princípio, para então buscar os estudos mais recentes sobre a influência desses elementos em aços SMSS.

Outro tópico relevante para este capítulo é o estudo da formação da martensita em aços super-martensíticos, que possui como característica a transformação de fase mesmo com baixos teores de carbono na composição do aço.

#### 3.1 ESTABILIZAÇÃO DE FASES EM AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são conhecidos por apresentarem elevada resistência à corrosão em diferentes tipos de atmosferas. Esta característica está relacionada com a formação de uma película de óxido bastante fina e aderente sobre sua superfície, processo este conhecido como passivação. Nos aços, o principal elemento que contribui para a formação da película passiva é o cromo, que quando adicionado em concentrações superiores à 11% resulta em um expressivo aumento da resistência à corrosão. A Figura 7 (Binder, et al., 1946) ilustra o efeito da adição de cromo na perda de massa de um aço com baixo teor de carbono exposto à atmosfera por 52 meses, onde é possível notar significativa redução do efeito corrosivo quando a concentração de cromo é superior a aproximadamente 11% (Callister Jr., 2022); (Tuthill, et al., 2000).

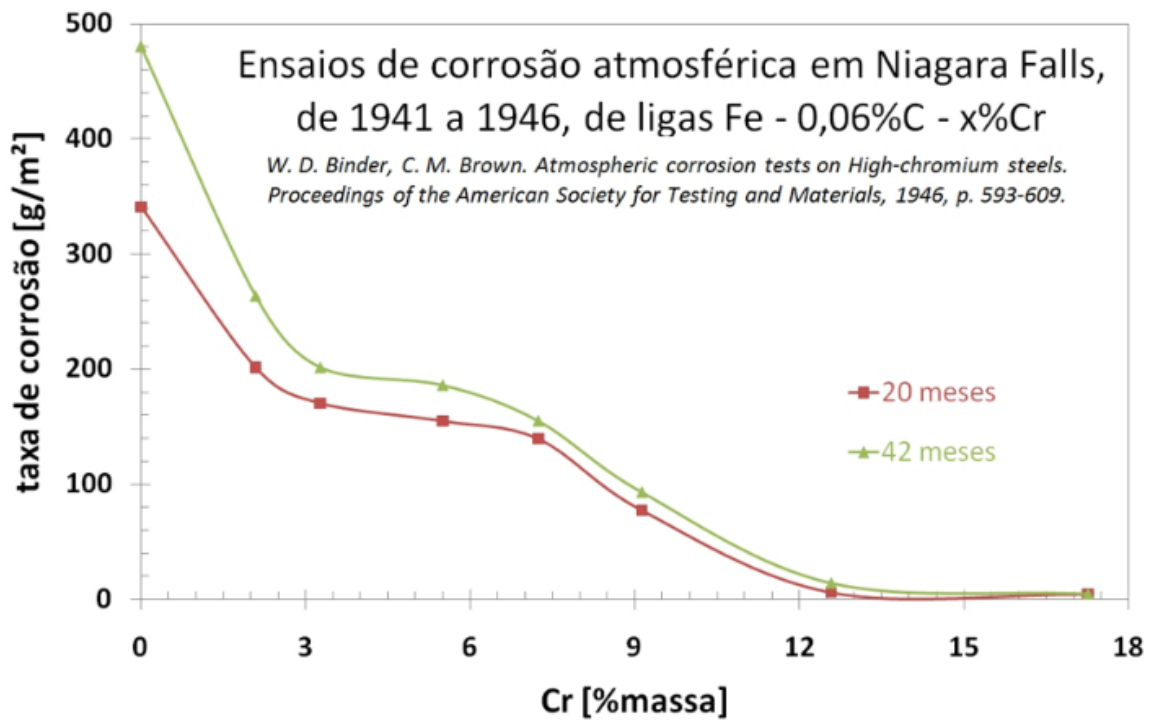


Figura 7: A influência do cromo na corrosão atmosférica de um aço com baixo teor de carbono, adaptado de (Binder, et al., 1946)

Entretanto, o diagrama de equilíbrio binário ferro-cromo mostra que o cromo restringe a formação da austenita (fase  $\gamma$ ) de tal forma que, acima de 13% em massa de Cr, as ligas binárias são totalmente ferríticas (fase  $\alpha$ ) em toda a faixa de temperatura, enquanto há uma estreita faixa bifásica ( $\alpha + \gamma$ ) entre 12 e 13% de Cr, conforme mostra a Figura 8 (Bhadeshia, et al., 2006). Assim, o cromo é caracterizado por ser um elemento estabilizador da fase ferrita. Em aços inoxidáveis super-martensíticos, geralmente o Cr é adicionado entre 10,5 e 14,0% em peso, intervalo suficiente para garantir a formação da camada passiva (Nießen, 2018). A ferrita é por vezes referenciada como ferrita delta, pois nesses aços a fase pode existir continuamente desde o ponto de fusão até a temperatura ambiente (Bhadeshia, et al., 2006).

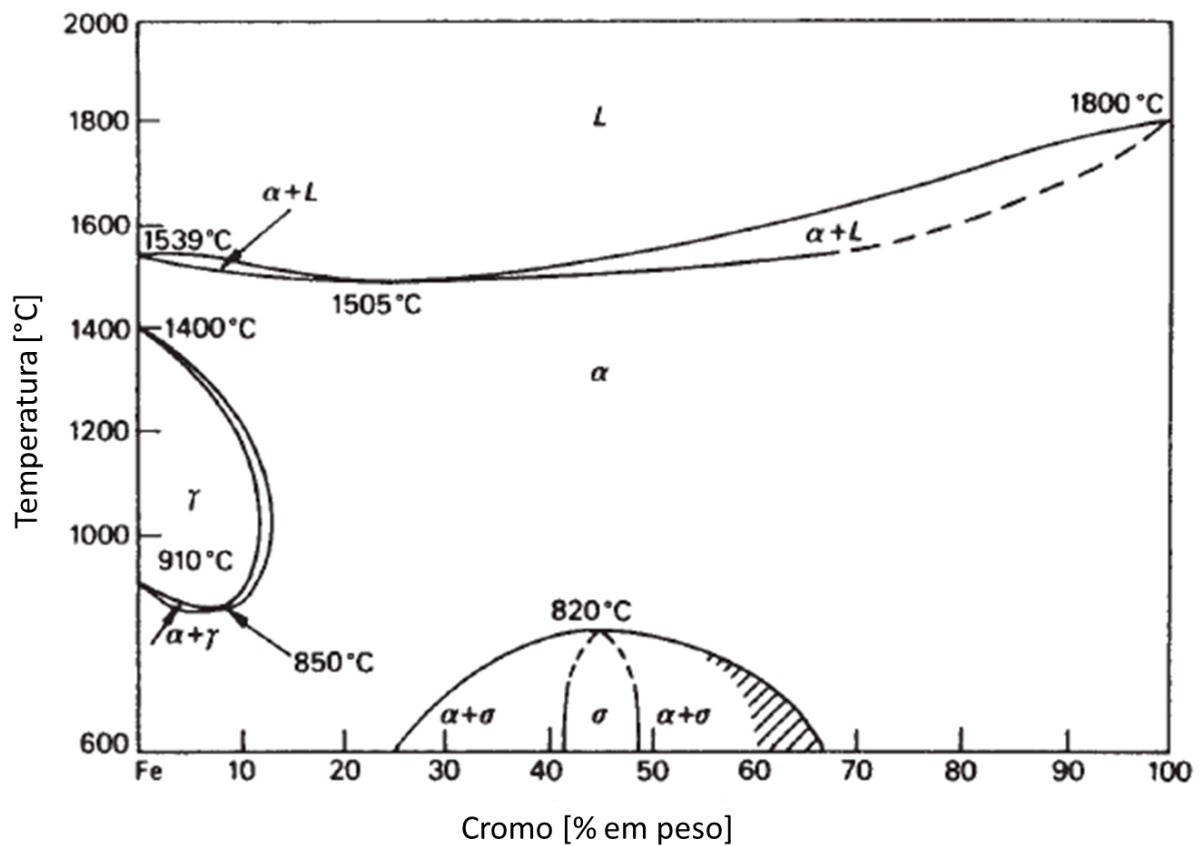


Figura 8: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (Bhadeshia, et al., 2006)

Uma simulação computacional do efeito do níquel como estabilizante da austenita em aço super-martensítico foi realizada por (Nießen, 2018), cujo resultado pode ser observado na Figura 9. Nela, fica evidente que o aumento do teor de níquel expande o campo austenítico, diminuindo substancialmente as temperaturas  $A_3$  e  $A_1$ , enquanto a temperatura  $A_4$  é aumentada (Nießen, 2018).

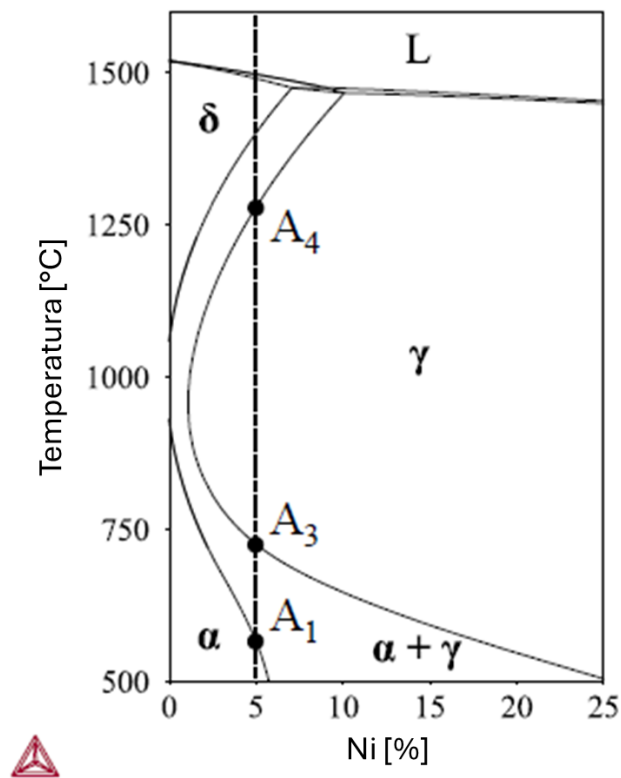


Figura 9: Diagrama de fase pseudo-binário de uma liga SMSS de composição Fe-13Cr-5Ni (Nießen, 2018)

De outra perspectiva, o elemento cromo é também um forte formador de carboneto, sendo a fase  $M_{23}C_6$  a mais comum em sistemas Fe-Cr característicos dos aços inoxidáveis. A letra “M” é utilizada para representar os elementos metálicos do carboneto, sendo o cromo o elemento predominante, podendo também conter pequenas frações de ferro e molibdênio. Essa precipitação pode ter um efeito adverso nas propriedades mecânicas, como a ductilidade em baixas temperaturas, entretanto o efeito mais significativo é a depleção do elemento cromo nas regiões adjacentes ao carboneto precipitado (normalmente nos contornos de grão). Nessa região, a concentração de cromo não é suficiente para promover a formação da película passiva, tornando o aço mais suscetível a ataques corrosivos localizados (Lippold, et al., 2005) (Bhadeshia, et al., 2006). Este fenômeno também é conhecido como “sensitização”.

Conforme explicam (Bhadeshia, et al., 2006), existem algumas maneiras de reduzir ou eliminar a formação do  $M_{23}C_6$ , sendo o termo “estabilização” usado para descrever esses processos:

1. Tratamento de redissolução: após a soldagem, o aço pode ser reaquecido a 950–1100°C para permitir que o  $Cr_{23}C_6$  se redissolva, e então a precipitação é evitada por resfriamento rápido;

2. Redução do teor de carbono: métodos atuais de fabricação de aço podem reduzir o teor de carbono para abaixo de 0,03% em peso. Para imunidade completa à corrosão intergranular em aços austeníticos de composição típica 18Cr-8Ni, o teor de 0,02% C não deve ser excedido;
3. Controle da cinética da reação  $M_{23}C_6$ : a adição de molibdênio a aços inoxidáveis Cr/Ni, o que atrasa a reação de sensitização;
4. Uso de elementos forte formadores de carboneto, Nb, V e Ti: nióbio, vanádio e titânio formam carbonetos  $M_2C$  e  $MC$ , muito mais estáveis do que  $M_{23}C_6$ , logo estes elementos se combinam preferencialmente com o carbono disponível e assim reduzem a oportunidade de nucleação de carbonetos de cromo.

Esta última estratégia é a que será adotada neste trabalho para evitar ou diminuir a formação dos carbonetos  $M_{23}C_6$  durante a solidificação das ligas propostas.

### 3.1.1 ESTABILIZAÇÃO DA FASE AUSTENITA – NÍQUEL E MANGANÊS

Ao contrário do cromo, tanto o níquel como o manganês são estabilizantes da fase austenita na microestrutura dos aços inoxidáveis, sendo o níquel o elemento substitucional mais eficiente para promover esta estabilidade (Nießen, 2018). A Figura 10 exemplifica o efeito da adição de níquel na estabilidade da fase  $\gamma$  em um sistema Fe-Cr contendo entre 11 e 14% Cr (Tuthill, et al., 2000). Tomando como exemplo um aço com 18% em massa de cromo e baixo teor de carbono, a adição de aproximadamente 8% de níquel é suficiente para tornar a fase  $\gamma$  estável até a temperatura ambiente, fato este que deu origem ao grupo de aços inoxidáveis conhecidos como aços inoxidáveis austeníticos (Bhadeshia, et al., 2006). A Figura 11 mostra o diagrama de fases de um aço 18Cr-8Ni, destacando a estabilidade da austenita em temperatura ambiente para baixos teores de carbono.

Já o manganês, por sua vez, também estende o campo  $\gamma$  dos aços inoxidáveis, podendo ser utilizado como o substituto do níquel em quantidades moderadas. Entretanto, este elemento não é tão eficiente quanto o níquel para estabilizar a austenita, possuindo aproximadamente a metade da capacidade do Ni. Assim, maiores concentrações de Mn são necessárias para garantir a total estabilidade da austenita. Na ausência total de cromo e com altos teores de carbono (entre 1 e 1,2% C), é necessário cerca de 12% de manganês para que a austenita permaneça estável em temperatura ambiente, constituindo a classe de aços conhecida como Hadfields. Com baixos teores de carbono, é necessário cerca de 7% de níquel para alcançar o mesmo efeito. Entretanto, a substituição do níquel pelo manganês não é recomendada em aços inoxidáveis super-

martensíticos destinados à fabricação de tubos para a indústria petroquímica, pois os dutos destes equipamentos transportam fluidos de elevada concentração de enxofre, sendo que o manganês reage com este elemento formando sulfetos, o que é prejudicial para a corrosão (Bhadeshia, et al., 2006) (Nießen, 2018).

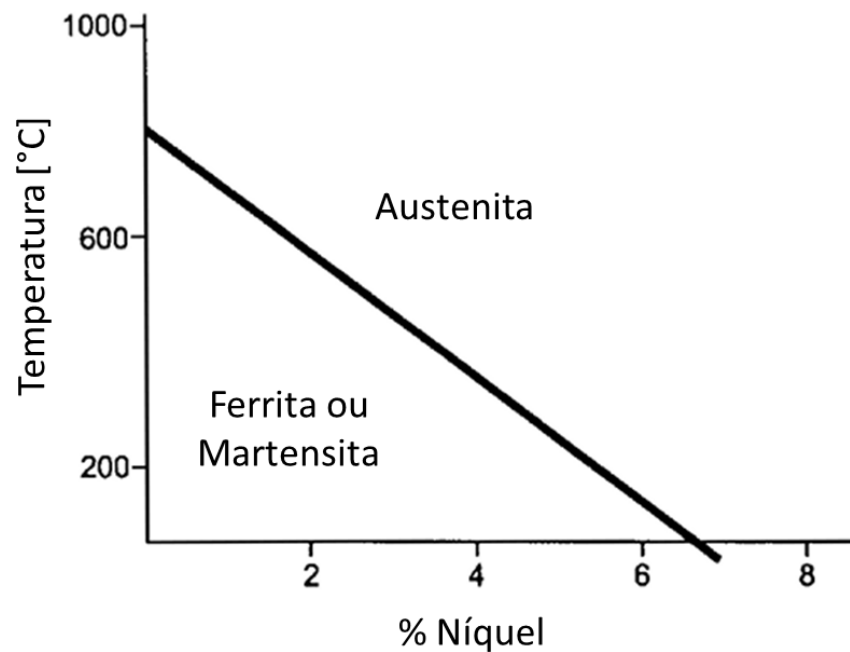


Figura 10: Efeito da adição de níquel em ligas Fe-Cr (Tuthill, et al., 2000)

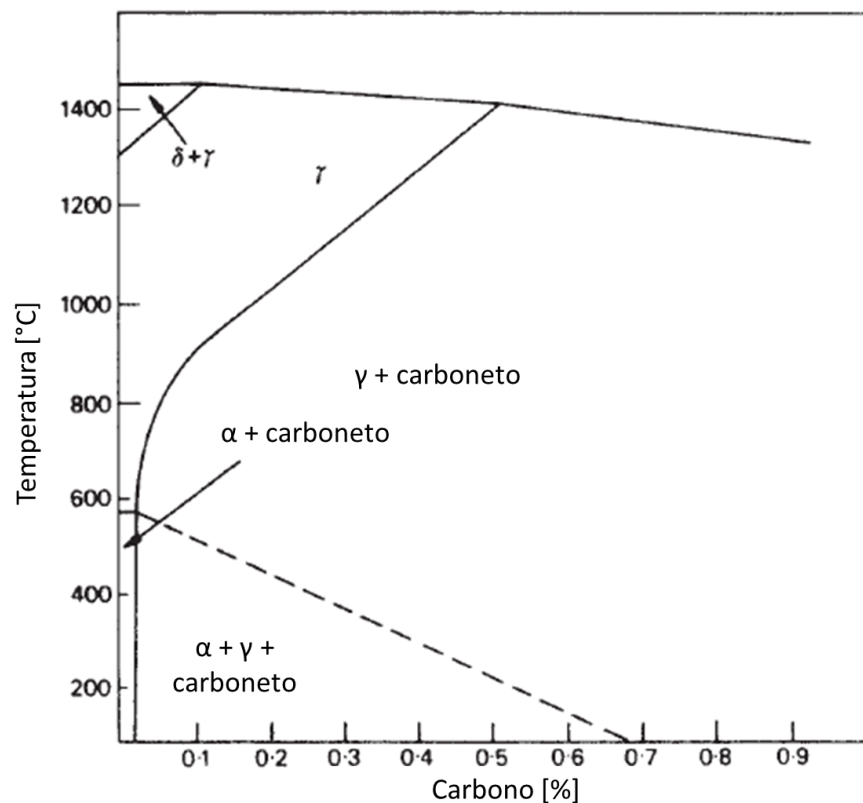


Figura 11: Efeito do carbono no diagrama de fases de um aço 18Cr-8Ni (Bhadeshia, et al., 2006)

Uma das formas mais convenientes de representar o efeito dos vários elementos na estrutura básica dos aços inoxidáveis cromo-níquel é o **diagrama de Schaeffler**, frequentemente utilizado na soldagem. Este diagrama representa os limites de composição à temperatura ambiente das fases austenita, ferrita e martensita, em termos de equivalentes de níquel e cromo, após resfriamento a partir das temperaturas usuais em processos de soldagem. O cromo equivalente foi determinado empiricamente usando os elementos mais comuns formadores de ferrita, enquanto o níquel equivalente foi também determinado empiricamente com os elementos formadores austenita. A Figura 12 apresenta o diagrama de Schaeffler e os valores de Cromo e Níquel equivalente usados neste diagrama são determinados pelas seguintes equações (Olson, 1985):

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

$$Ni_{\text{equivalente}} = \%Ni + 0,5[\%Mn] + 30[\%C + \%N] \quad (2)$$

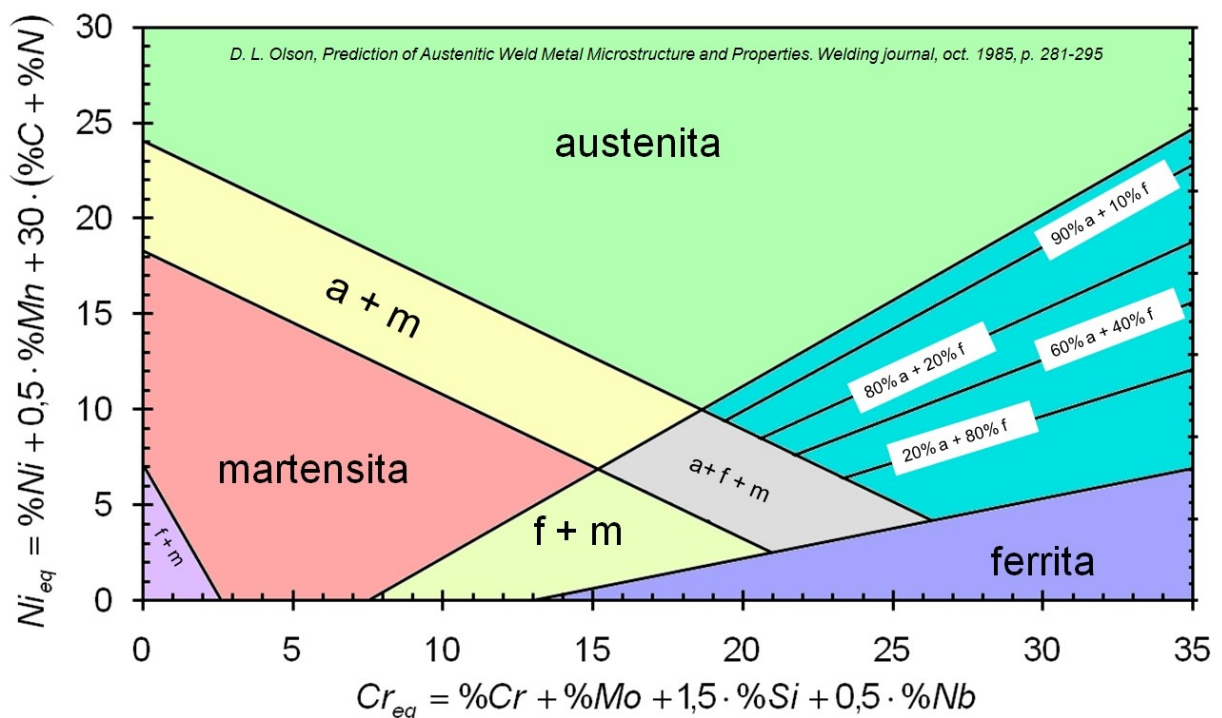


Figura 12: Diagrama de Schaeffler, modificado de (Olson, 1985)

### 3.1.2 ESTABILIZAÇÃO DO CARBONO – NIÓBIO, VANÁDIO E TITÂNIO

Foi discutido nas seções anteriores que nióbio e titânio podem ser adicionados em ligas de aço inoxidável para estabilizar o carbono em solução sólida, mantendo o cromo em solução, evitando que este se precipite na forma de carboneto  $M_{23}C_6$ . O vanádio, por também ser um forte formador de carboneto, pode ser utilizado com a mesma finalidade (Lippold, et al., 2005) (Handbook of Stainless Steel, 2013).

Diversos trabalhos avaliaram o efeito desses elementos na microestrutura e propriedades dos aços super-martensíticos. Ma, et al., (2011) estudaram o efeito da adição de 0,1% de nióbio na microestrutura de um aço SMSS de composição 13Cr-5Ni-1Mo com baixos teores de carbono e nitrogênio, onde foi relatado que a adição de nióbio suprimiu totalmente a formação dos carbonetos  $Cr_{23}C_6$  após o revenimento do aço a 600°C. Em outro trabalho similar (Ma, et al., 2013), os mesmos autores evoluíram a pesquisa anterior ensaiando a resistência à corrosão por pite da mesma liga 13Cr-5Ni-1Mo com e sem a adição de 0,1% de Nb, ficando evidente a superior resistência a corrosão da liga com o nióbio. Neste mesmo trabalho, os autores também comparam a resistência a corrosão de outro aço SMSS com os mesmos teores de Cr, Ni e Mo, porém sem a adição de nióbio e com a presença de 0,1%V e 0,06%N. Este caso apresentou a pior resistência à corrosão em comparação às ligas anteriores, mesmo com o vanádio sendo um forte formador de carboneto. Entretanto, a adição de nitrogênio na liga não permite realizar a comparação nas mesmas condições para determinar a eficiência relativa do vanádio em relação ao nióbio, pois ambos os elementos também são formadores de nitreto. Esses resultados aqui discutidos podem ser observados na Figura 13.

Em outro artigo Perez de Oliveira, et al. (2017), os autores confirmam que a adição de nióbio em um aço 13Cr-5Ni-2Mo diminui a fração em área de regiões com depleção de cromo em relação ao mesmo aço sem Nb, promovendo maior resistência à corrosão. Entretanto, este mesmo artigo não encontrou diferenças significativas do potencial de pite após o revenimento à 600°C. Já os resultados encontrados por Ma, et al. (2013) relatam um discreto aumento do potencial de pite, conforme observado na Figura 14. Um dos possíveis motivos pode ser o maior teor de Mo do aço estudado por (Perez de Oliveira, et al., 2017).

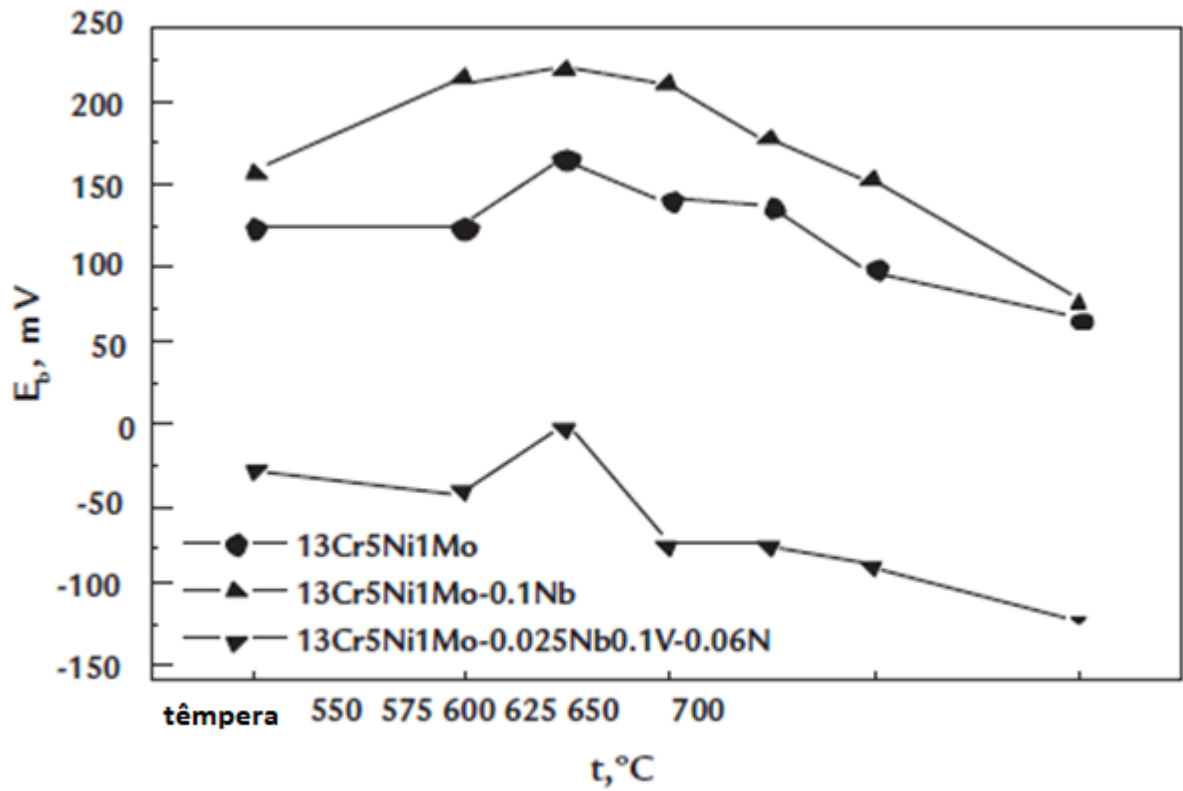


Figura 13: Potencial de corrosão por pite de diferentes aços SMSS revenidos à 600°C (Ma, et al., 2013)

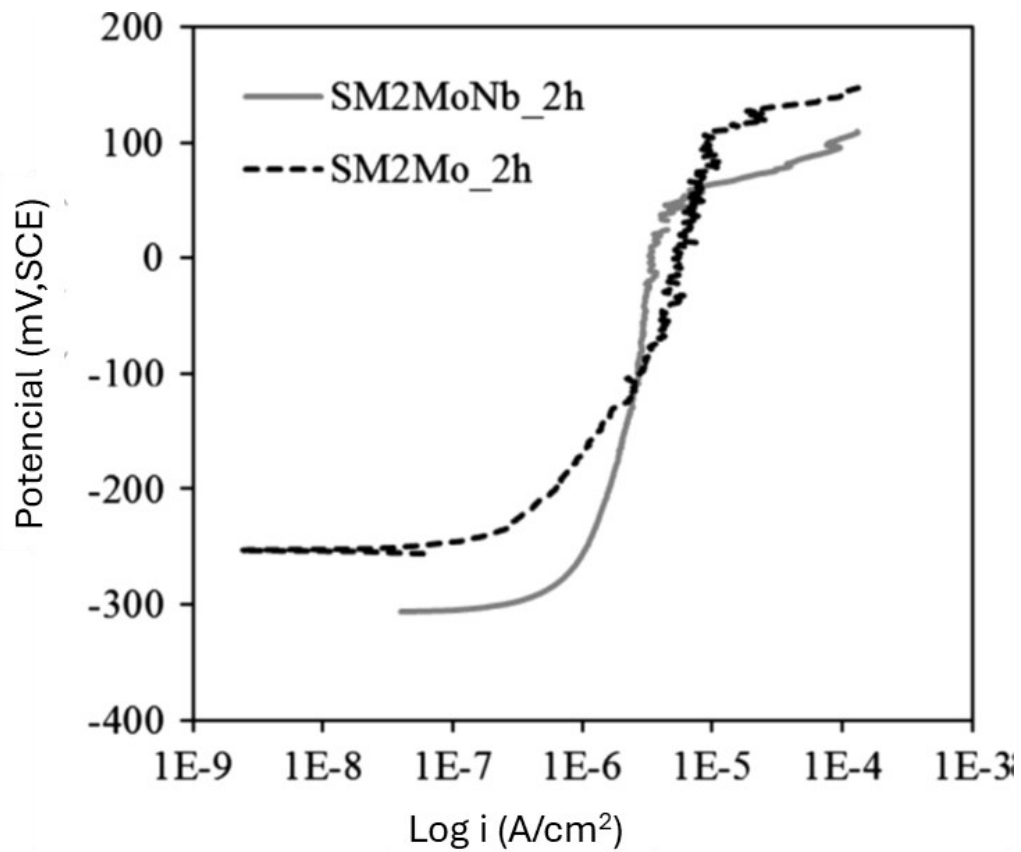


Figura 14: Potencial de corrosão por pite de dois aços SMSS com e sem Nb revenidos à 600°C (Perez de Oliveira, et al., 2017)

Em relação ao titânio, trabalhos conduzidos por Lian, et al. (2015) e Rodrigues, et al. (2007) observaram que a adição de Ti em concentrações entre 0,1 e 0,5% é suficiente para induzir a formação de carbonitreto de titânio, suprimindo a formação de regiões ricas em carboneto de cromo. O efeito da adição de 0,13% de titânio na resistência à corrosão por pite também foi estudado para uma liga depositada por soldagem, conforme relatado por Rodrigues, et al. (2016), onde foi observado que a liga com adição de titânio apresenta maior potencial de corrosão por pite quando soldada em relação ao mesmo material sem a adição desse elemento. Entretanto, neste último artigo o autor atribui a maior resistência à corrosão a maior formação de austenita retida, que dissolve os elementos carbono e nitrogênio, e não explora a possível formação de carbonetos de titânio como estabilizante do cromo em solução.

Estudos realizados por (Basso, et al., 2021) e (Penedo, 2023) caracterizaram a precipitação de carbonetos de titânio (TiC) em aços inoxidáveis por meio de microscopia óptica, sem a utilização de reagentes químicos para ataque. Conforme mostrado na Figura 15, pode-se observar que a morfologia desses precipitados apresenta geometria compatível com estruturas cúbicas, característica típica da sua estrutura cristalina.

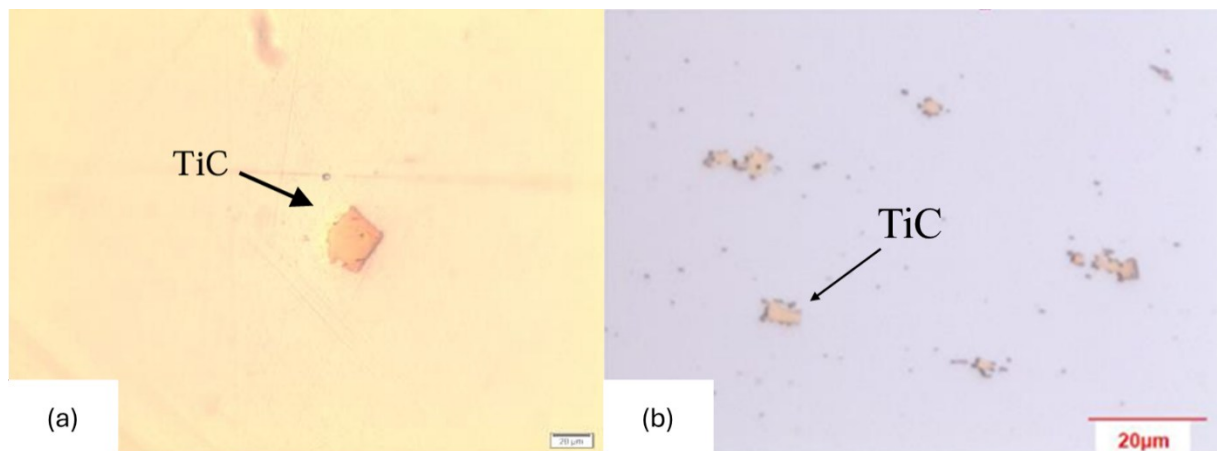


Figura 15: Caracterização de TiC em aços inoxidáveis (a) AISI 409 (Basso, et al., 2021) e (b) AISI 430 (Penedo, 2023)

### 3.2 PRINCIPAIS FASES PRESENTES EM AÇOS SUPER MARTENSÍTICOS

Os aços super-martensíticos são caracterizados por possuírem elevada fração volumétrica da fase martensítica em sua microestrutura, o que resultará nas propriedades mecânicas citadas anteriormente. Entretanto, outras fases poderão ser formadas durante a solidificação e tratamento termomecânico da liga, e poderão influenciar em propriedades como a resistência à tração, tenacidade ao impacto, resistência à corrosão, entre outros. Esta seção tem por objetivo revisar a literatura sobre as principais fases microestruturais presentes em aços super-martensíticos.

#### 3.2.1 FERRITA $\delta$

Em ligas super martensíticas, a ferrita  $\delta$  (ferrita delta) representa a primeira fase formada a partir do líquido, que será então transformada em austenita durante o resfriamento. Esta transformação pode ser total, quando toda a ferrita  $\delta$  se transforma em austenita, ou parcial, quando parte da ferrita  $\delta$  permanece retida na microestrutura. A presença de ferrita  $\delta$  em SMSS de composição 13Cr-6,5Ni-2,5Mo, laminado à quente, foi observada por Passante, et al. (2014) através de micrografia com ataque eletrolítico contendo 20% NaOH, conforme mostra a Figura 16. Nela, a fase ferrita delta ( $\delta$ ) aparece em preto e possui morfologia predominantemente alongada. Em outro estudo, Carrouge, et al. (2004) observou a ferrita delta em aço SMSS de composição aproximada 12,2Cr-6.5Ni-2,5Mo utilizando ataque eletrolítico em aço sulfúrico (4 V por 20 segundos) após tratamento térmico à 1350°C por 15 minutos seguido de têmpera em água, onde é possível observar a ferrita  $\delta$  tanto nos contornos de grão quanto em regiões intergranulares (Figura 17). No mesmo artigo, (Carrouge, et al., 2004) realizou a análise de difração de raios-X em amostras SMSS contendo apenas martensita, martensita + 14% ferrita  $\delta$  e martensita + 2% ferrita  $\delta$ , conforme mostra a Figura 18, utilizando radiação Cu K $\alpha$  operando a 40 kV e 40 mA, com ângulo de varredura 2 $\theta$  de 47,1° a 103°, a passo de 0,05° com um tempo de permanência de 30 segundos. Ainda na Figura 18, é interessante observar que os autores não realizaram medições nos ângulos entre 43° e 44°, onde se localizam os picos principais da ferrita e da austenita. Essa omissão pode ter impedido a identificação da presença de austenita retida, cuja detecção é relevante devido à sua significativa influência nas propriedades mecânicas das ligas SMSS.



Figura 16: Microscopia ótica revelando ferrita  $\delta$  em aço SMSS laminado à quente. Ataque eletrolítico com eletrólito contendo 20%NaOH (Passante, et al., 2014)

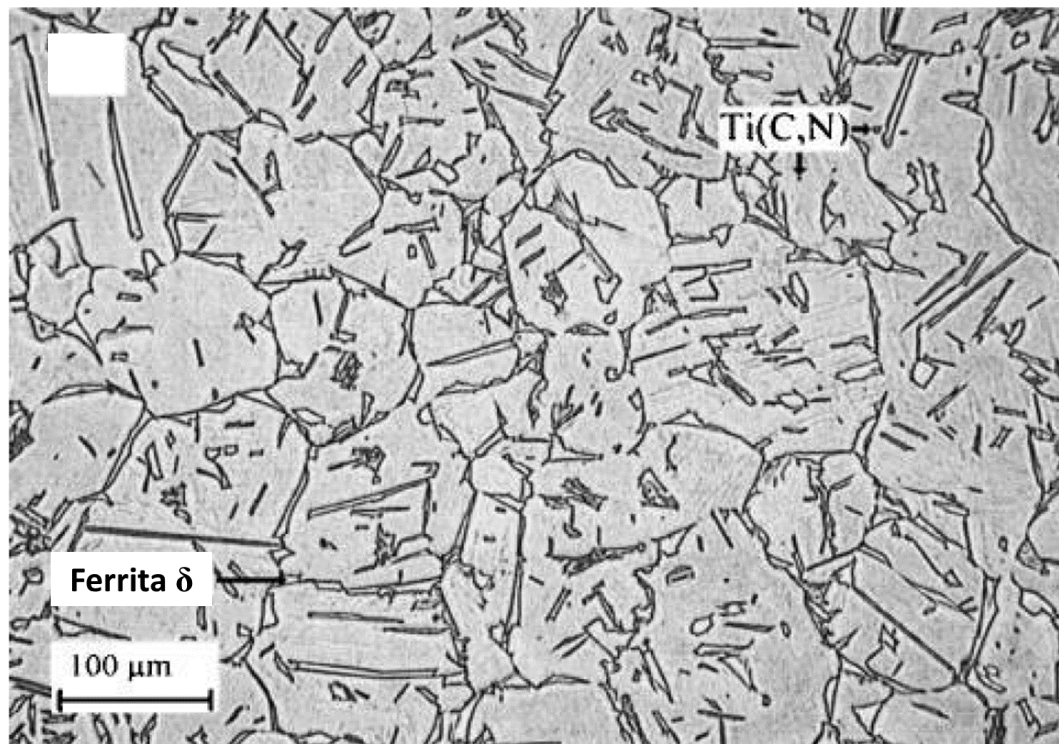


Figura 17: Ferrita  $\delta$  em aço SMSS após tratamento térmico 1350°C por 15 minutos, tempera em água (Carrouge, et al., 2004)

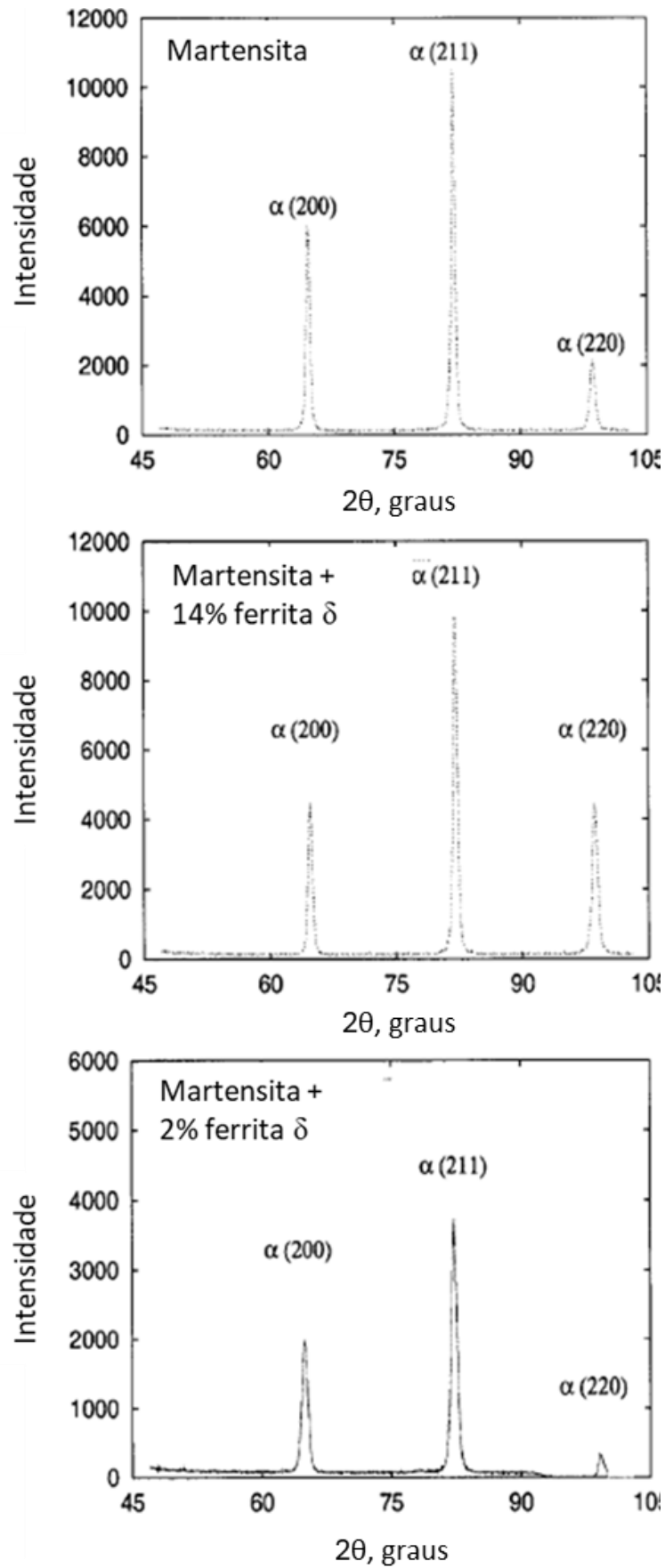


Figura 18: Difratoigramas de raios-X para amostras de SMSS contendo apenas martensita, martensita + 14% ferrita  $\delta$  e martensita + 2% ferrita  $\delta$  (Carrouge, et al., 2004)

A retenção da ferrita  $\delta$  é considerada prejudicial para as propriedades mecânicas das ligas SMSS, pois está associada à perda de tenacidade ao impacto. Em estudo conduzido por (Carrouge, et al., 2004), verificou-se que o aumento da ferrita  $\delta$  retida diminui a temperatura de transição dúctil-frágil na zona termicamente afetada de um aço SMSS 12Cr-6,5Ni-2,5Mo, conforme mostra a Tabela 4. Em outro artigo publicado por (Wang, et al., 2010) evidenciou-se que o aumento da fração volumétrica de ferrita  $\delta$  diminui substancialmente a tenacidade ao impacto à 0°C de um aço 13Cr-4Ni-0,5Mo, cujo resultado pode ser consultado na Figura 19.

Tabela 4: Variação da temperatura de transição dúctil-frágil com diferentes percentuais de ferrita  $\delta$  retida

| Microestrutura                    | Temperatura de transição dúctil-frágil [°C] |
|-----------------------------------|---------------------------------------------|
| Martensita                        | -98                                         |
| Martensita + 2% ferrita $\delta$  | -86                                         |
| Martensita + 14% ferrita $\delta$ | -46                                         |

Fonte: (Carrouge, et al., 2004)

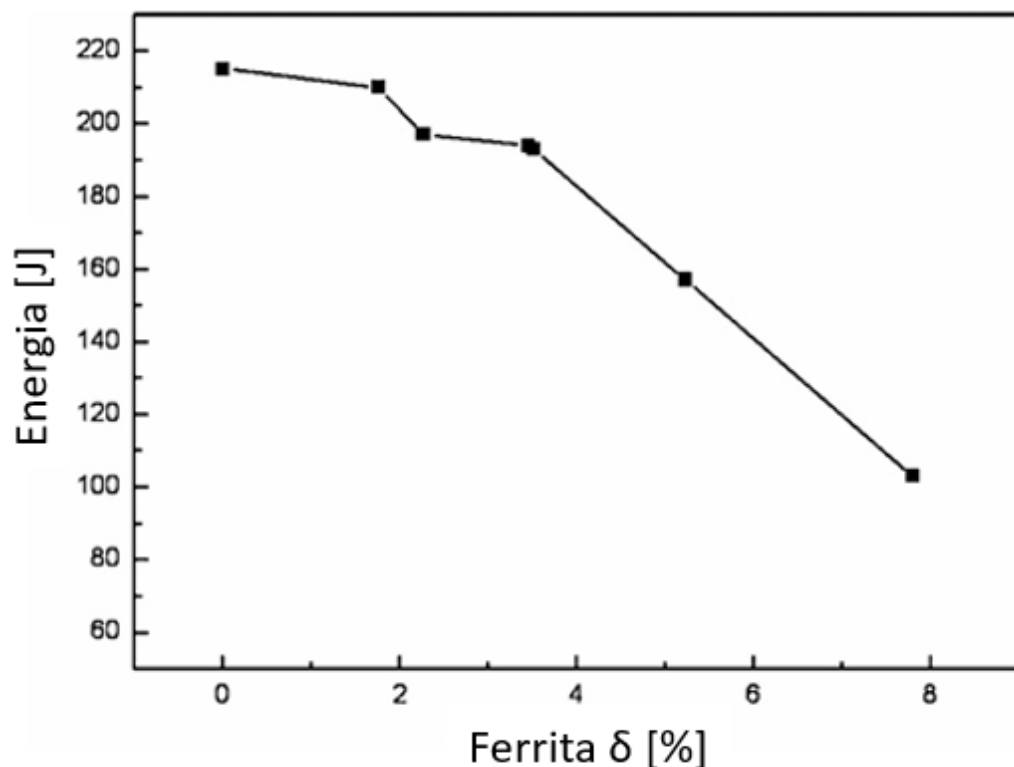


Figura 19: Variação da energia de impacto em diferentes teores de ferrita  $\delta$  à 0°C em aço SMSS 13Cr-4Ni-0,5Mo (Wang, et al., 2010)

### 3.2.2 AUSTENITA ( $\gamma$ ) e MARTENSITA ( $\alpha'$ )

Durante a solidificação de um aço super martensítico, a fase austenita usualmente se forma através da decomposição da ferrita  $\delta$ . Como exemplo, a Figura 20 apresenta a isopleta calculada pelo software Thermo-Calc<sup>®</sup> para um aço Fe–C–12,5Cr–4,5Ni–0,5Si–0,6Mn, com a linha vermelha destacando a composição de carbono de 0,030%. Nela, é possível observar que a reação  $\delta \rightarrow \gamma$  se inicia em temperatura pouco acima de 1400°C e termina pouco abaixo dos 1300°C (Carrouge, et al., 2004).

Seguindo a sequência de solidificação para esta mesma liga, a fase austenita deixa de ser termodinamicamente estável em aproximadamente 750°C, decompondo-se em ferrita  $\alpha$ . Entretanto, um super-resfriamento suficientemente grande, como aqueles observados durante o ciclo térmico de soldagem, induz a transformação da austenita metaestável em martensita não temperada, resultando em uma liga de elevada dureza. Em aços inoxidáveis martensíticos, cuja concentração típica de carbono é de 0,1 a 1,2%, a liga resultante apresenta baixa tenacidade ao impacto. Já para os aços SMSS, que apresentam concentrações de carbono em solução sólida bem menores, a liga pode apresentar elevada tenacidade ao impacto (Bilmes, et al., 2001) (Nießen, 2018) (Zappa, et al., 2012) devido a presença de austenita retida entre as agulhas de martensita. De forma geral, a transformação martensítica se inicia durante o resfriamento em temperaturas relativamente baixas, entre 260 e 130°C, e o seu término acontece próximo à temperatura ambiente (Nießen, 2018).

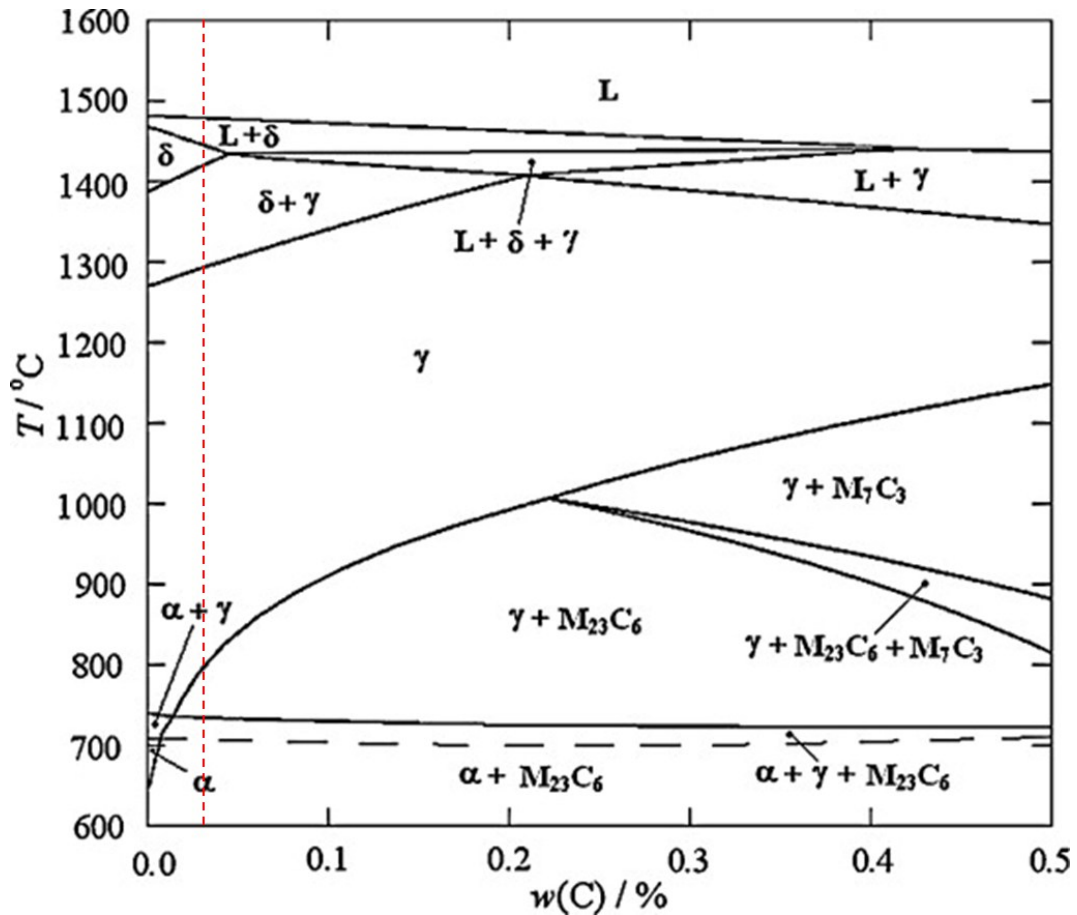


Figura 20: Isopleta para um aço Fe-C-12,5Cr-4,5Ni-0,5Si-0,6Mn. Linha pontilhada vermelha destacando a composição 0,03% C. Modificado de (Carrouge, et al., 2004)

Entretanto, mesmo o ciclo térmico observado durante a soldagem não é suficiente para converter toda a austenita em martensita. Estudos conduzidos por (Zappa, et al., 2012) para um aço SMSS soldado pelo processo GMAW com dois diferentes gases de proteção (Ar + 5% He e Ar + 18% CO<sub>2</sub>) confirmaram a presença de austenita retida após a soldagem em quantidades entre 18 – 20% em fração de área, assim como a presença de ferrita entre 6 – 10%. Resultado semelhante foi encontrado por (Wu, et al., 2000), que realizou a análise de diferentes aços SMSS depositados pelo processo GMAW utilizando argônio como gás de proteção, encontrando valores de austenita retida entre 16,2 – 24,8%. Para o processo de soldagem SAW, (Pereda, et al., 2021) estudou o efeito deste processo na quantidade resultante de austenita retida na zona termicamente afetada de um aço 13CrNiMo logo após a soldagem, encontrando o valor 4%. Entretanto, neste trabalho não foi realizada a medição de austenita no metal de adição.

A análise das temperaturas de início e fim da transformação martensítica,  $M_s$  (martensite start) e  $M_f$  (martensite finish), são úteis para prever o comportamento da transformação de fases em aços inoxidáveis martensíticos. A temperatura  $M_s$  acima da temperatura ambiente indica

que a transformação martensítica é possível de acontecer, enquanto  $M_s$  abaixo da temperatura ambiente resultará em austenita na temperatura ambiente pois a transformação de austenita em martensita não poderá ser completada. No entanto,  $M_s$  acima da temperatura ambiente associada a temperatura  $M_f$  abaixo da temperatura ambiente resultará na presença de austenita retida, pois a transformação  $\gamma \rightarrow \alpha'$  não será completa. A literatura apresenta algumas equações empíricas para o cálculo da temperatura  $M_s$ , sendo a fórmula desenvolvida por Gooch, equação (3), amplamente recomendada para prever a temperatura  $M_s$  com precisão satisfatória para aços SMSS em aplicações de soldagem (Marshall's, et al., 2001) (Nießen, 2018). Outros modelos empíricos para aços inoxidáveis martensíticos podem ser consultados na Tabela 5. Conforme sugerido por (Lippold, et al., 2005), a predição da temperatura  $M_f$  é aproximadamente  $100^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura  $M_s$ .

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 540 - 497C - 6,3Mn - 36,3Ni - 10,8Cr - 46,6Mo \text{ wt\%} \quad (3)$$

Tabela 5: Equações de previsão da temperatura  $M_s$  (Lippold, et al., 2005)

| Referência                            | Constante | Coeficientes |       |      |       |       |       |     |     |
|---------------------------------------|-----------|--------------|-------|------|-------|-------|-------|-----|-----|
|                                       |           | C            | Mn    | Si   | Cr    | Ni    | Mo    | W   | Co  |
| Payson e Savage                       | 499       | -317         | -33   | -11  | -28   | -17   | -11   | -11 | -   |
| Irvine et al.                         | 551       | -474         | -33   | -11  | -17   | -17   | -21   | -11 | -   |
| Steven e Haynes                       | 561       | -474         | -33   | -    | -17   | -17   | -21   | -   | -   |
| Kung e Rayment (mod. Steven e Haynes) | 561       | -474         | -33   | -7,5 | -17   | -17   | -21   | -   | +10 |
| Andrews                               | 539       | -423         | -30,4 | -    | -12,1 | -17,7 | -7,5  | -   | -   |
| Kung e Rayment (mod. Andrews)         | 539       | -423         | -30,4 | -7,5 | -12,1 | -17,7 | -7,5  | -   | +10 |
| Gooch (eq. 3)                         | 540       | -497         | -6,3  | -    | -10,8 | -36,3 | -46,6 | -   | -   |

Com base nos modelos apresentados na Tabela 5, é possível calcular as temperaturas  $M_s$  teóricas para a liga comercial que foi usada como referência ao longo deste trabalho, cujo resultado se encontra na Tabela 6. As temperaturas  $M_f$  também foram estimadas, considerando a relação  $M_f = M_s - 100^\circ\text{C}$ . Com exceção do modelo proposto por Payson e Savage, a temperatura  $M_s$  teórica está acima da temperatura ambiente em valores que variam entre  $133^\circ\text{C}$  a  $224^\circ\text{C}$ , indicando que as ligas tem potencial favorável para a formação de martensita durante a solidificação. Já para as temperaturas  $M_f$  teóricas, os valores apresentam divergência, com os

modelos propostos por Irvine e Gooch indicando temperaturas  $M_f$  próximas à temperatura ambiente.

Conforme abordado anteriormente, o modelo desenvolvido por Gooch é o mais recomendado para a predição das temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  em aços SMSS. Este modelo e os seus resultados serão utilizados posteriormente para discussões sobre os resultados encontrados.

*Tabela 6: Cálculo das temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  teóricas para a liga SMSS comercial*

| Referência                   | Payson e Savage | Irvine et al. | Steven e Haynes | Kung e Rayment | Andrews | Kung e Rayment | Gooch |
|------------------------------|-----------------|---------------|-----------------|----------------|---------|----------------|-------|
| <b><math>M_s</math> (°C)</b> | -39             | 139           | 160             | 154            | 224     | 218            | 133   |
| <b><math>M_f</math> (°C)</b> | -139            | 39            | 60              | 54             | 124     | 118            | 33    |

Sobre a dureza das ligas super-martensíticas, alguns autores (Zappa, et al., 2012); (Neubert, et al., 2024); (Della Rovere, et al., 2023) caracterizaram a dureza do metal de adição de diferentes ligas SMSS na condição como soldado em juntas depositadas por diferentes processos, relacionando os valores encontrados com a formação de martensita após a soldagem. A Tabela 7 apresenta uma coletânea desses resultados. Esses valores serão importantes para comparar com as durezas encontradas nos corpos de prova deste trabalho.

*Tabela 7: Comparação entre valores de dureza HV disponíveis na literatura para juntas SMSS na condição como soldado*

| Autor                        | Carga aplicada | Processo de soldagem       | Dureza [HV] | Ferrita [%] | Austenita [%] |
|------------------------------|----------------|----------------------------|-------------|-------------|---------------|
| (Zappa, et al., 2012)        | 1 kgf          | GMAW Ar-5%He               | 324         | 10          | 20            |
|                              |                | GMAW Ar-18%CO <sub>2</sub> | 348         | 6           | 18            |
| (Neubert, et al., 2024)      | 2 kgf          | Plasma/TIG                 | 290         | -           | -             |
| (Della Rovere, et al., 2023) | 0,5 kgf        | Radial friction welding    | 330 – 350   | -           | 12,1          |

Estes mesmos autores caracterizam a microestrutura destas juntas na condição como soldado para evidenciar a presença de martensita, conforme apresentado na Figura 21 e Figura 22.

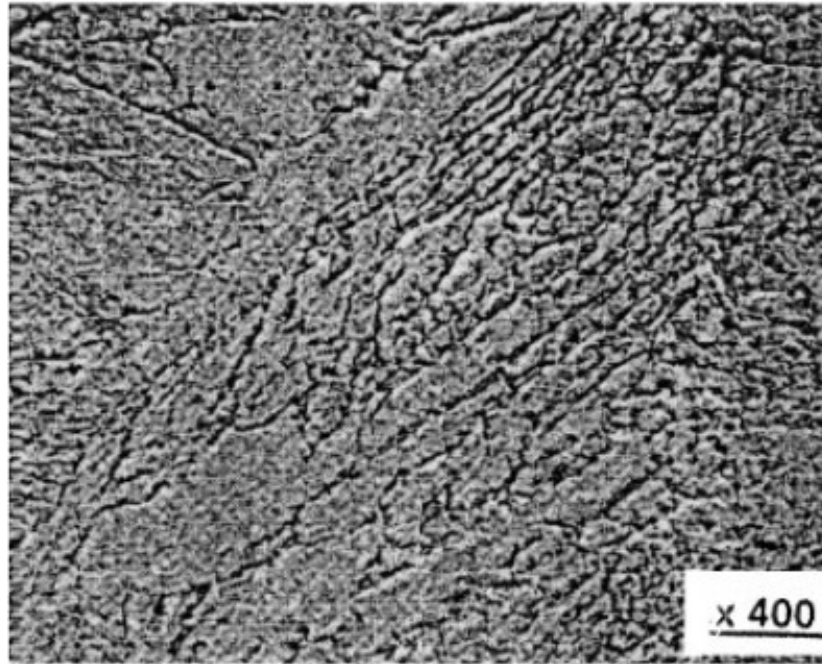


Figura 21: Microscopia ótica de uma liga SMSS, revelando a presença de martensita. Ataque 110 mL H<sub>2</sub>O, 20 mL HNO<sub>3</sub> e 3 mL HCl (Neubert, et al., 2024)

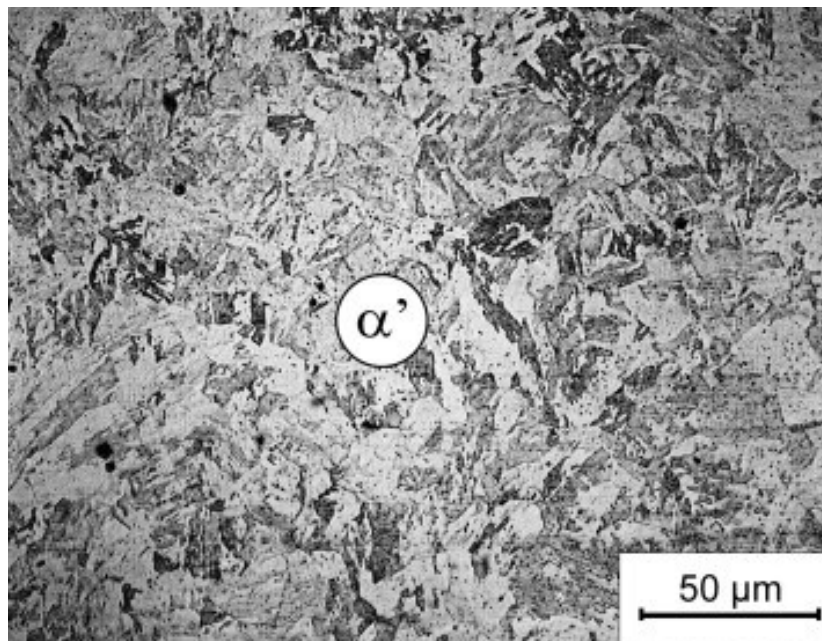


Figura 22: Microscopia ótica de uma liga SMSS, revelando a presença de martensita. Ataque Vilella (Della Rovere, et al., 2023)

### 3.2.3 AUSTENITA REVERSA (OU REVERTIDA)

Outra fase possível em aços SMSS é a chamada austenita reversa ou revertida. Conforme indica a literatura (Bilmes, et al., 2001); (Lei, et al., 2016), esta fase é formada no revenimento da martensita, em situações cujo aço super-martensítico atinge temperaturas ligeiramente superiores à temperatura de austenitização ( $A_s$ ). Entretanto, deve-se ressaltar que, como o teor de austenita possível pode aumentar com o aquecimento, não existe uma temperatura de austenitização definida para esta liga.

Embora a maior quantidade de martensita esteja associada ao aumento da dureza e resistência mecânica, diversos estudos (Bilmes, et al., 2001) (De Sanctis, et al., 2015) (Bojack, et al., 2016) (Escobar, et al., 2018) apontam que a combinação  $\alpha' + \gamma$  resulta em melhor tenacidade ao impacto da liga. Para uma junta soldada pelo processo GMAW utilizando gás Argônio como proteção, (Bilmes, et al., 2001) realizou a medição da quantidade de austenita por difração de raios-X pela análise de Rietveld na condição “como soldado” e após dois tratamentos térmicos de revenimento para um aço SMSS classe ASME ER410NiMo. O objetivo do tratamento térmico foi induzir a formação de austenita reversa através da decomposição de parte da martensita em austenita ( $\alpha' \rightarrow \gamma$ ). O aumento da austenita foi acompanhado da diminuição da resistência à tração e da dureza do metal indicando que as agulhas de austenita podem também ter coalescido, porém aumentou significativamente a tenacidade ao impacto, com os resultados indicados na Tabela 8. Neste estudo, a microestrutura resultante do tratamento térmico de solubilização e revenimento (Bilmes, et al., 2001) (Figura 23) consiste em agulhas de martensita entremeada por austenita (aproximadamente 29%), apresentando o melhor equilíbrio entre resistência à tração e tenacidade ao impacto. A presença da austenita nesta figura pôde ser inferida pelo resultado da análise de raios-X desta amostra (Figura 24, utilizando radiação de Cu-K $\alpha$ , com ângulo de varredura de 20 a 70°, a passo de 0,01°, 10 segundos por intervalo), onde foi possível detectar a fase austenita, que supostamente deve estar localizada entre as agulhas de martensita. De fato, esta é a microestrutura que se objetiva obter em aços SMSS por apresentar a melhor relação entre as propriedades mecânicas. A possibilidade de formação de austenita revertida durante o ciclo térmico resulta no aumento da tenacidade ao impacto mantendo elevada resistência à tração, como pode ser observado na Tabela 8.

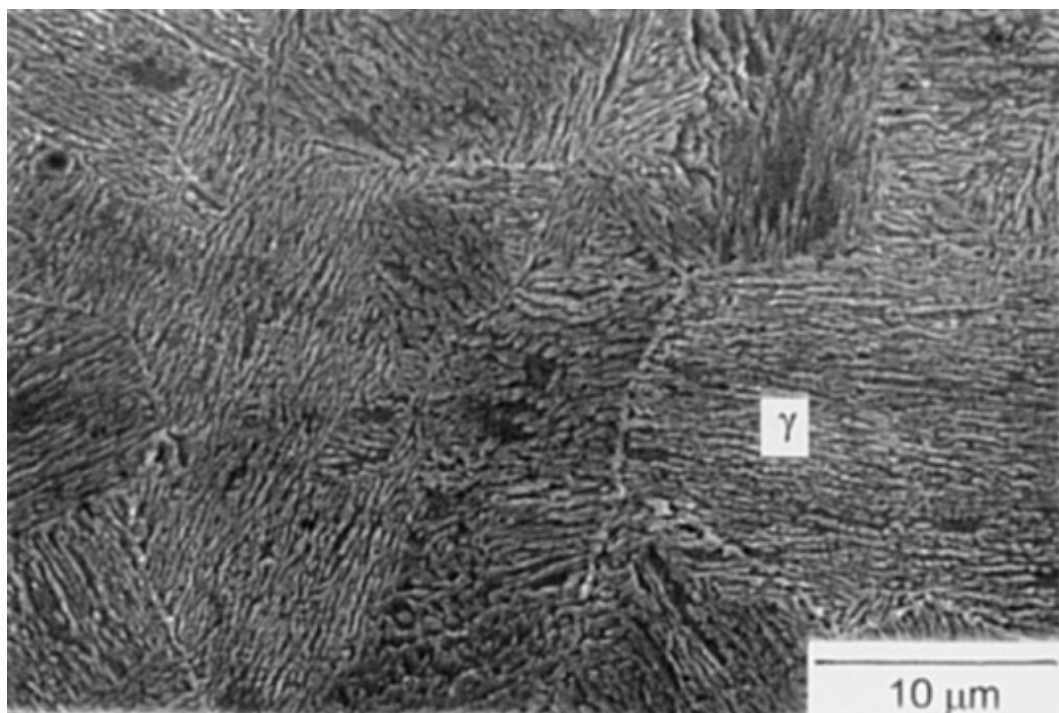
Em outro estudo, (De Sanctis, et al., 2015) analisou-se o efeito de diferentes tratamentos térmicos de revenimento para um aço 16Cr-5Ni, concluindo também que o aumento da austenita revertida diminui tanto a dureza quanto a resistência à tração, com valores de dureza

variando entre 40 HRC, para quantidade de austenita próxima de zero, e 26 HRC, quando a austenita encontrada foi de 25%. Neste caso, porém, não foram analisadas as consequências para a tenacidade ao impacto.

*Tabela 8: Microestrutura, dureza, resistência à tração e impacto Charpy para um aço ER410NiMo antes e após tratamento térmico*

| Condição do metal de adição                                                            | Resistência à tração [MPa] | Impacto +20°C [J] | Impacto -77°C [J] | Dureza [HRC] | Microestrutura                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|
| Como soldado                                                                           | 1176                       | 73                | 35                | 35           | Martensita<br>Ferrita $\delta$ (5%)<br>Austenita (8%)           |
| Revenido<br>600°C / 2h ao ar                                                           | 971                        | 116               | 59                | 27           | Martensita revenida<br>Ferrita $\delta$ (5%)<br>Austenita (15%) |
| Solubilizado e revenido<br>950°C / 1h ao ar<br>+ 60°C / 2h ao ar<br>+ 600°C / 8h ao ar | 853                        | 150               | 100               | 25           | Martensita revenida<br>Austenita (29%)                          |

Fonte: (Bilmes, et al., 2001)



*Figura 23: MEV da liga solubilizada e revenida, apresentando austenita (cinza escuro) entre as agulhas de martensita (cinza claro)(Bilmes, et al., 2001)*

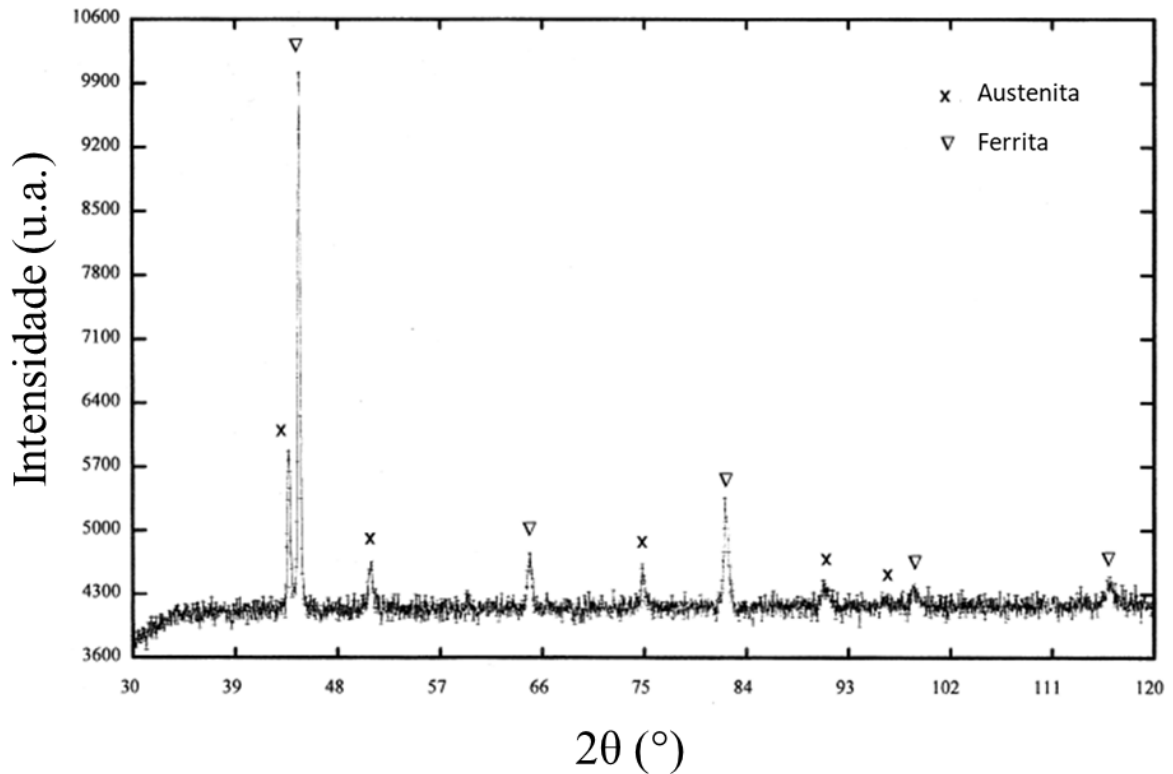


Figura 24: Difratoograma de raios-X para amostra solubilizada e revenida, apresentando picos de austenita (Bilmes, et al., 2001).

Durante a revisão da literatura, foram encontrados artigos caracterizando as fases austenita e martensita em aços super-martensíticos. (Perez de Oliveira, et al., 2017) realizaram difração de raios-X em um aço SMSS laminados à quente com composição 13Cr-5Ni-2Mo em diferentes temperaturas de revenimento à 600°C (Figura 25), confirmando a presença das fases austenita e ferrita/martensita. Os autores observam que os picos relacionados à austenita apenas aparecem nas amostras revenidas à 4 e 8 horas, enquanto nas amostras revenidas em tempos menores apenas são visíveis os picos referentes às fases ferrita/martensita. A fase martensita foi confirmada pelas análises de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, conforme mostram a Figura 26, após 2h de revenimento e sem revenimento, respectivamente, apresentando microestrutura formada principalmente por martensita. Entretanto, após 8h de revenimento, a análise de microscopia eletrônica de varredura (Figura 28) apresentou elevada concentração de precipitados entre as agulhas de martensita as quais, concluem os autores, são precipitados de fases ricas em cromo. Foi utilizado o reagente Vilella para revelar a microestrutura dessas amostras. Os autores ainda observam que, apesar das altas quantidades de austenita, não foi possível detectá-la usando MEV devido à morfologia da austenita formada pois a austenita em SMSS está na forma de filmes entre as agulhas de martensita, podendo ser

detectada apenas por técnicas de maior ampliação, como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

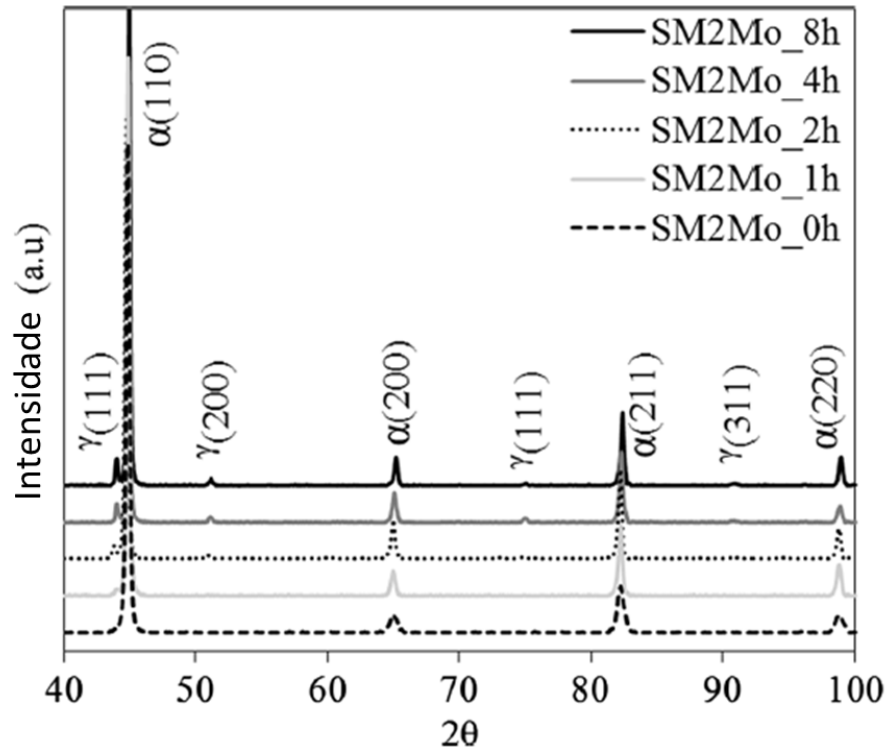


Figura 25: Difratogramas de raios X para diferentes tempos de revenimento do aço 15Cr-5Ni-2Mo. Os picos indicados por " $\alpha$ " referem-se a uma microestrutura de ferrita/martensita (Perez de Oliveira, et al., 2017)

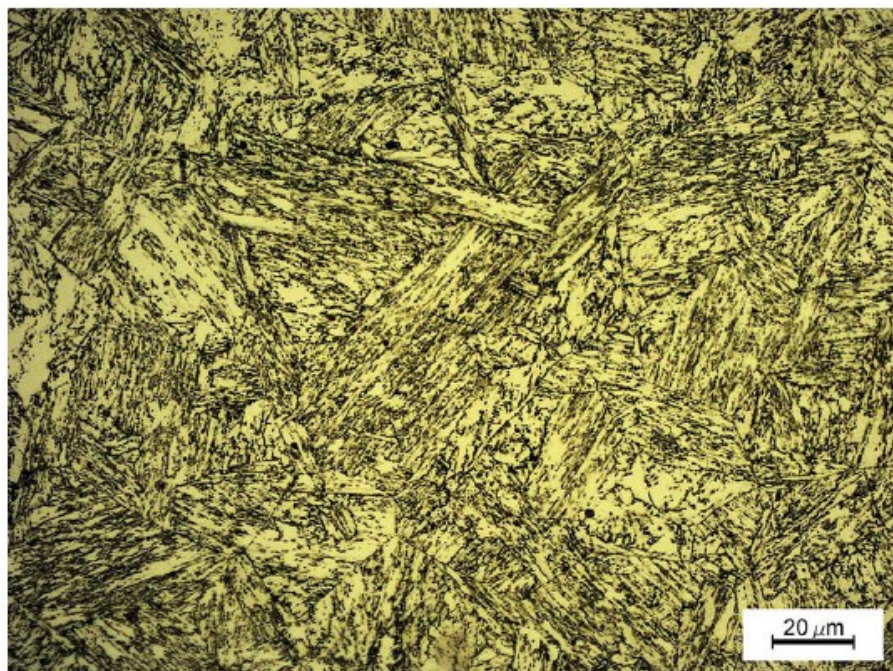


Figura 26: Microscopia ótica do aço 15Cr-5Ni-2Mo após 2h de revenimento (Perez de Oliveira, et al., 2017)

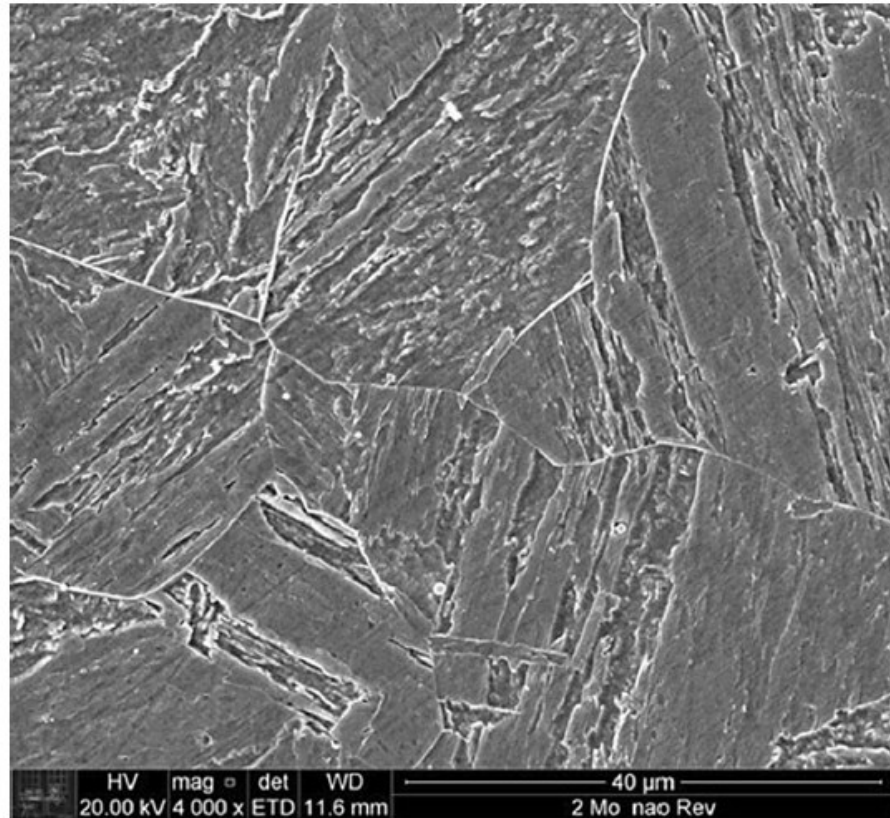


Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura do aço 15Cr-5Ni-2Mo em amostra sem revenimento (Perez de Oliveira, et al., 2017)

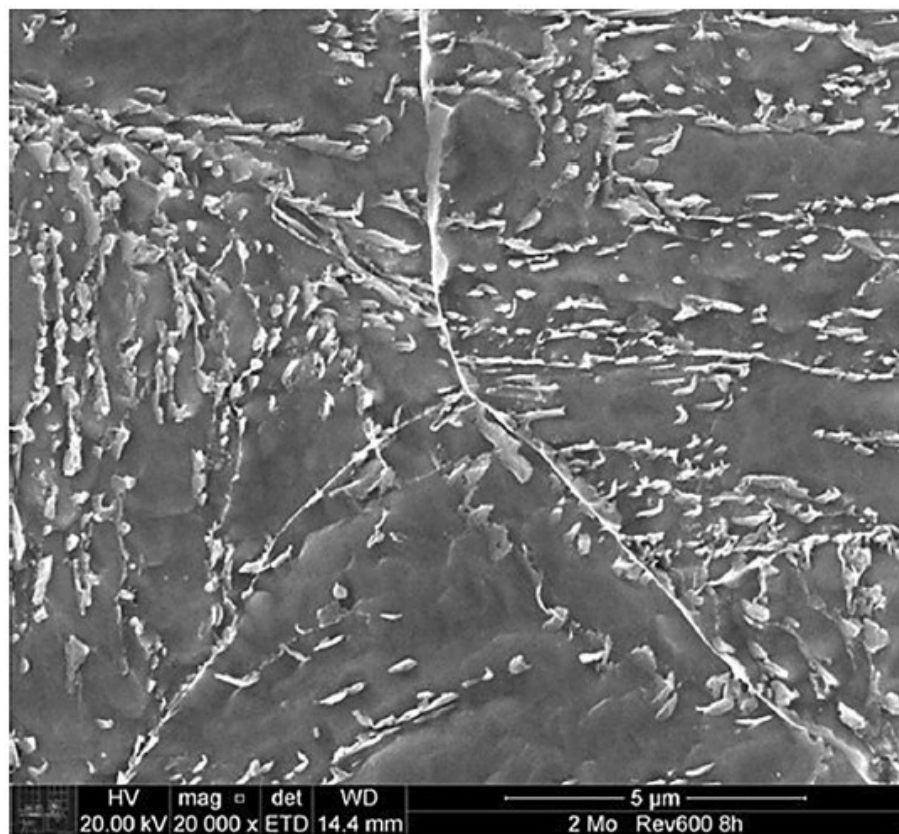


Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura do aço 15Cr-5Ni-2Mo após 8h de revenimento (Perez de Oliveira, et al., 2017)

Em outro estudo conduzido por (Calderon-Hernández, et al., 2017), foi realizada a caracterização microestrutural de uma liga SMSS de composição aproximada 13Cr-5Ni-1Mo revenida em temperaturas entre 550°C à 700°C por 2 horas. Similar ao encontrado por (Perez de Oliveira, et al., 2017), os picos de austenita do ensaio de difração de raios-X não estão presentes em todas as análises, neste caso sendo visíveis apenas após o revenimento de 625 a 650°C por duas horas, conforme mostra a Figura 29.

Os dados apresentados na Tabela 8 ilustram a propriedade que permite o uso dos aços SMSS como liga para revestimento dos rolos de lingotamento contínuo mesmo na condição “como soldado”, que é a formação de estrutura composta por martensita e austenita retida entre as agulhas, resultando em excelentes propriedades mecânicas. A ausência de carbono como soluto intersticial na martensita também é relevante, pois evita a fragilidade da microestrutura.

Outro ponto interessante desta liga representado na Tabela 8 é o fato das fases constituintes se preservarem mesmo após o tratamento térmico. O revenimento pode aumentar a fração volumétrica da austenita através da formação da austenita reversa, mas a microestrutura geral (martensita entremeada por austenita) se mantém preservada. Esta propriedade também é de especial interesse no revestimento de rolos de lingotamento contínuo pois a temperatura deste equipamento varia ao longo de sua operação. Assim, a preservação da microestrutura é de fundamental importância para garantir o bom desempenho da operação dos rolos.

Lembrando que, neste trabalho, as ligas desenvolvidas serão analisadas na condição “como soldado”, que corresponde à mesma condição de aplicação empregada na recuperação de rolos de lingotamento contínuo. As variações na composição química propostas neste estudo têm como objetivo preservar a microestrutura observada na liga comercial, buscando garantir, ou até mesmo aprimorar, as propriedades mecânicas da liga de referência.

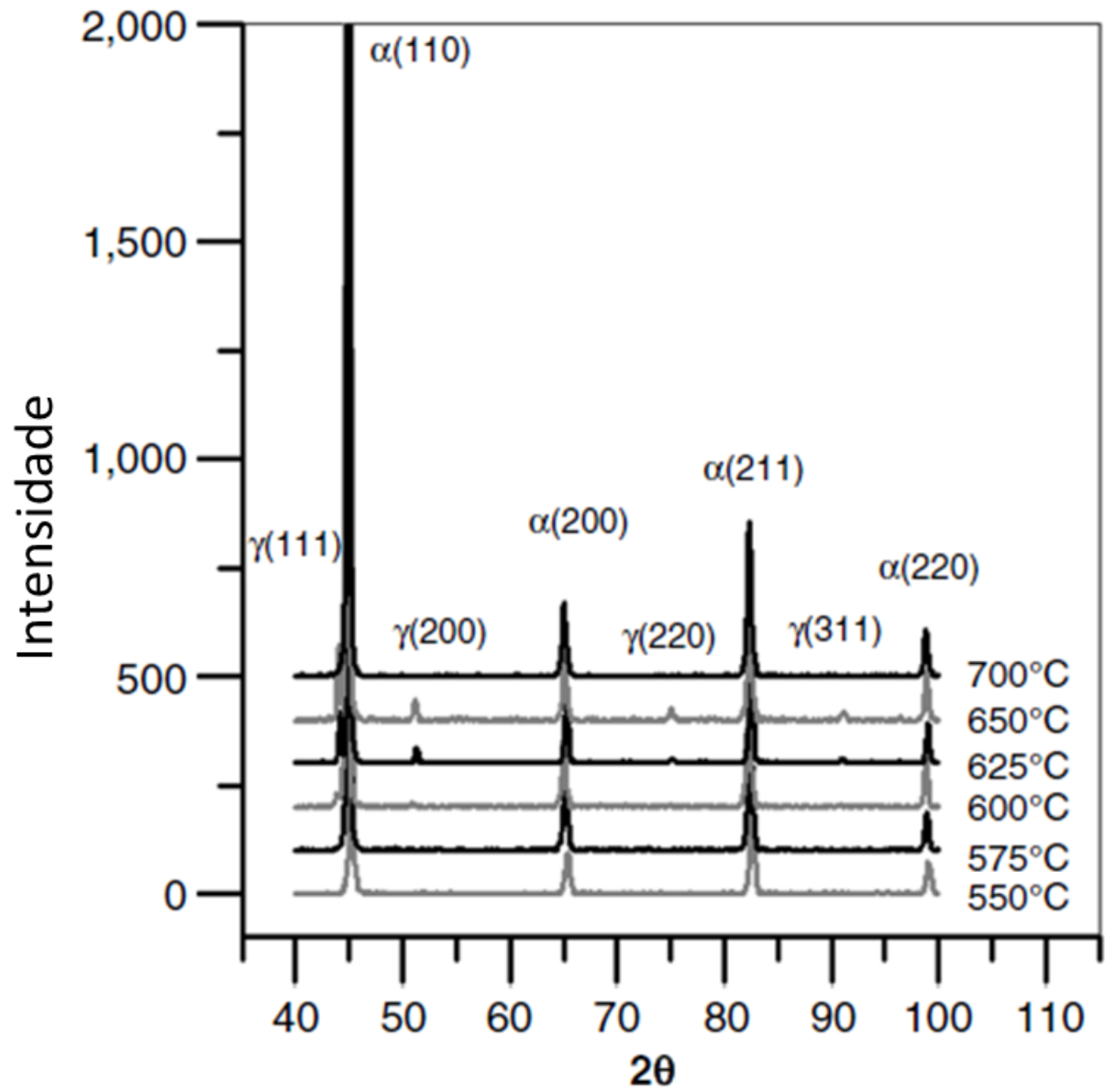


Figura 29: Difrátogramas de raios X para diferentes tempos de revenimento do aço 13Cr-5Ni-1Mo (Calderon-Hernández, et al., 2017)

## 4 METODOLOGIA

Para alcançar os objetivos propostos, foram fabricadas diversas ligas de aço SMSS variando a concentração dos elementos conforme observado no capítulo 2. A composição, o custo e o desempenho dessas ligas são então comparados com a liga comercial SMSS de referência através dos seguintes ensaios: análise química do metal depositado via espectrometria de emissão óptica, difração de raios-X, análise microestrutural via microscopia ótica e MEV, dureza do metal depositado.

Entretanto, a primeira etapa antes da fabricação das ligas será a simulação computacional da variação da microestrutura com a composição química através do software Thermo-Calc®.

### 4.1 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL VIA THERMO-CALC PARA PROPOSIÇÃO DAS LIGAS DE ESTUDO

A partir da composição química da liga comercial de referência (Tabela 2), foram estudados os efeitos da variação dos teores de Ni x Mn e Nb x V, buscando otimizar a performance e reduzir o custo do material. A substituição do Nb e V pelo Ti também foi verificada pelo levantamento das isopletras da liga comercial em função desses três elementos. Por fim, calculou-se o custo das ligas selecionadas para a fabricação.

Para todas as simulações, foi utilizado o banco de dados TCFE9. O intervalo de temperaturas considerado nos cálculos de equilíbrio foi de 1600°C à 400°C.

*Tabela 2: composição química nominal da liga comercial super-martensítica 13%Cr disponibilizada pela Voestalpine Böhler Welding*

| %C   | %Si  | %Mn  | %Cr  | %Ni | %Mo | %Nb | %V  | %W  |
|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 0,06 | 0,80 | 1,20 | 13,5 | 4,5 | 1,3 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |

#### 4.1.1 ESTUDO DA VARIAÇÃO Ni x Mn

Tanto o níquel quanto o manganês são elementos estabilizadores da austenita. Para as ligas SMSS, deseja-se estabilizar a fase  $\gamma$  durante a solidificação para que esta se transforme em martensita quando do seu resfriamento. Assim, a simulação da microestrutura com a variação os elementos Ni e Mn tem por objetivo entender como estes elementos afetam a estabilidade do campo austenítico durante a solidificação.

Os próximos gráficos (Figura 30 a 36) mostram a simulação da fração volumétrica da fase austenita em função do teor de Mn (de 1 a 8% Mn) para diferentes teores de Ni (2,0%, 3,0%, 4,0%, 4,5%, 5,0% e 6,0%), mantendo os demais elementos idênticos à liga comercial de referência (Tabela 2). A Figura 33 corresponde ao teor de Ni da liga padrão (4,5% Ni). Como esperado, tanto o aumento do %Ni quanto o aumento do %Mn tornam a fase austenita mais estável.

Como primeira análise, percebe-se que, para teores de Ni de 2% (Figura 30) o campo austenítico sofre uma expressiva redução em relação às demais simulações. Quando comparado com a liga de referência (Figura 33 em 1,20% Mn), é necessário um teor de manganês acima de 6% para estabilizar a fase austenita em 100% por um  $\Delta T$  similar ao da liga de referência. Mesmo assim, esta estabilidade não aparenta ser tão termodinamicamente favorável quanto a liga de referência, como sugere o intervalo de temperatura necessário para a fração volumétrica da austenita variar entre 0 a 10%, considerando 6% de manganês na Figura 30. Assim, descarta-se esta liga deste estudo.

Entretanto, para teores de Ni acima de 3%, nota-se que é possível a formação 100% de austenita com apenas 1% Mn. Ao comparar o resultado da simulação com 3% Ni (Figura 31) com a liga padrão (Figura 33), percebe-se que 100% de fração volumétrica de austenita da liga padrão (4,5% Ni, 1,2%Mn) pode ser alcançado em um  $\Delta T$  similar para liga contendo 3%Ni quando aumenta-se o teor de Mn para 2,4%. Ainda na Figura 31, é possível verificar que a faixa austenítica permanece relativamente constante no intervalo 2,0 a 4,5%Mn, mas sofre um rápido aumento a partir de  $\sim 5,0\%$  Mn;

Para teores de Ni acima de 5% (Figura 34 e 36), a faixa austenítica aparenta ser relativamente estável em função do manganês no intervalo 1 a 3%, próximo ao observado na liga de referência. Considerando esta similaridade e o elevado custo do níquel em relação ao manganês, também se descarta estas duas opções.

Seguindo esta análise, propõe-se a fabricação das seguintes ligas:

**Proposta 1:** Liga SMSS de composição similar à liga comercial de referência, porém com 3% Ni e 1.2% Mn, com objetivo de avaliar o efeito da redução do níquel, mantendo o mesmo teor de manganês da liga de referência;

**Proposta 2:** Liga SMSS de composição similar à liga comercial de referência, porém com 3% Ni e 2.4% Mn. Conforme observado na Figura 31, esta combinação de Ni e Mn deve apresentar a mesma fração volumétrica da faixa austenítica em relação à liga padrão, em intervalos similares de  $\Delta T$ ;

**Proposta 3:** Liga SMSS de composição similar à liga comercial de referência, porém com 3% Ni e 5.4% Mn. Conforme também observado na Figura 31, esta combinação de Ni e Mn deve apresentar expressivo aumento da fração volumétrica da faixa austenítica durante a solidificação em relação à liga padrão.

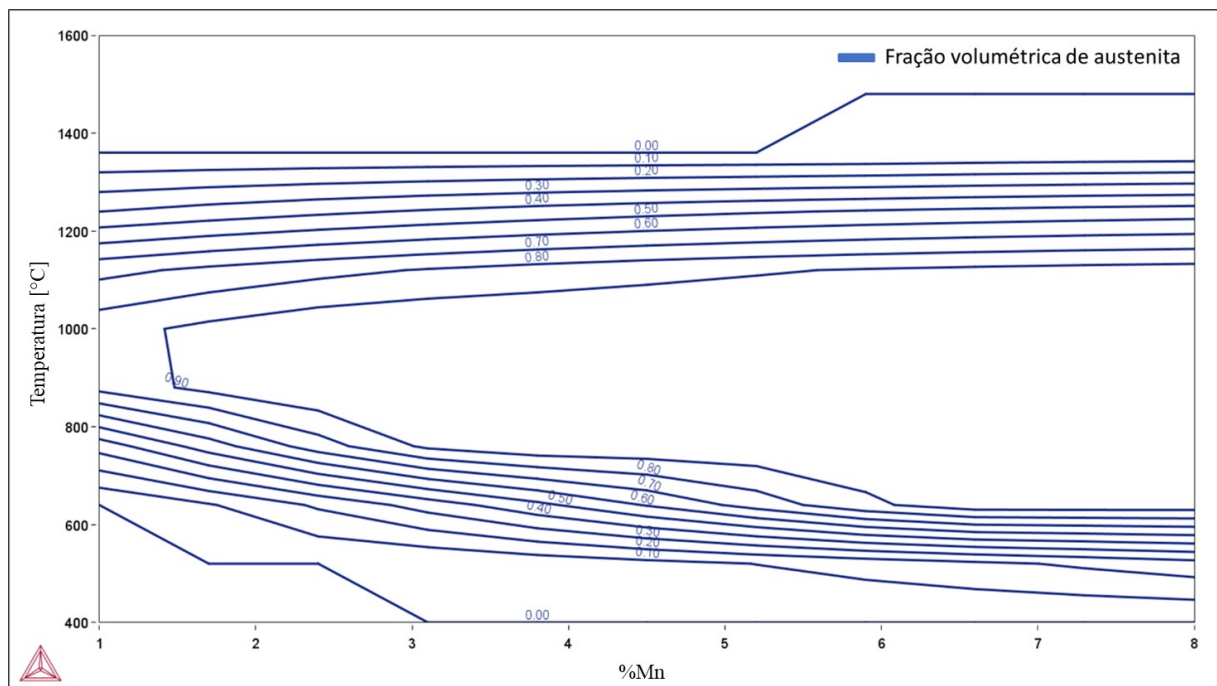


Figura 30: Variação da fração volumétrica da austenita em função do %Mn, para uma liga contendo 2%Ni

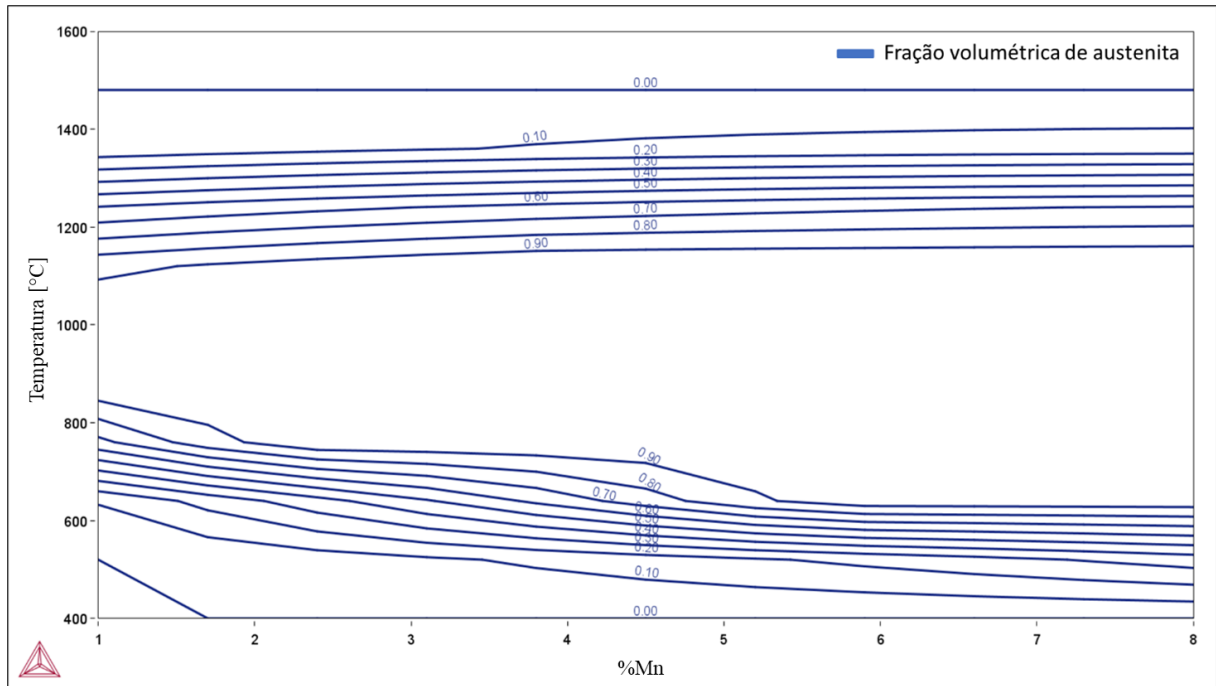


Figura 31: Variação da fração volumétrica da austenita em função do %Mn, para uma liga contendo 3%Ni

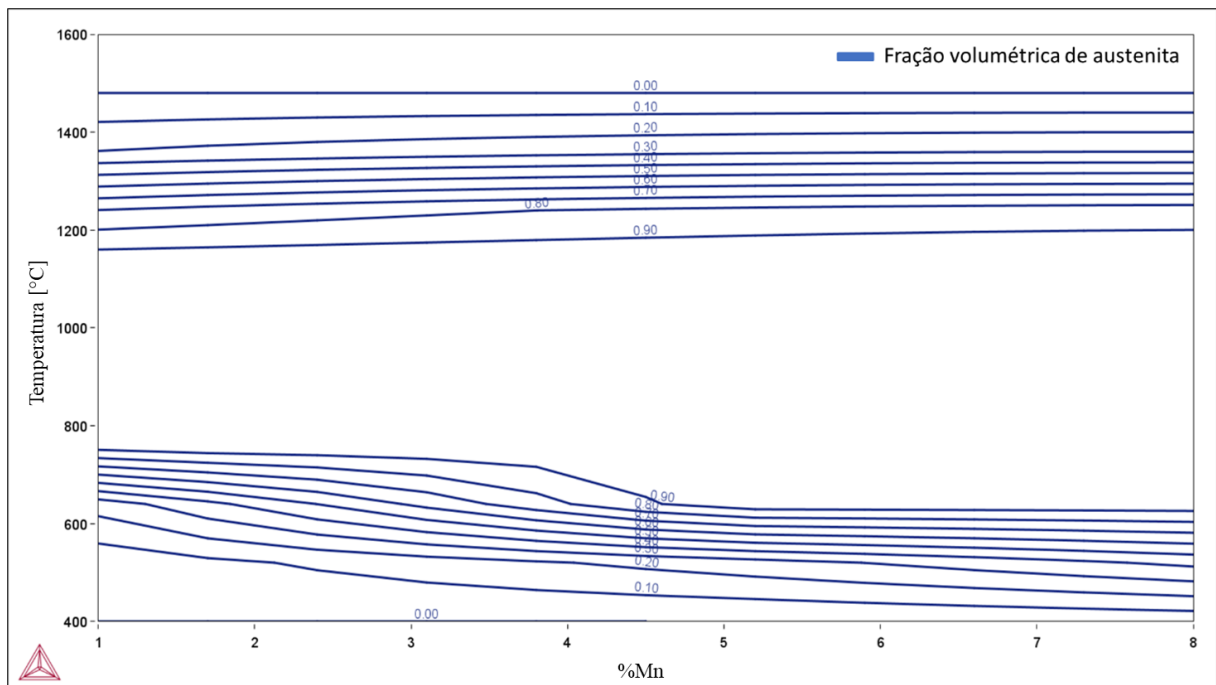


Figura 32: Variação da fração volumétrica da austenita em função do %Mn, para uma liga contendo 4%Ni

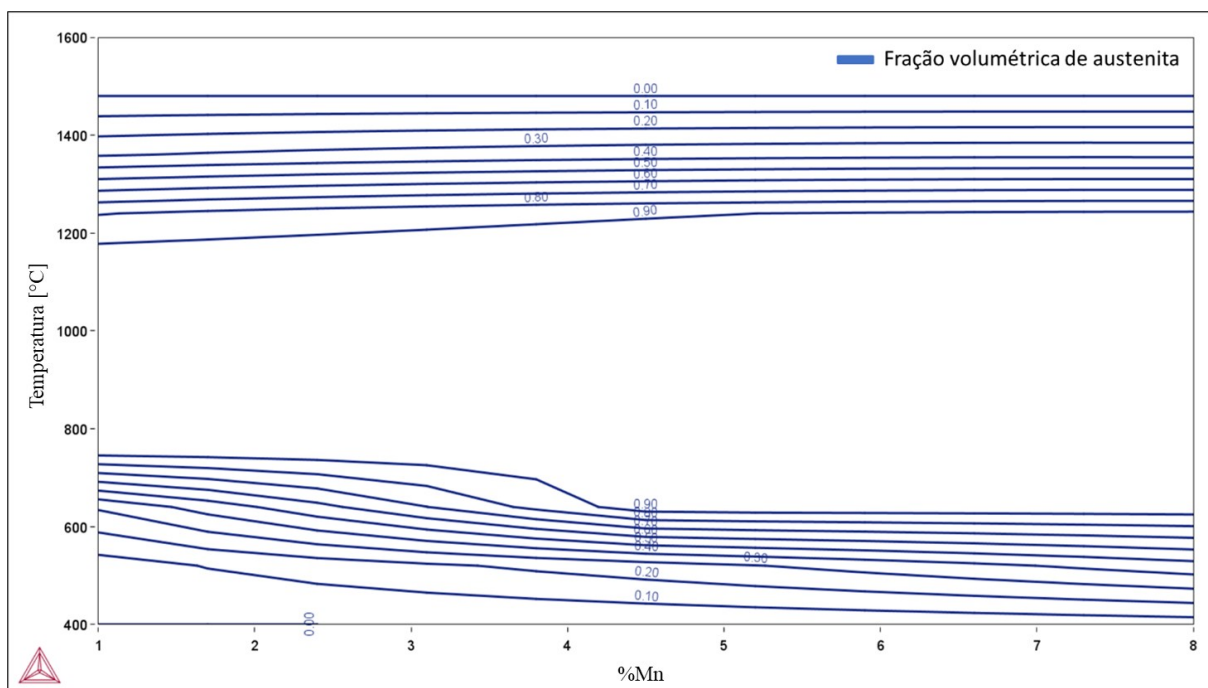


Figura 33: Variação da fração volumétrica da austenita em função do %Mn, para uma liga contendo 4,5%Ni

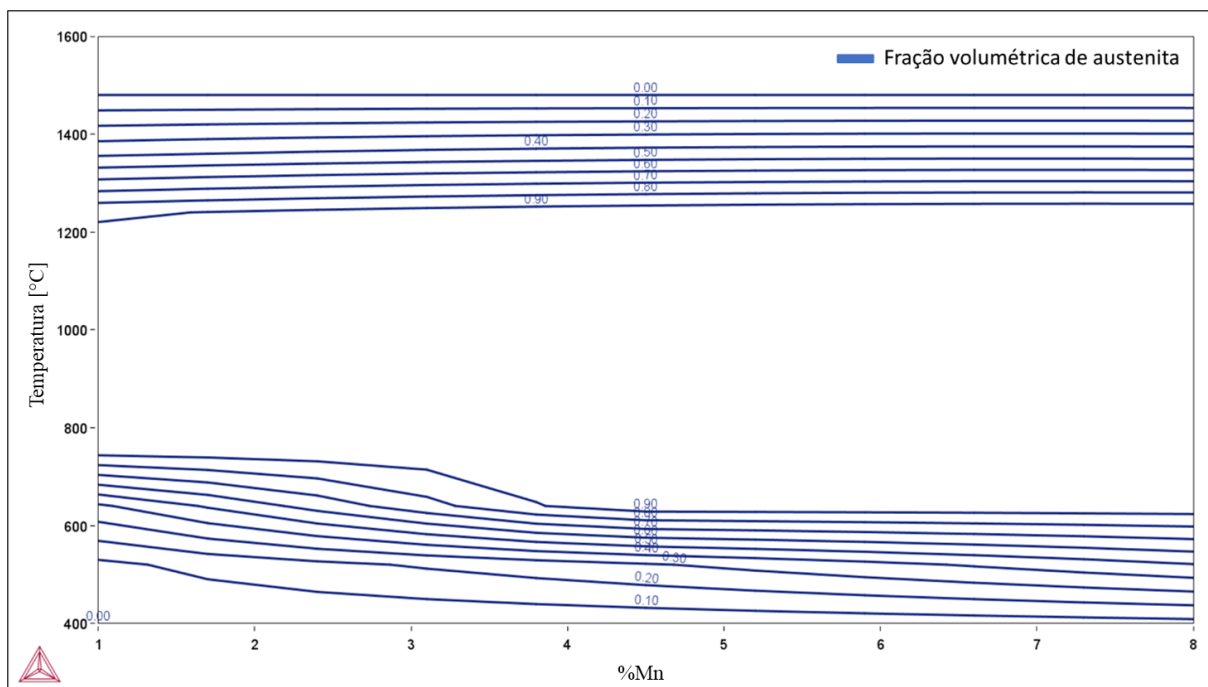


Figura 34: Variação da fração volumétrica da austenita em função do %Mn, para uma liga contendo 5%Ni

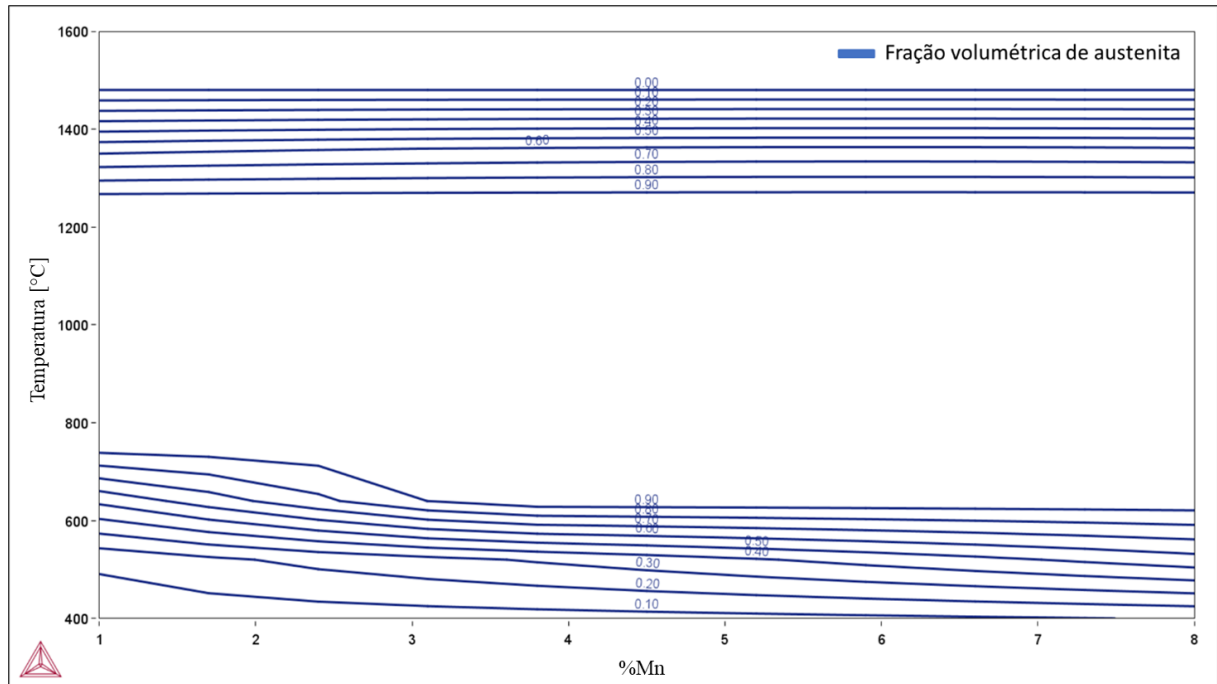


Figura 35: Variação da fração volumétrica da austenita em função do %Mn, para uma liga contendo 6%Ni

Para melhor visualizar o efeito da variação da composição química na estabilidade da austenita durante a solidificação, a Figura 36 apresenta a comparação entre a faixa de estabilidade da austenita para liga padrão ( $\Delta\gamma_P$ ) e as ligas propostas ( $\Delta\gamma_1$ ,  $\Delta\gamma_2$  e  $\Delta\gamma_3$ ), resumindo as informações citadas durante a justificativa para a escolha da composição química das propostas 1, 2 e 3.

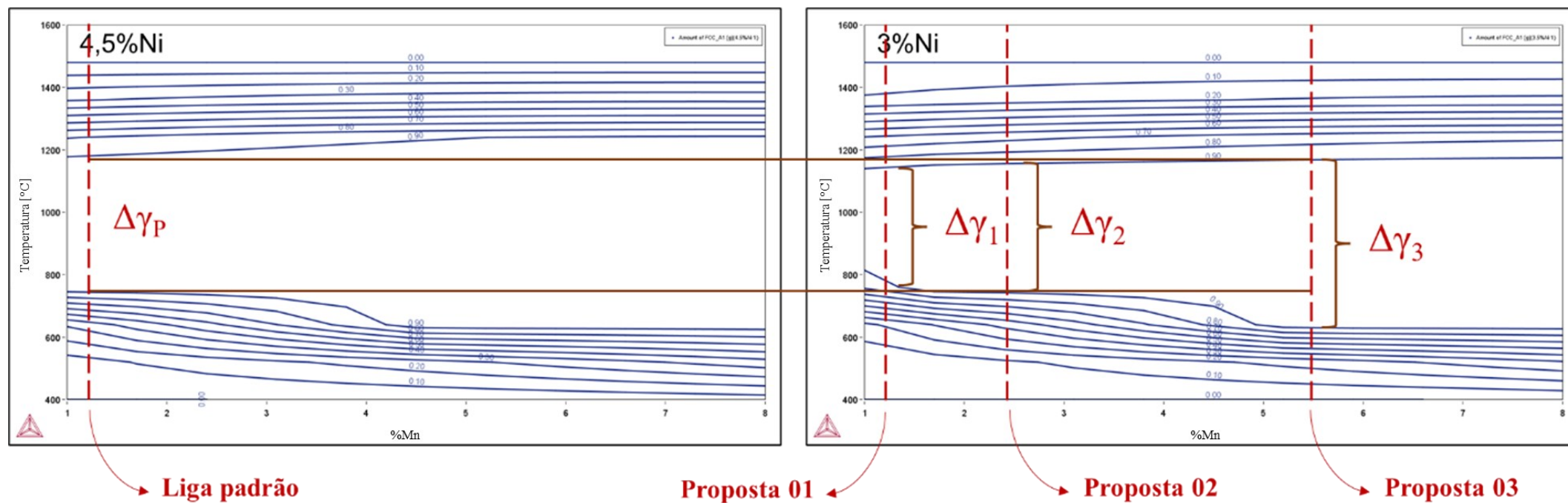


Figura 36: Comparação do intervalo de estabilidade da austenita entre a liga padrão e as propostas 1, 2 e 3

Entretanto, a análise anterior não é suficiente para avaliar o potencial de transformação da austenita em martensita. Para melhor estimar este efeito, é conveniente considerar a diferença de energia livre de Gibbs entre as fases austenita e ferrita para as ligas propostas e comparar com a mesma diferença para a liga de referência (observa-se que o software Thermo-Calc® apenas analisa as fases no estado de equilíbrio, por isso não é possível realizar esta análise para a transformação austenita  $\rightarrow$  martensita). Da Figura 37 a Figura 40 apresentam-se os gráficos de energia livre para as fases austenita (FCC\_A1) e ferrita (BCC\_A2) das ligas padrão e propostas 1 a 3. As linhas cheias representam os dados plotados através das tabelas extraídas pelo Thermo-Calc, enquanto as linhas pontilhadas são as extrapolações lineares até a temperatura ambiente (25°C).

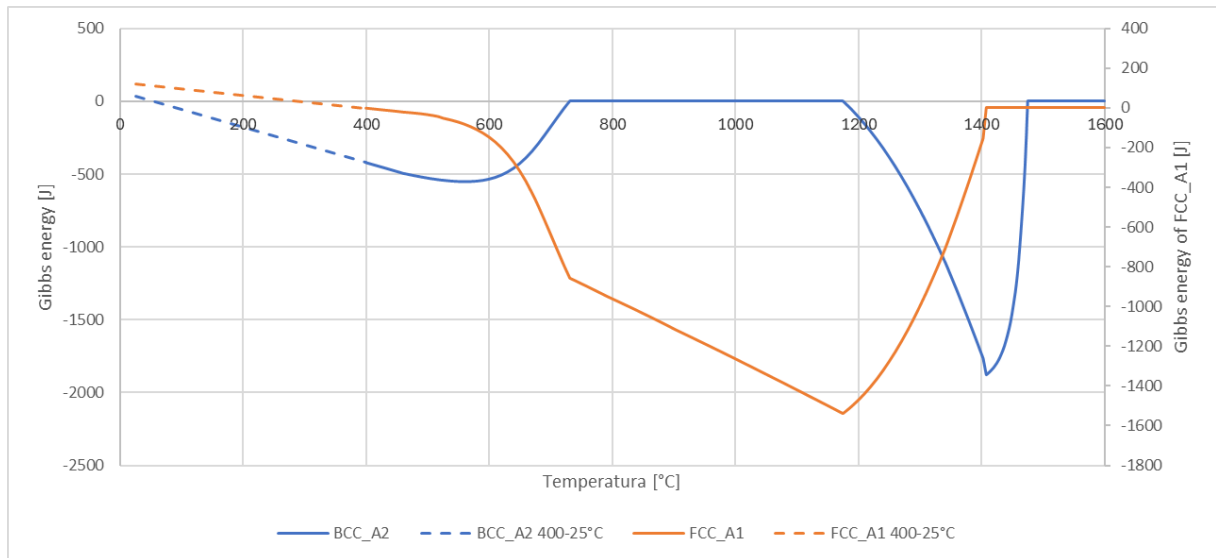


Figura 37: Energia livre de Gibbs das fases FCC\_A1 e BCC\_A2 para a liga de referência

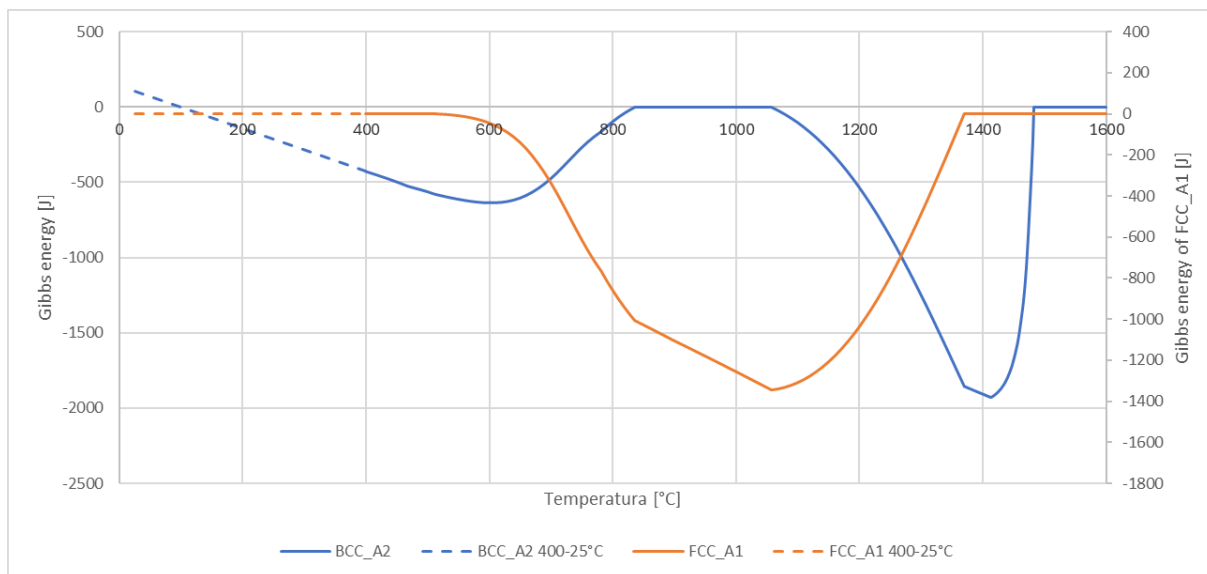


Figura 38: Energia livre de Gibbs das fases FCC\_A1 e BCC\_A2 para a proposta 1

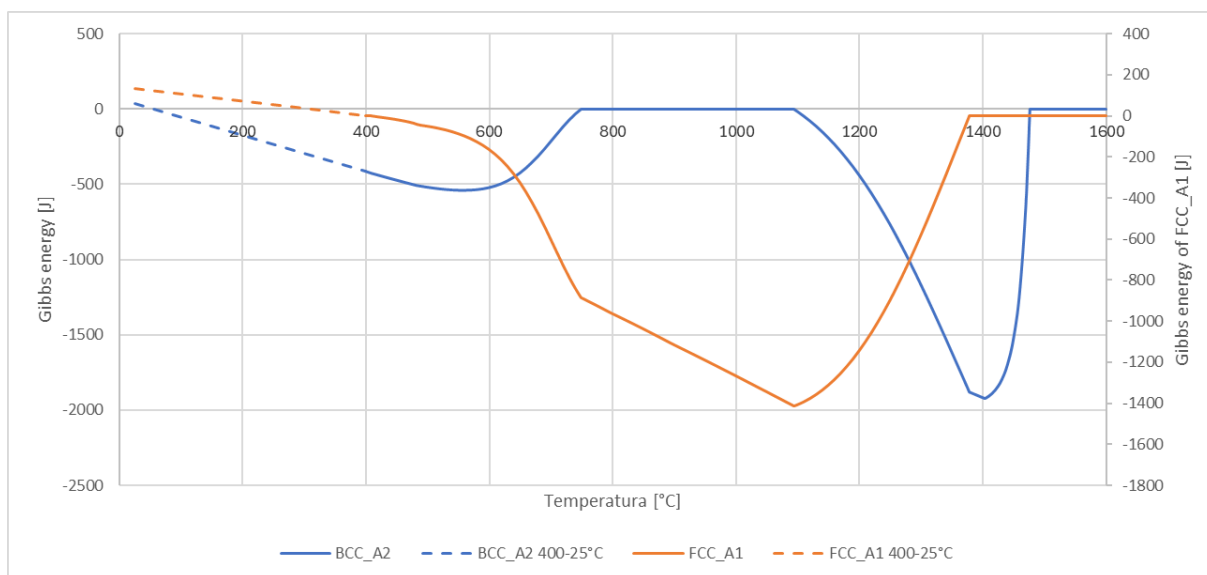


Figura 39: Energia livre de Gibbs das fases FCC\_A1 e BCC\_A2 para a proposta 2

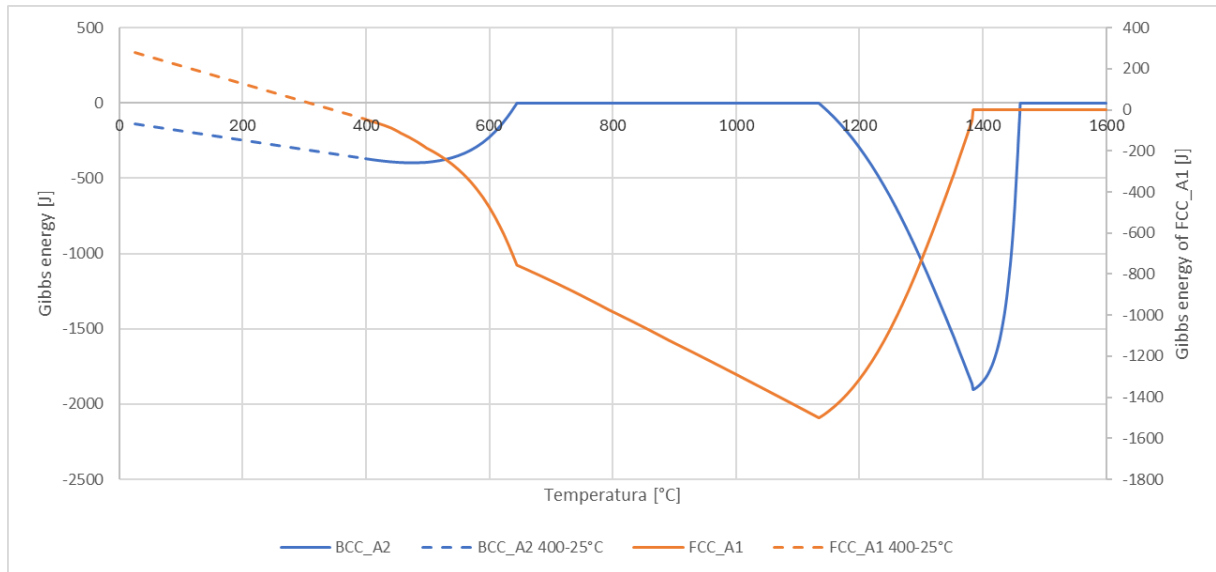


Figura 40: Energia livre de Gibbs das fases FCC\_A1 e BCC\_A2 para a proposta 3

A Tabela 9 apresenta os valores de  $\Delta G$  ( $G_{\text{BCC}} - G_{\text{FCC}}$ ) extraído da Figura 37 à Figura 40 à 400°C e à 25°C. Nesta tabela, observa-se que tanto a liga padrão quanto a proposta 2 apresentam valores similares de  $\Delta G$  em ambas as temperaturas, indicando que terão comportamento similar durante a transformação da austenita em martensita. Ainda é possível observar que o valor de  $\Delta G_{400^\circ\text{C}}$  para a proposta 1 é similar ao da liga padrão, porém esse valor se torna positivo em 25°C, indicando dificuldade para a transformação martensítica (a austenita parece ser estável à temperatura ambiente, conforme indica o comportamento linear da curva de energia livre da fase FCC\_A1 após 500°C, apresentado na Figura 38).

Tabela 9: valores de  $\Delta G$  ( $G_{\text{FCC}} - G_{\text{BCC}}$ ) à 400°C e à 25°C para as ligas padrão e propostas 1 - 3

| Liga                                   | Padrão     | Proposta 1 | Proposta 2 | Proposta 3 |
|----------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| $\Delta G_{400^\circ\text{C}}$ [J/mol] | -420 J/mol | -426 J/mol | -412 J/mol | -320 J/mol |
| $\Delta G_{25^\circ\text{C}}$ [J/mol]  | -83 J/mol  | 103 J/mol  | -99 J/mol  | -417 J/mol |

Já a proposta 3 apresenta menor valor  $\Delta G_{400^\circ\text{C}}$  em comparação às demais ligas, sinalizando menor potencial para a transformação nessa temperatura. Entretanto, o valor de  $\Delta G_{25^\circ\text{C}}$  é significativamente maior (5 vezes maior) em relação a liga padrão, sinalizando uma das seguintes hipóteses:

- (a) A extrapolação linear das curvas de energia livre não representa o melhor método de aproximação para estimar o valor de  $\Delta G_{25^\circ\text{C}}$ ;

- (b) A fase FCC\_A1 na proposta 3 se torna mais instável em relação às demais ligas, resultado em maior facilidade de da transformação de fases. Entretanto, esta hipótese é menos provável devido ao menor valor de  $\Delta G_{400^\circ\text{C}}$  da proposta 3 e do comparativo de comportamento das demais ligas.

A Figura 41 apresenta o gráfico de variação  $\Delta G$  ( $G_{\text{FCC}} - G_{\text{BCC}}$ ) em função da temperatura para todas as ligas analisadas, evidenciando que tanto a liga padrão quanto a proposta 2 possuem comportamento bastante similares, logo deverão formar quantidades similares de martensita. Entretanto, por ter menor teor de níquel em relação à liga comercial, a proposta 2 deverá representar redução de custo mantendo a mesma performance em relação a resistência ao desgaste. A relação de custo entre estas e as demais propostas serão apresentadas na sessão 4.1.5.

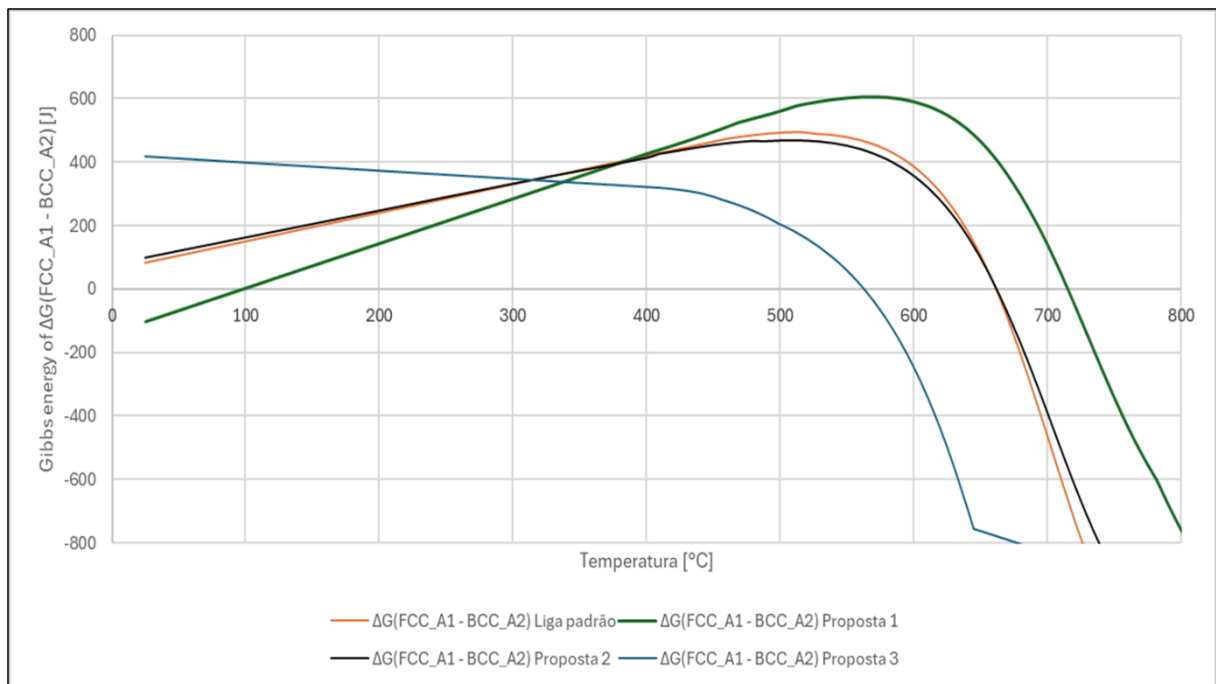


Figura 41: Variação  $\Delta G$  ( $G_{\text{FCC}} - G_{\text{BCC}}$ ) para as ligas comercial e propostas 1 a 3

#### 4.1.2 ESTUDO DA VARIAÇÃO Nb x V

O objetivo de adicionar os elementos Nb e V é induzir a formação dos carbonetos MC e/ou  $M_2C$ , diminuindo a disponibilidade do carbono de reagir com o cromo, mantendo assim o elemento Cr em solução sólida e melhorando o desempenho do material. Os próximos gráficos (Figura 42 a 45) mostram a simulação da fração volumétrica da fase FCC\_A1#2 (carbonetos de Nb ou V) em função do teor de Nb (0 a 1%) para diferentes teores de V (0,0, 0,2% e 0,4%), sendo a Figura 43 correspondente ao teor de V da liga padrão. Os demais elementos (carbono, cromo, níquel, molibdênio) são os mesmos da liga comercial de referência (Tabela 2).

Pela análise destas simulações, entende-se que a quantidade ótima de Nb para otimizar a formação da fase FCC\_A1#2 parece ser a mesma para os teores de V entre 0,2% e 0,4%, aproximadamente 0,1% Nb. Ainda é possível inferir que o aumento do teor de V de 0,2% para 0,4% aumenta a quantidade de FCC\_A1#2, independentemente da quantidade de Nb, como era esperado. Entretanto, este aumento de fração volumétrica parece ser discreto, não seguindo a mesma proporção do aumento do V.

A ausência de V parece dificultar a formação da fase FCC\_A1#2 em altas temperaturas para teores de Nb menores que 0,1%. Entretanto, para teores de Nb maiores que 0,1%, a quantidade de FCC\_A1#2 volta a se formar em altas temperaturas em quantidades similares à 0,2% e 0,4% de V, mas a fase se torna instável a temperaturas mais baixas ( $< 450^{\circ}C$ ).

Assim, propõe-se a fabricação das seguintes ligas:

**Proposta 4:** Liga SMSS de composição similar à liga comercial de referência, porém com 0,1% Nb e 0,2% V, com objetivo de avaliar a quantidade ótima de Nb para formação da fase FCC\_A1#2;

**Proposta 5:** Liga SMSS de composição similar à liga comercial de referência, porém com 0,0% Nb e 0,2% V. Pretende-se avaliar a eficiência do vanádio em relação ao nióbio como formador de carboneto;

**Proposta 6:** Liga SMSS de composição similar à liga comercial de referência, porém com 0,2% Nb e 0,0% V. Pretende-se avaliar a eficiência do nióbio em relação ao vanádio como formador de carboneto.

As propostas 5 e 6, quando comparadas à liga de referência, irão esclarecer se ambos os elementos, Nb e V, são necessários para formar a mesma quantidade de carbonetos FCC\_A1#2. Já a proposta 4 aparenta ser uma versão otimizada da liga comercial, pois deverá formar mais carbonetos MC com menos adição de nióbio (maior eficiência com menor custo).

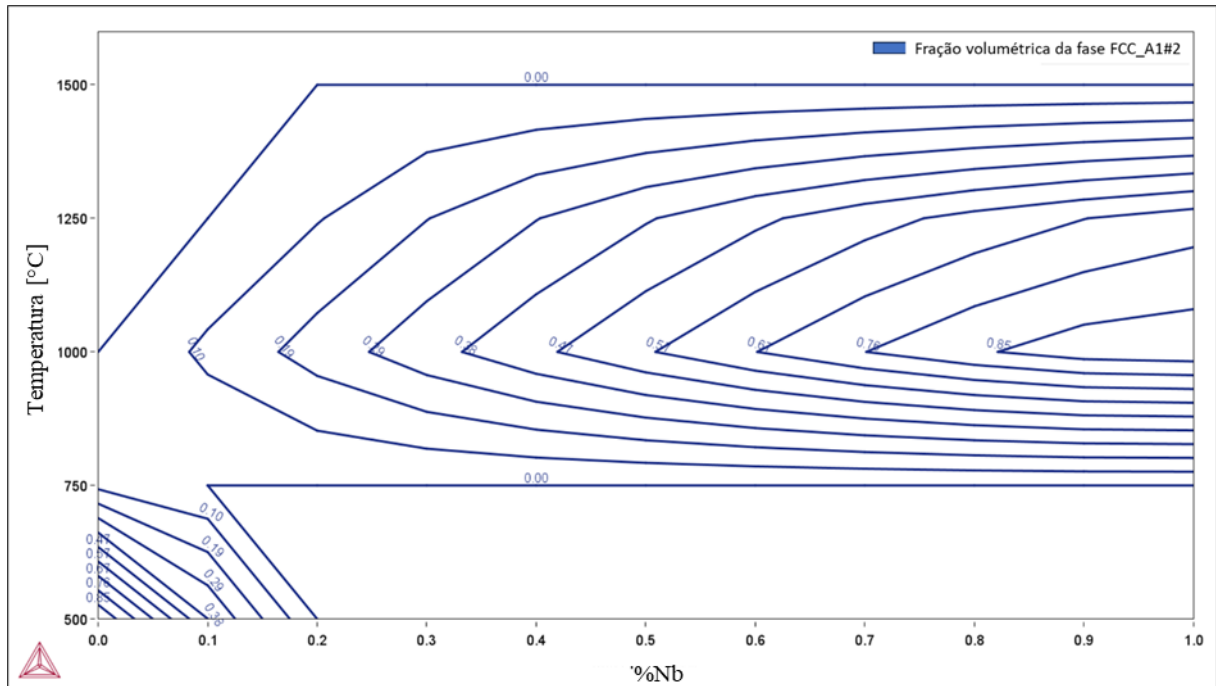


Figura 42: Variação da fração volumétrica da fase FCC\_A1#2 em função do %Nb, para uma liga contendo 0%V

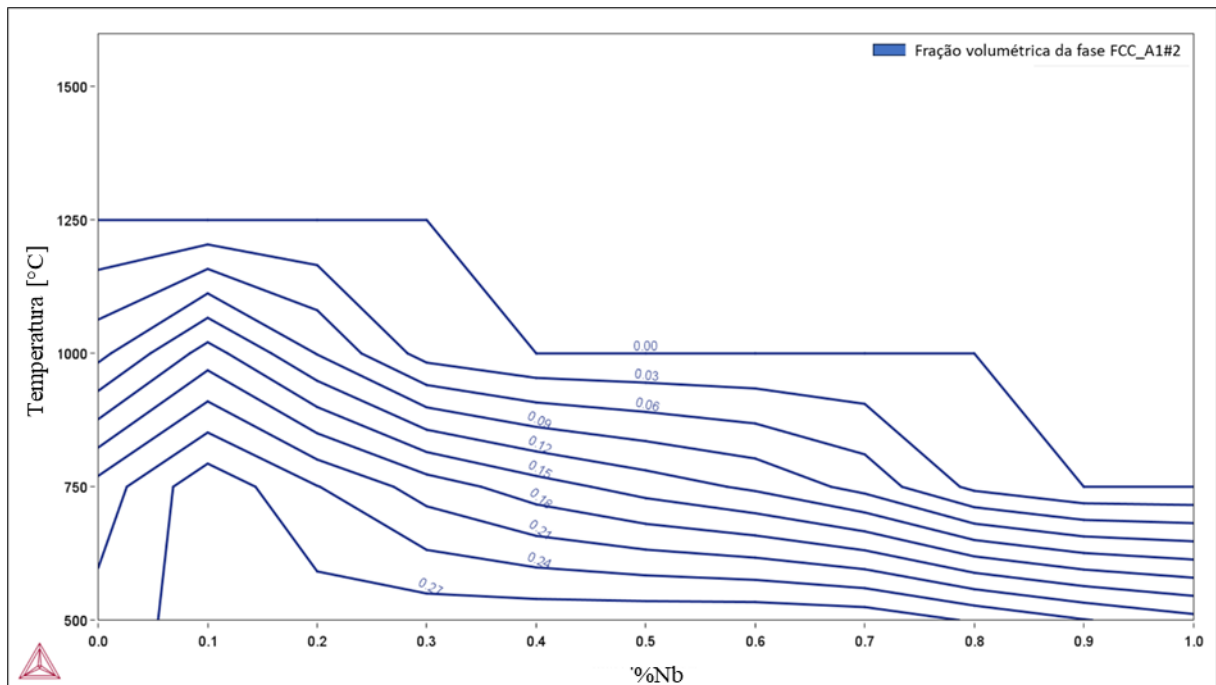


Figura 43: Variação da fração volumétrica da fase FCC\_A1#2 em função do %Nb, para uma liga contendo 0,2%V

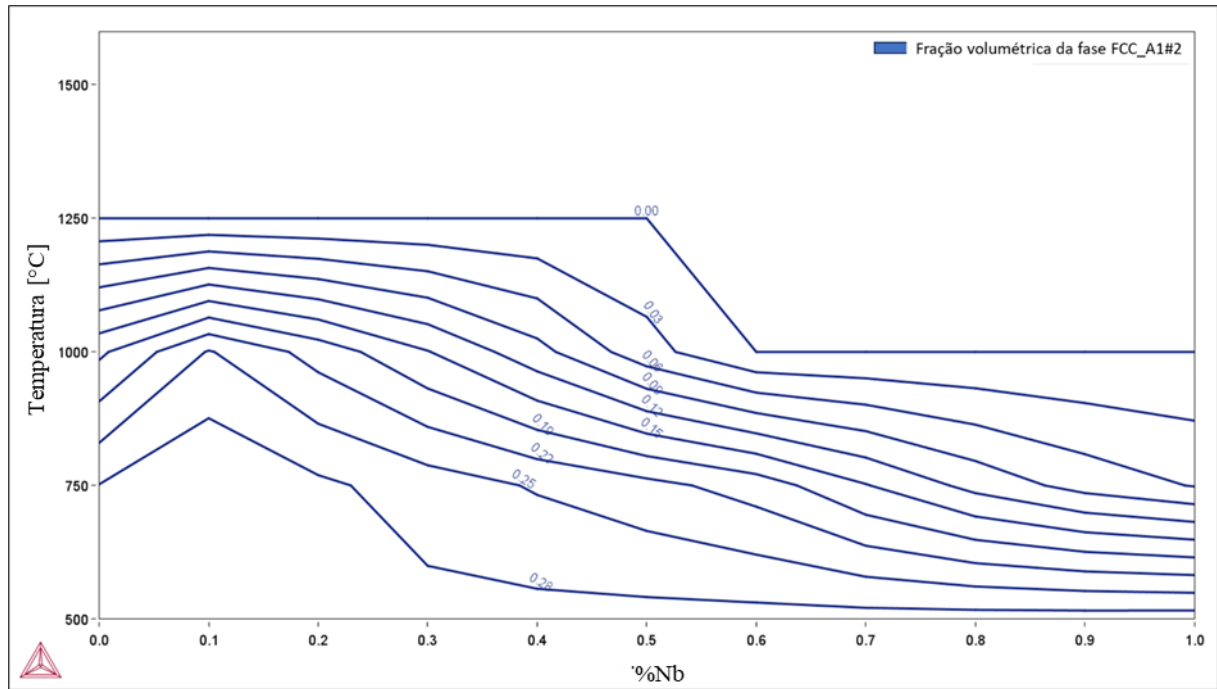


Figura 44: Variação da fração volumétrica da fase FCC\_A1#2 em função do %Nb, para uma liga contendo 0,4%V

#### 4.1.3 ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DO Nb E DO V PELO Ti

O elemento titânio também é um forte formador de carboneto MC e possui menor custo em relação ao Nb e ao V, o que o torna um candidato interessante para aumentar a relação custo-benefício das ligas SMSS. A análise do efeito do Ti na formação da fase FCC\_A1#2 será realizada através da simulação da isopleta em uma liga de composição similar à referência (Tabela 2) porém contendo 0%Nb e 0%V, conforme mostra a Figura 45. Nela, pode-se observar a fase  $M_{23}C_6$  (linha roxa) não é mais formada a partir de aproximadamente 0,4% Ti. Isopletas similares foram construídas para avaliar o efeito do Nb e do V na supressão da fase  $M_{23}C_6$  (Figura 46 e Figura 47), mas não foi possível identificar um campo livre deste carboneto em composições entre 0 – 1% Nb nem para o intervalo 0 – 1%V.

Assim, propõe-se a fabricação da seguinte liga:

**Proposta 7:** Liga SMSS de composição similar à liga comercial de referência, porém sem os elementos Nb e V, com 0,5%Ti com objetivo de avaliar o efeito da substituição do Nb e V pelo Ti. Pela simulação realizada, esta proposta deverá apresentar maior desempenho e menor custo em relação à liga de referência.

Em relação às ligas propostas na sessão 4.1.1, observou-se que a proposta 2 deverá apresentar melhor relação custo-benefício para a formação da martensita com menor custo em relação à liga de referência. Ao analisar a relação entre os elementos Nb, V e Ti, a proposta 7 deverá apresentar a melhor relação custo-benefício para evitar a formação de carbonetos  $M_{23}C_6$ . Dessa forma, faz sentido propor a fabricação de mais uma liga, unindo as propostas 2 e 7, da seguinte maneira:

**Proposta 8:** Liga SMSS de composição similar à liga comercial de referência, porém com 3% Ni e 2,4% Mn, 0%Nb, 0%V e 0,5%Ti.

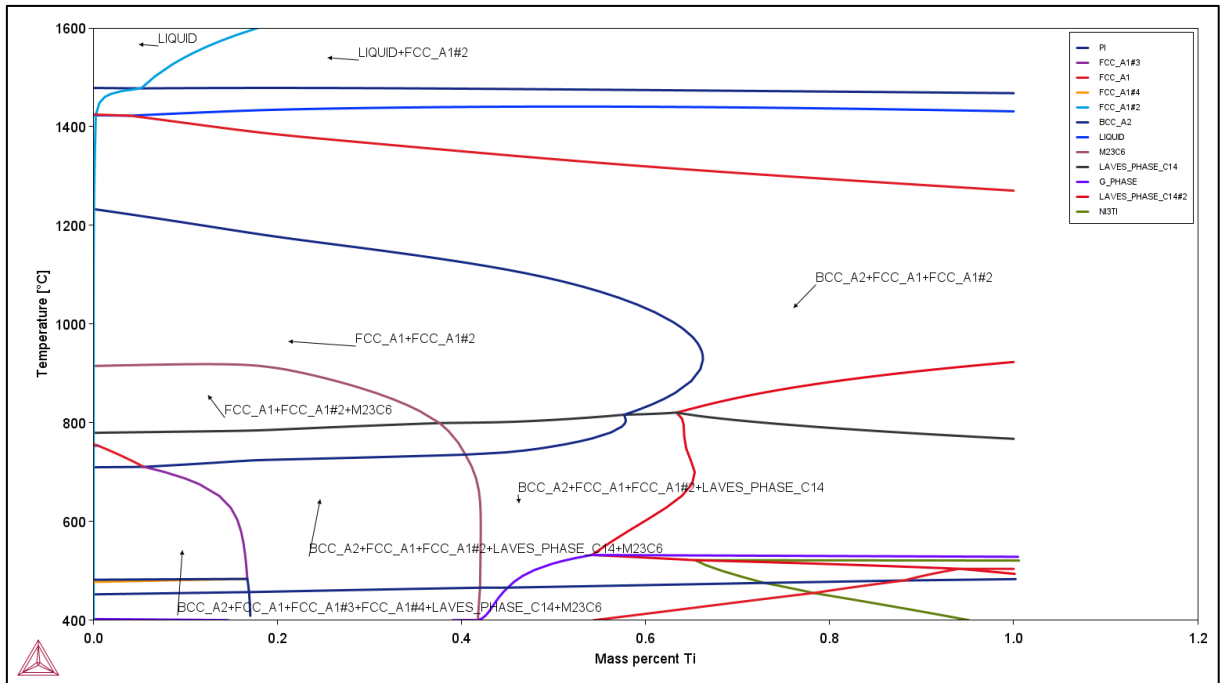


Figura 45: Isopleta em função da %Ti para a liga SMSS comercial modificada, com 0%Nb e 0%V

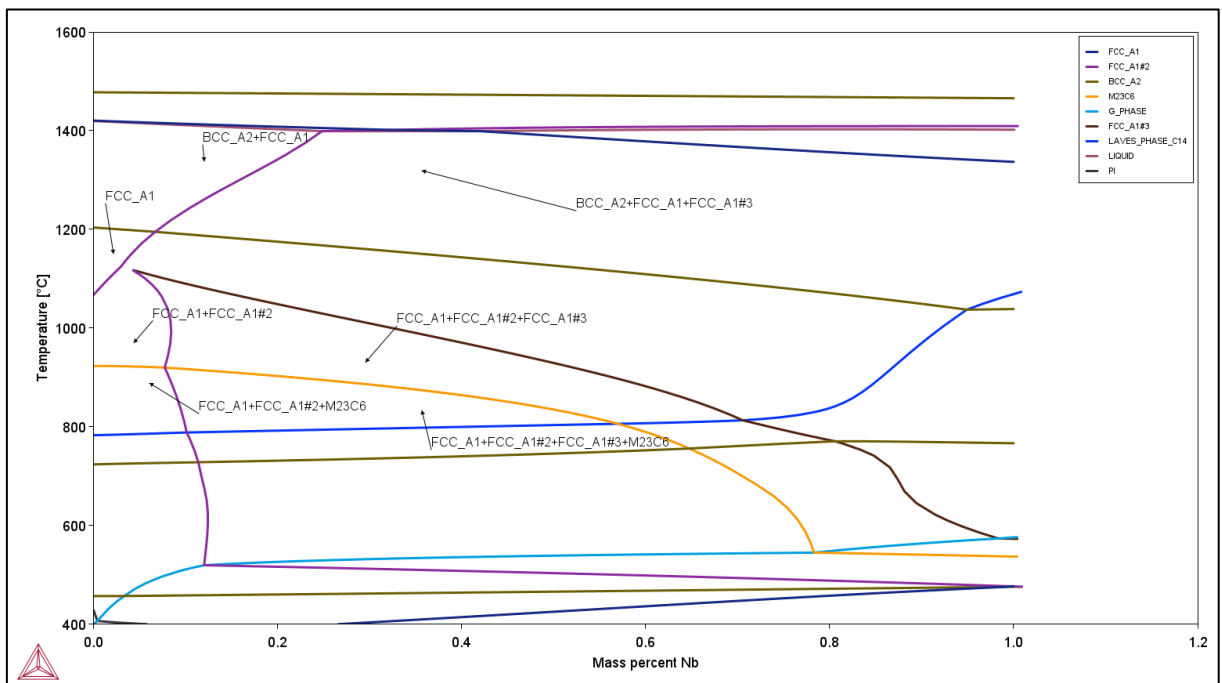


Figura 46: Isopleta em função da %Nb para a liga SMSS comercial

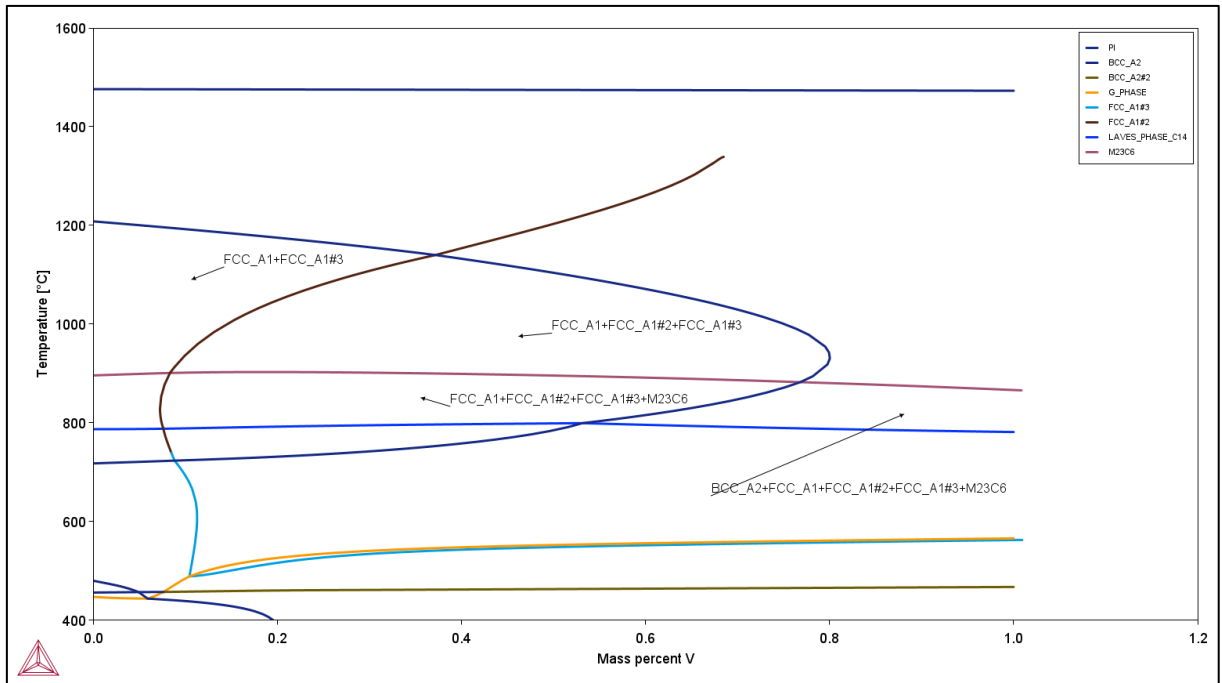


Figura 47: Isopleta em função da %V para a liga SMSS comercial

#### 4.1.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS PROPOSTAS

Resumindo as informações abordadas nos itens 4.1.1 a 4.1.3, a composição química das ligas que serão estudadas pode ser encontrada na Tabela 10.

*Tabela 10: Composição química das ligas a serem estudadas*

| <b>Liga</b> | <b>%C</b> | <b>%Si</b> | <b>%Mn</b> | <b>%Cr</b> | <b>%Ni</b> | <b>%Mo</b> | <b>%Nb</b> | <b>%V</b> | <b>%W</b> | <b>%Ti</b> |
|-------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|------------|
| Padrão      | 0,06      | 0,80       | 1,20       | 13,5       | 4,50       | 1,30       | 0,20       | 0,20      | 0,20      | -          |
| Proposta 1  | 0,06      | 0,80       | 1,20       | 13,5       | 3,00       | 1,30       | 0,20       | 0,20      | 0,20      | -          |
| Proposta 2  | 0,06      | 0,80       | 2,40       | 13,5       | 3,00       | 1,30       | 0,20       | 0,20      | 0,20      | -          |
| Proposta 3  | 0,06      | 0,80       | 5,40       | 13,5       | 3,00       | 1,30       | 0,20       | 0,20      | 0,20      | -          |
| Proposta 4  | 0,06      | 0,80       | 1,20       | 13,5       | 4,50       | 1,30       | 0,10       | 0,20      | 0,20      | -          |
| Proposta 5  | 0,06      | 0,80       | 1,20       | 13,5       | 4,50       | 1,30       | -          | 0,20      | 0,20      | -          |
| Proposta 6  | 0,06      | 0,80       | 1,20       | 13,5       | 4,50       | 1,30       | 0,20       | -         | 0,20      | -          |
| Proposta 7  | 0,06      | 0,80       | 1,20       | 13,5       | 4,50       | 1,30       | -          | -         | 0,20      | 0,50       |
| Proposta 8  | 0,06      | 0,80       | 2,40       | 13,5       | 3,00       | 1,30       | -          | -         | 0,20      | 0,50       |

#### 4.1.5 SIMULAÇÃO DE CUSTO DAS LIGAS PROPOSTAS

Realizou-se a estimativa de custo para as propostas 1 – 8, considerando a variação em massa das matérias primas para atingir a composição química alvo de cada liga. As demais matérias primas, tais como a fita de aço carbono, minerais para desoxidação / proteção / limpeza do cordão de solda e outras ferroligas permaneceram constantes. Para a simulação do custo das ligas, foram utilizados dados de custo de matérias primas internos da Voestalpine referentes ao período de abril de 2024. Todos os valores serão apresentados relativos ao custo da liga padrão, mostrando apenas a variação de custo do período de abril de 2024. A Tabela 11 apresenta a variação das matérias primas para cada proposta, bem como do custo total. A liga comercial (Tabela 2) foi utilizada como referência para o cálculo da variação porcentual, sendo empregado o símbolo “=” nas situações em que não houve variação da quantidade de matéria prima. A sessão 4.2 abordará em maiores detalhes a formulação das ligas.

Todas as propostas apresentaram redução de custo entre 1 – 5%. Entretanto, conforme abordado anteriormente, espera-se que a melhor relação custo-benefício seja encontrada na

proposta 8, que deverá apresentar formação de martensita similar ao da liga de referência e menor formação de carbonetos  $M_{23}C_6$ , porém com o custo 4,5% menor.

*Tabela 11: Estimativa de custo para as ligas propostas. Os símbolos =, + e - indicam a variação da quantidade relativa da matéria prima em relação à liga comercial de referência*

| Liga                                                                                 | Proposta 1   | Proposta 2   | Proposta 3   | Proposta 4   | Proposta 5   | Proposta 6   | Proposta 7   | Proposta 8   |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Fita aço carbono                                                                     | =            | =            | =            | =            | =            | =            | =            | =            |
| Ferro                                                                                | +31%         | -22%         | -68%         | +2%          | +5%          | +7%          | -14%         | -35%         |
| Níquel                                                                               | -33%         | -33%         | -33%         | =            | =            | =            | =            | -33%         |
| Manganês / Ferro-manganês                                                            | =            | +165%        | +311%        | =            | =            | =            | =            | +167%        |
| Ferro-nióbio                                                                         | =            | =            | =            | -50%         | -100%        | =            | -100%        | -100%        |
| Ferro-vanádio                                                                        | =            | =            | =            | =            | =            | -100%        | -100%        | -100%        |
| Ferro-titânio                                                                        | 0%           | 0%           | 0%           | 0%           | 0%           | 0%           | +            | +            |
| Outras ferro-ligas (ferro-silício, ferro-cromo, ferro-molibdênio e ferro-tungstênio) | =            | =            | =            | =            | =            | =            | =            | =            |
| Minerais                                                                             | =            | =            | =            | =            | =            | =            | =            | =            |
| <b>Variação de custo</b>                                                             | <b>-4,6%</b> | <b>-3,9%</b> | <b>-2,3%</b> | <b>-0,9%</b> | <b>-1,7%</b> | <b>-1,5%</b> | <b>-0,6%</b> | <b>-4,5%</b> |

## 4.2 FABRICAÇÃO DOS ARAMES TUBULARES

Os arames tubulares referentes às ligas padrão e propostas 1 a 8 foram fabricados na Voestalpine Böhler Welding utilizando uma fita de aço carbono de classificação SAE 1006, cuja composição química conforme o certificado do fabricante pode ser consultada na Tabela 12, e uma taxa de enchimento (relação entre o peso do fluxo e o peso do arame) de 42%. Interessante observar que o teor de carbono da fita, principal matéria prima em peso na composição dos arames, é de 0,068%. Isto somado à eventuais contaminações por carbono das matérias primas em pó resultam na composição química de liga depositada de aproximadamente 0,060%, muito acima do teor de carbono usualmente encontrado em aços SMSS (Tabela 1). Conforme discutido anteriormente, não é desejável que a liga apresente elevado teor de carbono. No entanto, a escolha da fita de aço SAE 1006 se dá pela viabilidade econômica e comercial dessa matéria-prima, uma vez que essa fita é comumente utilizada na fabricação de diversos outros arames tubulares. A utilização de uma fita com menor teor de carbono apenas para essa liga teria um impacto negativo tanto no custo quanto na disponibilidade logística desse

consumível. Este é o principal motivo pelo qual a liga comercial para soldagem utiliza a combinação de diversos elementos formadores de carbonetos não usuais em ligas supermartensíticas, como o W, V, Ti e Nb, para auxiliar na estabilidade do elemento cromo em solução. A escolha da fita SAE 1006, e não outra com menor teor de carbono, ocorre devido a combinação de fatores como a disponibilidade dessa matéria prima no mercado, relação custo-benefício e a demanda por este tipo de material.

*Tabela 12: Composição química da fita de aço carbono SAE 1006*

| <b>%C</b> | <b>%Si</b> | <b>%Mn</b> | <b>%P</b> | <b>%S</b> |
|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| 0,068     | 0,012      | 0,22       | 0,015     | 0,008     |

A Tabela 13 apresenta a combinação e quantidades de matérias primas em pó do fluxo interno ao arame tubular para as ligas padrão e propostas 1 a 8. A receita da liga padrão foi utilizada como referência para a formulação das demais propostas, apenas variando as ferroligas de interesse para alcançar as composições químicas desejadas, declaradas na Tabela 10. Para as propostas 7 e 8 que estudam a influência do Ti, foi adicionado 3% em massa de uma nova matéria, o ferro-titânio, contendo aproximadamente 40% Ti. O balanço das fórmulas foi realizado através da matéria prima pó de ferro, que foi adicionado ou removido em função da maior ou menor quantidade dos elementos de liga. Entende-se por “minerais” a combinação de matérias primas não metálicas, como o rutilo, fluoretos e carbonatos, responsáveis por garantir os aspectos de soldabilidade do arame tais como a formação da escória, a estabilidade do arco elétrico, a formação dos gases protetores contra os efeitos nocivos da atmosfera e a limpeza da poça de fusão através da remoção de parte do fósforo, enxofre, oxigênio e nitrogênio.

Tabela 13: Composição do fluxo para a liga padrão e as ligas propostas

| Matéria prima                                                                        | Liga padrão | Proposta 1  | Proposta 2  | Proposta 3  | Proposta 4  | Proposta 5  | Proposta 6  | Proposta 7  | Proposta 8  |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Pó de ferro                                                                          | 11,00%      | 14,40%      | 8,60%       | 3,50%       | 11,30%      | 11,70%      | 11,80%      | 9,50%       | 7,10%       |
| Níquel em pó (99% Ni)                                                                | 10,30%      | 6,90%       | 6,90%       | 6,90%       | 10,30%      | 10,30%      | 10,30%      | 10,30%      | 6,90%       |
| Manganês (99% Mn) / Ferro-manganês (80% Mn)                                          | 3,50%       | 3,50%       | 9,30%       | 14,40%      | 3,50%       | 3,50%       | 3,50%       | 3,50%       | 9,30%       |
| Ferro-nióbio (70% Nb)                                                                | 0,70%       | 0,70%       | 0,70%       | 0,70%       | 0,35%       | -           | 0,70%       | -           | -           |
| Ferro-vanádio (70% V)                                                                | 0,80%       | 0,80%       | 0,80%       | 0,80%       | 0,80%       | 0,80%       | -           | -           | -           |
| Ferro-titânio (40% Ti)                                                               | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | 3,00%       | 3,00%       |
| Outras ferro-ligas (ferro-silício, ferro-cromo, ferro-molibdênio e ferro-tungstênio) | 49,10%      | 49,10%      | 49,10%      | 49,10%      | 49,10%      | 49,10%      | 49,10%      | 49,10%      | 49,10%      |
| Minerais                                                                             | 24,60%      | 24,60%      | 24,60%      | 24,60%      | 24,60%      | 24,60%      | 24,60%      | 24,60%      | 24,60%      |
| <b>Total</b>                                                                         | <b>100%</b> | <b>100%</b> | <b>100%</b> | <b>100%</b> | <b>100%</b> | <b>100%</b> | <b>100%</b> | <b>100%</b> | <b>100%</b> |

Todos os arames foram trefilados até diâmetro final de 2,40 mm, o que corresponde ao diâmetro usualmente utilizado para a aplicação de revestimento em rolos de lingotamento contínuo. Ao total, foram produzidos 50 kg de cada liga. Os arames tubulares foram condicionados em carretéis contendo 25 kg, como mostra a Figura 48. Após a produção, as ligas foram embaladas em sacos plástico com proteção anticorrosiva (VCI) para evitar a oxidação da superfície do arame tubular, como pode ser observado na Figura 49.



*Figura 48: Arames condicionados em carretéis contendo 25 Kg*



*Figura 49: Disposição final dos materiais após a produção*

### 4.3 SOLDAGEM E PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para a execução dos testes propostos neste estudo, foi realizada a simulação de soldagem de revestimento sobre uma chapa de aço AISI 4140 para cada liga fabricada (liga padrão e propostas 1 a 8). As dimensões da chapa são 100 mm de largura, 300 mm de comprimento e espessura de  $\frac{3}{4}$ ". Para o revestimento desta chapa, foi utilizada a seguinte sequência de soldagem: quatro cordões na primeira camada, três cordões na segunda camada e dois cordões na terceira camada. A Figura 50 apresenta o desenho esquemático do corpo de prova. Os parâmetros de soldagem adotados foram os mesmos para todas as ligas e podem ser consultados na Tabela 14.

Após a soldagem, as chapas foram usinadas, removendo 1 mm de material do topo do metal de adição. O metal de base (chapa de aço AISI 4140) também foi retificado com o objetivo de manter o paralelismo entre as duas superfícies (metal de base e topo do cordão de solda). Após a usinagem, foi retirado um corpo de prova de dimensões aproximadas 60 x 100 mm do centro da chapa de aço revestida, que será utilizado para a realização dos ensaios propostos. A Figura 51 apresenta o corpo de prova da Proposta 8 após a usinagem e corte da chapa.

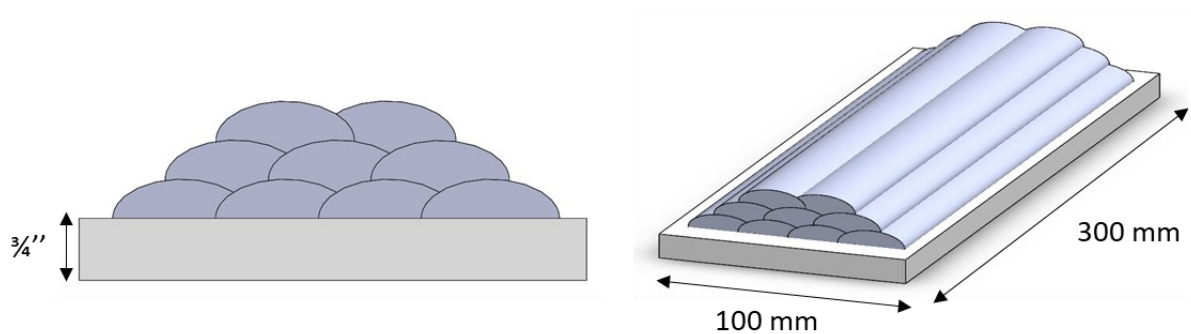


Figura 50: Desenho esquemático do corpo de prova (fonte: autor)

*Tabela 14: Parâmetros de soldagem dos corpos de prova*

| Variável                        | Parâmetro |
|---------------------------------|-----------|
| Tensão                          | 30 V      |
| Velocidade do arame             | 270"/min  |
| Distância do bico ao metal base | 1"        |
| Amplitude do cordão de solda    | 15 mm     |
| Overlap entre cordões           | 4 mm      |
| Tempo de arco aberto por cordão | 1:25      |

*Figura 51: Corpo de prova referente à Proposta 8 após usinagem e corte da chapa de aço revestida com os cordões de solda*

#### 4.4 ANÁLISE MACROGRÁFICA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA

Foi realizada a macrografia da seção transversal do corpo de prova com a finalidade de observar possíveis descontinuidades do metal depositado. Realizou-se ataque químico com reagente Nital 10% após processo de retífica da superfície.

#### 4.5 ANÁLISE QUÍMICA

Foi realizada a análise química dos corpos de prova nas superfícies usinadas pelo método de espectrometria de emissão ótica com o objetivo de caracterizar a composição química do material após o processo de soldagem. Foi utilizado o equipamento SPECTRO do modelo SPECTROMAXx do laboratório de químico da Voestalpine Böhler Welding do Brasil.

#### 4.6 ANÁLISE MICROESTRUTURAL VIA MICROSCOPIA ÓTICA

Foi realizada análise microestrutural por microscopia ótica das amostras nos planos usinados dos corpos de prova, realizando-se observações sem ataque para detecção de defeitos microestruturais como vazios interdendríticos e inclusões decorrentes do processo de soldagem, e observações após ataque eletrolítico com ácido oxálico 10% a 6 Vcc para revelação da microestrutura.

#### 4.7 ANÁLISE DE DUREZA ROCKWELL C (HRC) E VICKERS (HV5)

Foi realizada a medição de dureza HRC na superfície usinada dos planos dos corpos de prova, utilizando uma carga de 150 kgf. As medições foram realizadas em dez pontos, espaçados a cada 10 mm. Foram calculados e registrados a média e o desvio padrão dos resultados obtidos. De maneira similar e nos mesmos corpos de prova, foi realizada a medição de dureza Vickers aplicando uma carga de 5 kgf.

#### 4.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Foi realizada difração de raios-X (DRX) no equipamento Shimadzu modelo XRD-7000 do CDMatM-FEI em todas as nove amostras, com o objetivo de identificar as fases presentes. Foi utilizada radiação de Cu-K $\alpha$ , excitando a fonte de raios-X a 40 kV e 30 mA, com ângulo de varredura de 30 a 120°, a passo de 0,02° e velocidade de varredura de 1°/min.

#### 4.9 FERRITOSCOPIA

Foi realizada ferritoscopia nos planos usinados dos corpos de prova com o objetivo de determinar a fração de fase magnética das amostras, que representa a fração de martensita presente. Utilizou-se o ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, devidamente calibrado com auxílio de padrões. Foram realizadas medições em dez pontos, calculando e registrando a média e o desvio padrão dos resultados obtidos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados das análises realizadas para a liga padrão e as propostas 1 a 8, acompanhados das respectivas discussões.

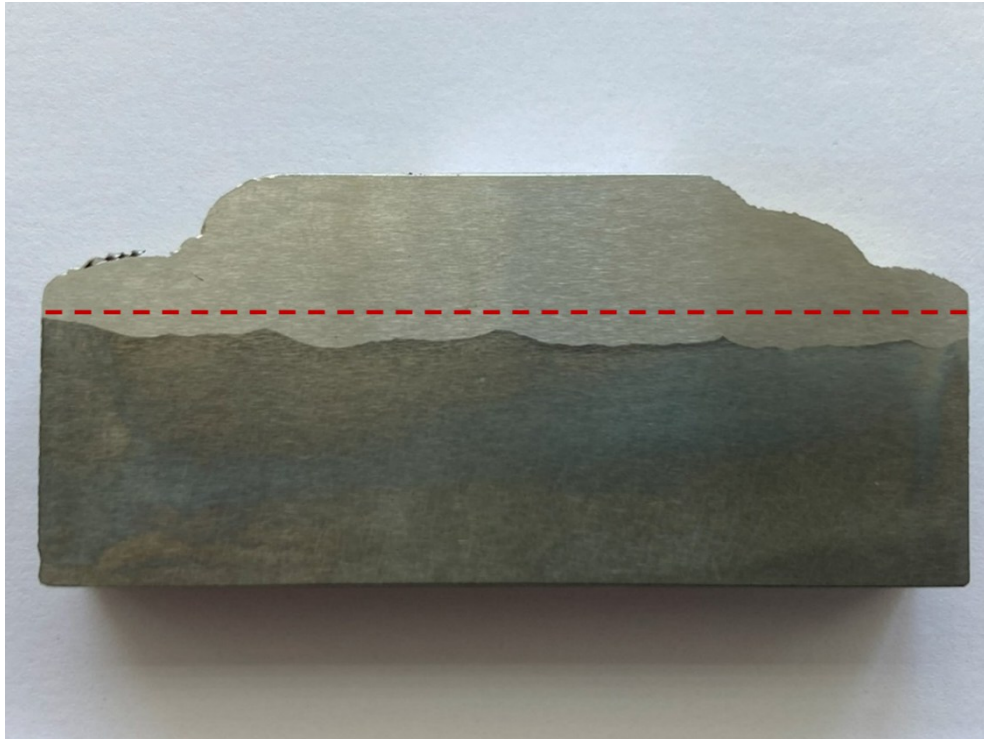
### 5.1 ANÁLISE MACROGRÁFICA DA SEÇÃO TRANSVERSAL

O objetivo de observar a seção transversal do cordão de solda foi verificar se não houve falhas durante o processo de soldagem que pudessem prejudicar as propriedades mecânicas do corpo de prova, como falta de fusão ou excesso de porosidade. Algum nível de descontinuidades é esperado nos processos de soldagem, em especial na soldagem por arco aberto que não utiliza gás de proteção externo para preservar o arco elétrico da atmosfera, podendo ocasionar porosidade. Entretanto, a falta de fusão pode comprometer a medição da dureza e, em casos mais severos, resultar no destacamento do metal depositado, sendo um defeito que poderia comprometer a validade dos resultados.

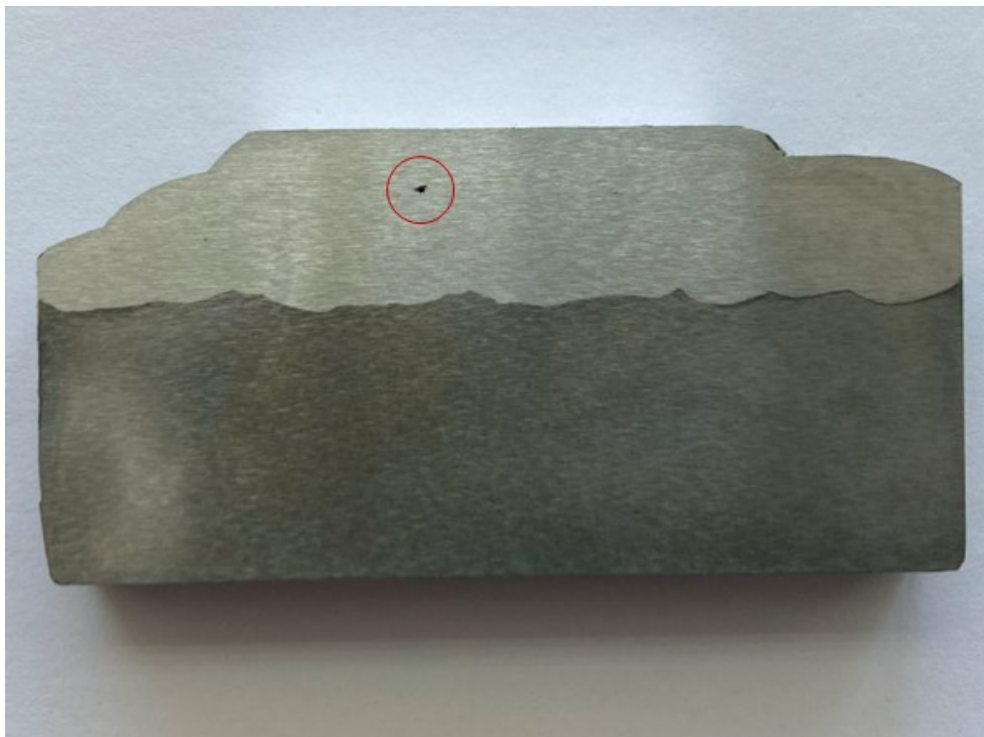
Foi verificado que em todos os corpos de prova houve penetração do cordão de solda no metal de base através da observação da linha de fusão revelada pelo ataque com o reagente Nital 10%. A Figura 52 apresenta a macrografia da proposta 8 e representa o resultado típico encontrado nos demais corpos de prova. Nesta figura, a linha pontilhada vermelha indica a superfície do metal de base antes do processo de soldagem, evidenciando a penetração do cordão de solda. Em alguns corpos de prova foram observados defeitos como porosidade e retenção de escória, porém de forma isolada, não comprometendo a qualidade do metal depositado. A Figura 53 apresenta um exemplo de porosidade encontrado na proposta 3, já a Figura 54 indica a presença de escória retida no primeiro passe da proposta 1.

Conforme mencionado no item 4.3, que descreve a preparação dos corpos de prova, a camada superior do cordão foi usinada antes da preparação da superfície das macrografias, removendo 1 mm de material do topo do metal de adição. Todos os demais resultados dos ensaios que serão discutidos nos próximos itens (análise química, dureza, micrografia e DRX) foram realizados na superfície usinada do cordão de solda, ou seja, abaixo da superfície do cordão após a soldagem. Dessa forma, os resultados encontrados não sofreram influências de possíveis defeitos decorrentes do processo de deposição por soldagem.

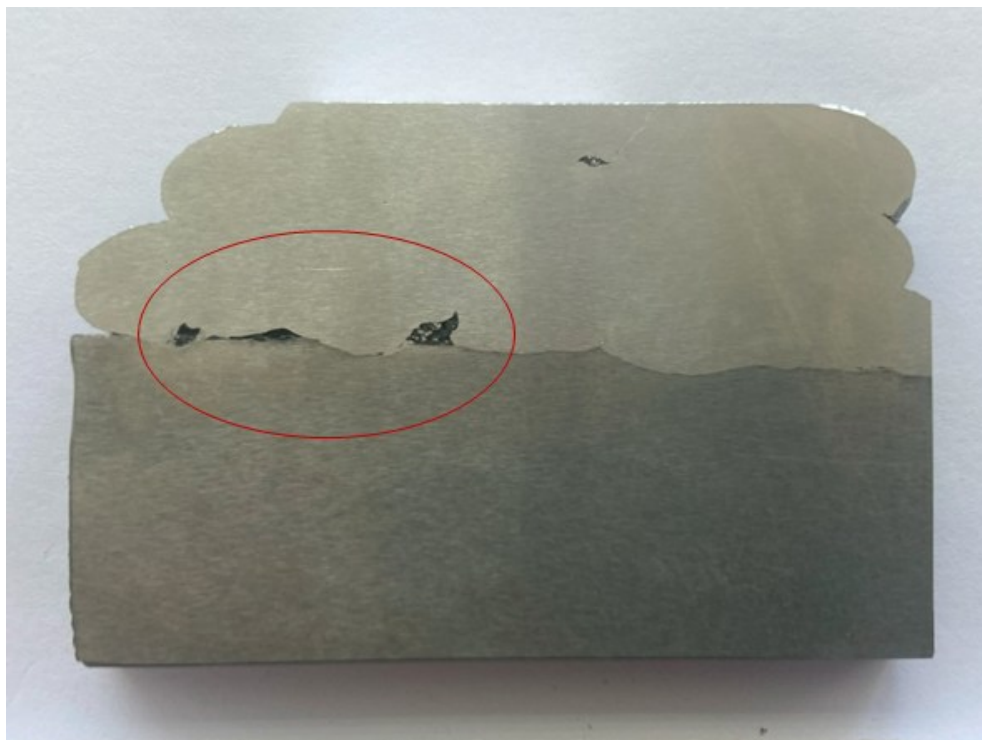
As macrografias de todas as ligas podem ser consultadas no Anexo A.



*Figura 52: Macrografia da seção transversal da proposta 8. A linha vermelha indica a superfície original do metal de base*



*Figura 53: Macrografia da seção transversal da liga proposta 3. O círculo vermelho indica a presença de porosidade*



*Figura 54: Macrografia da seção transversal da proposta 1. A região destacada em vermelho indica a presença de retenção de escória*

## 5.2 ANÁLISE QUÍMICA E DUREZA HRC

A Tabela 15 apresenta os resultados de análise química e da medição de dureza HRC das ligas estudadas. Para facilitar a leitura e torná-la mais concisa, as ligas denominadas Proposta 1, Proposta 2, e assim por diante, passarão a ser identificadas como P1, P2, e assim sucessivamente. Os valores obtidos na análise química foram comparados com os valores teóricos propostos durante o desenvolvimento da metodologia, conforme mostrado na Tabela 10.

Tabela 15: Resultados das análises químicas e média de dureza HRC para a liga padrão e propostas 1 a 8

| Liga   |            | C (%) | Si (%) | Mn (%) | Cr (%) | Ni (%) | Mo (%) | Nb (%) | V (%) | W (%) | Ti (%) | Média (HRC) | Desv. Padrão (HRC) |
|--------|------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|-------------|--------------------|
| Padrão | Teórico    | 0,06  | 0,80   | 1,20   | 13,50  | 4,50   | 1,30   | 0,20   | 0,20  | 0,20  | -      | 41          | 2                  |
|        | Encontrado | 0,05  | 1,06   | 1,35   | 13,87  | 4,81   | 1,26   | 0,25   | 0,27  | 0,22  | 0,06   |             |                    |
| P1     | Teórico    | 0,06  | 0,80   | 1,20   | 13,50  | 3,00   | 1,30   | 0,20   | 0,20  | 0,20  | -      | 39          | 1                  |
|        | Encontrado | 0,06  | 1,07   | 1,33   | 13,52  | 3,21   | 1,24   | 0,25   | 0,27  | 0,20  | 0,09   |             |                    |
| P2     | Teórico    | 0,06  | 0,80   | 2,40   | 13,50  | 3,00   | 1,30   | 0,20   | 0,20  | 0,20  | -      | 41          | 1                  |
|        | Encontrado | 0,06  | 1,08   | 2,60   | 13,65  | 3,04   | 1,20   | 0,25   | 0,27  | 0,19  | 0,09   |             |                    |
| P3     | Teórico    | 0,06  | 0,80   | 5,40   | 13,50  | 3,00   | 1,30   | 0,20   | 0,20  | 0,20  | -      | < 20        | -                  |
|        | Encontrado | 0,06  | 1,08   | 5,83   | 13,16  | 3,36   | 1,14   | 0,24   | 0,27  | 0,19  | 0,09   |             |                    |
| P4     | Teórico    | 0,06  | 0,80   | 1,20   | 13,50  | 4,50   | 1,30   | 0,10   | 0,20  | 0,20  | -      | 41          | 1                  |
|        | Encontrado | 0,06  | 1,03   | 1,34   | 13,29  | 4,56   | 1,20   | 0,14   | 0,26  | 0,23  | 0,08   |             |                    |
| P5     | Teórico    | 0,06  | 0,80   | 1,20   | 13,50  | 4,50   | 1,30   | -      | 0,20  | 0,20  | -      | 40          | 1                  |
|        | Encontrado | 0,06  | 1,04   | 1,32   | 13,16  | 4,72   | 1,19   | 0,03   | 0,26  | 0,18  | 0,09   |             |                    |
| P6     | Teórico    | 0,06  | 0,80   | 1,20   | 13,50  | 4,50   | 1,30   | 0,20   | -     | 0,20  | -      | 41          | 1                  |
|        | Encontrado | 0,06  | 1,02   | 1,34   | 12,07  | 4,58   | 1,21   | 0,24   | 0,03  | 0,19  | 0,08   |             |                    |
| P7     | Teórico    | 0,06  | 0,80   | 1,20   | 13,50  | 4,50   | 1,30   | -      | -     | 0,20  | 0,50   | 41          | 1                  |
|        | Encontrado | 0,06  | 1,08   | 1,32   | 12,84  | 4,40   | 1,14   | 0,02   | 0,03  | 0,21  | 0,42   |             |                    |
| P8     | Teórico    | 0,06  | 0,80   | 2,40   | 13,50  | 3,00   | 1,30   | -      | -     | 0,20  | 0,50   | 40          | 1                  |
|        | Encontrado | 0,06  | 1,09   | 2,63   | 13,27  | 3,08   | 1,10   | 0,02   | 0,03  | 0,20  | 0,44   |             |                    |

A liga padrão apresentou análise química dentro do esperado em relação aos valores propostos, com algumas oscilações para os valores encontrados, em especial os teores de cromo e níquel. Pode-se considerar que estas oscilações estão relacionadas com o próprio processo de produção dos arames tubulares, que pode apresentar variações de homogeneidade do fluxo, variação do fator de enchimento ao longo do processo e variações de composição química das matérias primas, tanto dos pós quanto da fita. Todas essas variáveis podem contribuir para o desvio de composição química em relação aos valores calculados. De maneira análoga, pode-se realizar a mesma análise da acuracidade dos elementos químicos para as amostras P1, P2 e P3, que representam os corpos de prova desenvolvidos para o estudo da variação do Ni e Mn em relação à fração volumétrica de martensita. Importante observar que os teores resultantes de

Ni e Mn foram alcançados com sucesso para estas ligas: o percentual de níquel diminuiu dos 4,5% da liga padrão para aproximadamente 3,0% nas amostras P1, P2 e P3, enquanto os teores de manganês encontrados estão próximos dos valores de 1,2%, 2,4% e 5,4%, respectivamente. Para os demais elementos, não houve variações representativas de composição química entre a liga padrão e as amostras P1 a P3.

A medição dureza HRC para a liga padrão apresentou resultado médio de 41 HRC, significativamente maior que o valor reportado por (Bilmes, et al., 2001) de 35 HRC para uma liga SMSS soldada sem tratamento térmico pós soldagem, de microestrutura composta por martensita, 5% de ferrita  $\delta$  e 8% de austenita, conforme registrado na Tabela 8 deste trabalho. Esta comparação é a primeira indicação de que a liga padrão é composta por martensita em sua maioria, talvez em maior fração volumétrica em relação à liga ER410NiMo estudada por (Bilmes, et al., 2001). Esta suposição será verificada e detalhada após as análises de difração de raios-X e micrografia, tanto para a liga padrão quanto para os demais aços.

As amostras P1 e P2 apresentaram resultado médio de dureza próximo à liga padrão, 39 HRC e 41 HRC respectivamente, indicando que a microestrutura dessas amostras é similar à da liga padrão. Em contraste, a amostra P3 apresentou dureza significativamente menor, com resultado médio inferior a 20 HRC, sugerindo uma microestrutura distinta das demais ligas estudadas, supostamente de menor fração volumétrica da fase martensita. Interessante observar que a possibilidade da amostra P3 apresentar dificuldade para formação de martensita havia sido sugerida pela simulação termodinâmica durante a metodologia, cujos resultados foram resumidos na Tabela 9, onde foi observado que o potencial termodinâmico de transformação CFC  $\rightarrow$  CCC à 400°C era significativamente menor em relação às demais ligas. Este ponto também será explorado em maiores detalhes após as demais análises conduzidas neste trabalho.

Já para as amostras P4, P5 e P6, que foram fabricadas com o objetivo de estudar o efeito da variação do Nb e V na formação de carbonetos, o resultado da análise química revelou que o objetivo foi alcançado para estes microligantes: o teor de nióbio foi reduzido com sucesso de 0,2% para 0,1% em relação à liga padrão para a liga P4, enquanto a amostra P5 não apresentou nióbio e a amostra P6 não apresentou vanádio, mas mantiveram os respectivos teores de V e Nb próximos ao da liga padrão. Entretanto, ao comparar a análise química do metal depositado com os valores teóricos, verifica-se que o teor de cromo da amostra P6, de 12,07%, apresentou desvio significativo em relação ao valor proposto de 13,50%. Não é possível afirmar qual seria o motivo deste desvio, como por exemplo se houve alguma inconsistência durante o processo de produção desta amostra ou se esta variação está relacionada com a remoção do elemento vanádio da composição. Entretanto, como será descrito nos próximos capítulos, esse menor teor

de cromo na amostra P6 não pareceu comprometer a comparação entre os resultados desta e das amostras P4 e P5. Em relação à dureza dessas amostras, todas apresentaram valores próximos entre si e a liga padrão, indicando que a fase martensita foi formada com sucesso nessas ligas.

A análise anterior também pode ser aplicada às amostras P7 e P8, cuja composição química obtida está próxima ao teórico estabelecido, em especial para os teores elementos Ti e Mn, além da dureza também estar próxima à encontrada para a liga padrão.

### 5.3 ANÁLISE DE DUREZA HV 5

A Tabela 16 apresenta os resultados da medição de dureza HV com carga de 5 kgf das ligas estudadas, comparando com os valores de dureza HRC apresentados anteriormente. Como é possível observar, as medições em HV apresentam maior desvio entre as medições quando comparado com as medições HRC, pois a medição é realizada em uma área de tamanho menor comparado ao penetrador da medição HRC, possibilitando detectar menores diferenças entre as regiões do metal depositado. Entretanto, ao considerar os desvios padrão entre as amostras, não é possível observar diferenças de dureza significativa entre a liga padrão e as ligas propostas, com exceção da amostra P3 que também apresentou dureza relativamente inferior aos demais corpos de prova, pelos motivos abordados no item anterior. Nesta mesma tabela é possível verificar os valores de dureza HV encontrados na literatura para ligas SMSS depositadas por soldagem, na condição como soldado. Observa-se que os valores encontrados para as ligas desenvolvidas neste trabalho são significativamente superiores aos resultados reportados nos artigos citados, indicando que está se formando a fase martensita nas ligas desenvolvidas (excetuando-se a amostra P3). Uma hipótese para os valores serem maiores do que os encontrados na literatura seria a maior fração volumétrica da fase martensita resultante nas amostras desenvolvidas, seja pela composição química da liga ou como resultado do processo de soldagem escolhido. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de que o método de medição esteja influenciando a leitura dos resultados, uma vez que este trabalho optou por utilizar uma carga de 5 kgf para a medição da dureza HV, enquanto os estudos encontrados empregaram cargas entre 0,5 e 2 kgf.

Tabela 16: Resultados e comparação das análises de dureza HRC e HV para a liga padrão e propostas 1 a 8

| Liga                                        | Dureza Rockwell C |           | Dureza Vickers         |                 |
|---------------------------------------------|-------------------|-----------|------------------------|-----------------|
|                                             | Média             | Desv.Pad. | Média                  | Desv.Pad.       |
| Padrão                                      | 41 HRC            | 2 HRC     | 468,1 HV (5 kgf)       | 16,0 HV (5 kgf) |
| P1                                          | 39 HRC            | 0 HRC     | 459,5 HV (5 kgf)       | 17,1 HV (5 kgf) |
| P2                                          | 41 HRC            | 1 HRC     | 469,1 HV (5 kgf)       | 18,7 HV (5 kgf) |
| P3                                          | < 20 HRC          | -         | 274,1 HV (5 kgf)       | 22,4 HV (5 kgf) |
| P4                                          | 41 HRC            | 1 HRC     | 467,0 HV (5 kgf)       | 20,0 HV (5 kgf) |
| P5                                          | 40 HRC            | 1 HRC     | 438,6 HV (5 kgf)       | 14,4 HV (5 kgf) |
| P6                                          | 41 HRC            | 1 HRC     | 453,6 HV (5 kgf)       | 14,3 HV (5 kgf) |
| P7                                          | 41 HRC            | 1 HRC     | 428,4 HV (5 kgf)       | 17,3 HV (5 kgf) |
| P8                                          | 40 HRC            | 1 HRC     | 428,7 HV (5 kgf)       | 14,7 HV (5 kgf) |
| (Zappa, et al., 2012) Ar-5%He               | -                 | -         | 324 HV (1 kgf)         | -               |
| (Zappa, et al., 2012) Ar-18%CO <sub>2</sub> | -                 | -         | 348 HV (1 kgf)         | -               |
| (Neubert, et al., 2024)                     | -                 | -         | 290 HV (2 kgf)         | -               |
| (Della Rovere, et al., 2023)                | -                 | -         | 330 – 350 HV (0,5 kgf) | -               |

## 5.4 FERRITOSCOPIA

De acordo com as simulações computacionais realizadas no Thermo-Calc<sup>®</sup> e a revisão da literatura sobre os aços SMSS, a sequência de solidificação desta liga pode resultar nas fases magnéticas ferrita e martensita. Logo, o ensaio de ferritoscopia irá indicar o percentual destas duas fases presentes nas amostras, cujo resultado pode ser observado na Figura 55. Neste gráfico também é possível visualizar o desvio padrão da medição de cada amostra, representado pela barra preta em cada coluna.

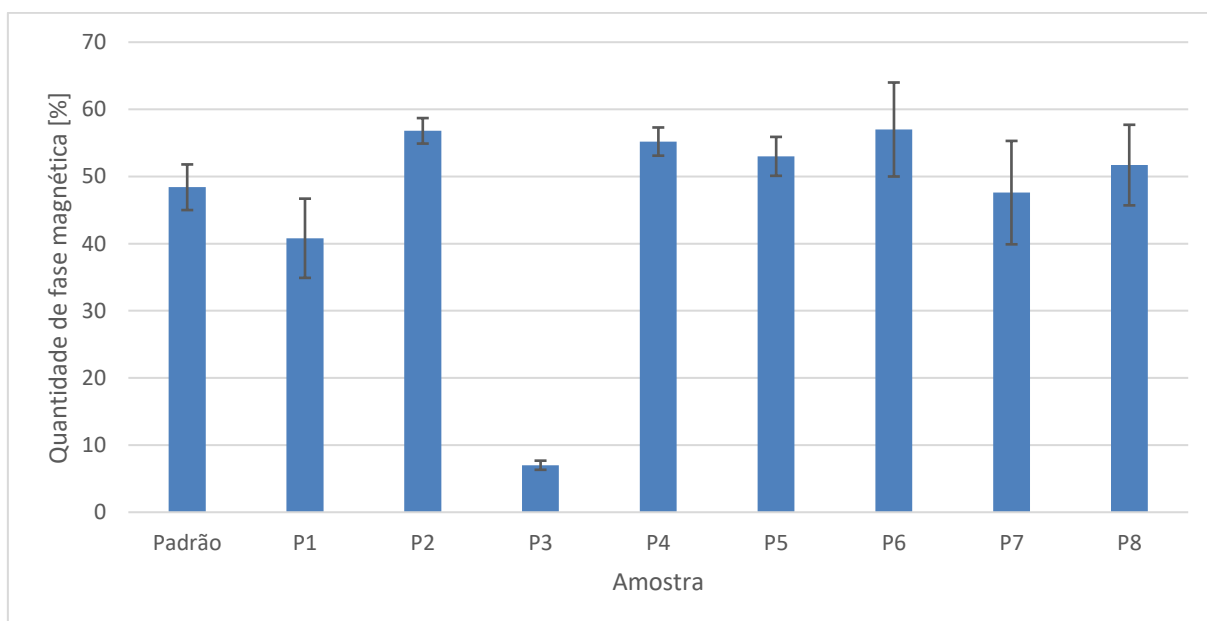


Figura 55: Percentual de fase magnética pelo ensaio de ferritoscopia. As barras em preto representam o desvio padrão

As amostras P1, P2 e P3 foram desenvolvidas com a finalidade de estudar o efeito da estabilidade do campo austenítico na formação da martensita durante a solidificação, conforme foi discutido no item 4.4.1 e apresentado na Figura 36.

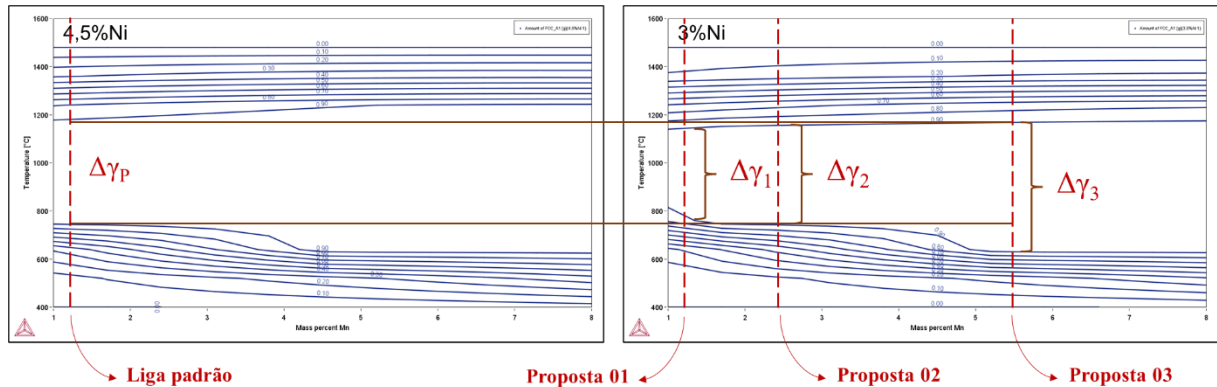


Figura 36: Comparação do intervalo de estabilidade da austenita entre a liga padrão e as propostas 1, 2 e 3

É possível realizar algumas correlações entre os dados termodinâmicos e os resultados encontrados. A amostra P1, cujo  $\Delta\gamma_1 < \Delta\gamma_P$ , apresentou quantidade de fase magnética média inferior à liga padrão, porém similares se considerarmos o intervalo de erro de ambas as medidas, indicando que a conversão de austenita para ferrita ou martensita da amostra P1 foi ligeiramente inferior à liga padrão, confirmando às expectativas para esta liga, e uma maior fração de austenita retida, paramagnética e não detectada no ferritoscópio.

Já para a amostra P2 foi previsto que  $\Delta\gamma_2$  seria aproximadamente igual ao  $\Delta\gamma_P$ , porém a quantidade de fase magnética encontrada foi superior à liga padrão, mesmo considerando o intervalo de erro. Isso permite concluir que, neste caso, a conversão de austenita para ferrita/martensita foi mais eficiente do que previsto pela hipótese inicial.

Entretanto, a liga P3 apresentou percentual muito baixo de fase magnética em relação a liga padrão mesmo com  $\Delta\gamma_3 > \Delta\gamma_P$ , confirmando a hipótese apresentada durante a discussão sobre o menor potencial termodinâmico de transformação da liga P3, apresentado no item 4.4.1 e resumido na Tabela 16. É possível ainda relacionar o aumento do percentual de fase magnética com o aumento da dureza HV para a liga padrão e propostas 1 – 3, conforme apresentado na Tabela 18.

Tabela 17: valores de  $\Delta G$  ( $G_{FCC} - G_{BCC}$ ) à 400°C para as ligas padrão e propostas 1 - 3

| Liga                     | Padrão | P1     | P2     | P3     |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\Delta G_{400^\circ C}$ | -420 J | -426 J | -412 J | -320 J |

*Tabela 18: Relação entre quantidade de fase magnética e dureza HV para a liga padrão e propostas 1 - 3. Os resultados estão organizados em ordem crescente de percentual de fase magnética*

| <b>Liga</b> | <b>Quantidade de fase magnética</b> | <b>Dureza Vickers</b> |
|-------------|-------------------------------------|-----------------------|
| P3          | $7,0 \pm 0,7\%$                     | 274,1 HV (5 kgf)      |
| P1          | $40,8 \pm 5,9\%$                    | 459,5 HV (5 kgf)      |
| Padrão      | $48,4 \pm 3,4\%$                    | 468,1 HV (5 kgf)      |
| P2          | $56,8 \pm 1,9\%$                    | 469,1 HV (5 kgf)      |

Para as ligas P4 – P8, os valores de fase magnética são similares quando considerada a variação do intervalo de erro. A análise de variância ANOVA foi realizada para comparar as médias das quantidades de fase magnética entre as amostras P4 – P8, cujo resultado está detalhado na Tabela 19. Este resultado indicou que não há diferença estatisticamente significativa entre as amostras ( $F = 2,46$ ;  $P = 0,059$ ), considerando um nível de significância de 5%. No entanto, o valor de P próximo do limite de 0,05 sugere que as diferenças observadas nas médias estão no limite da significância estatística. Assim, não é possível afirmar que a variação da composição química resultou em alterações significativas da relação de fases formadas para as amostras P4 – P8.

Conforme abordado em 5.3, a comparação dos valores de dureza com os dados da literatura indica que está se formando a fase martensita nas ligas desenvolvidas, com exceção da amostra P3. Assim, é razoável supor que parte considerável do percentual de fase magnética encontrado está associado à fase martensita. Esta hipótese será revisitada durante as discussões sobre os resultados das micrografias.

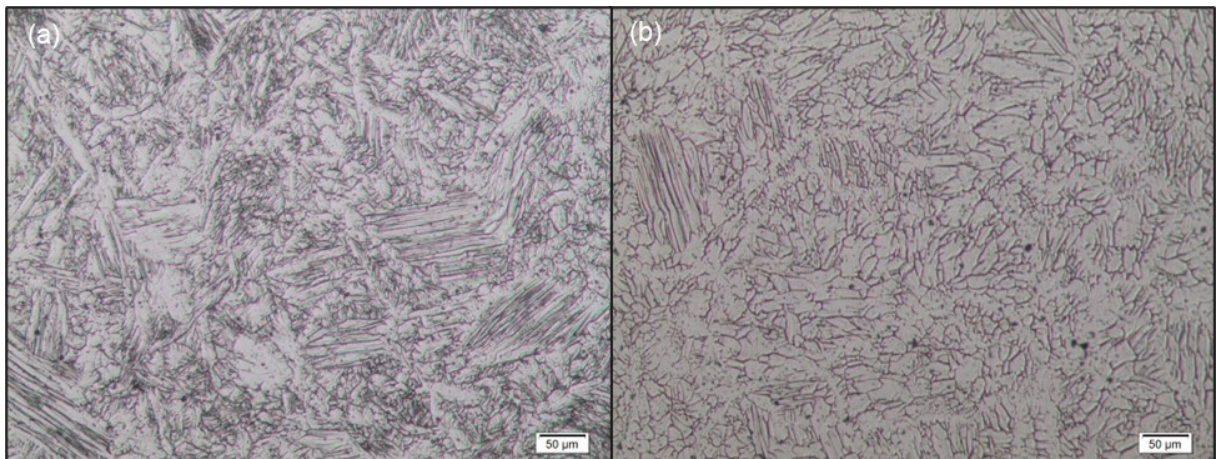
*Tabela 19: Resultado da análise ANOVA para as médias da quantidade de fases magnéticas das amostras P4 - P8*

| <b>Fonte da variação</b> | <b>SQ</b> | <b>gl</b> | <b>MQ</b> | <b>F</b> | <b>valor-P</b> | <b>F crítico</b> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Entre grupos             | 343,88    | 4,00      | 85,97     | 2,46     | 0,059          | 2,58             |
| Dentro dos grupos        | 1571,50   | 45,00     | 34,92     |          |                |                  |
| Total                    | 1915,38   | 49,00     |           |          |                |                  |

## 5.5 ANÁLISE MICROESTRUTURAL VIA MICROSCOPIA ÓTICA

A Figura 56 (a) apresenta a micrografia ótica da liga padrão após ataque eletrolítico, onde é possível observar a morfologia acicular típica da martensita, distribuída de forma predominante ao longo da região analisada. Essa evidência, associada aos resultados de ferritoscopia e dureza, corrobora a caracterização da estrutura martensítica da liga padrão e está em conformidade com o previsto na literatura, conforme discutido na revisão bibliográfica. A mesma análise pode ser realizada para as amostras P1 e P2, que apresentaram micrografias, dureza e percentuais de fase magnética similares à liga padrão.

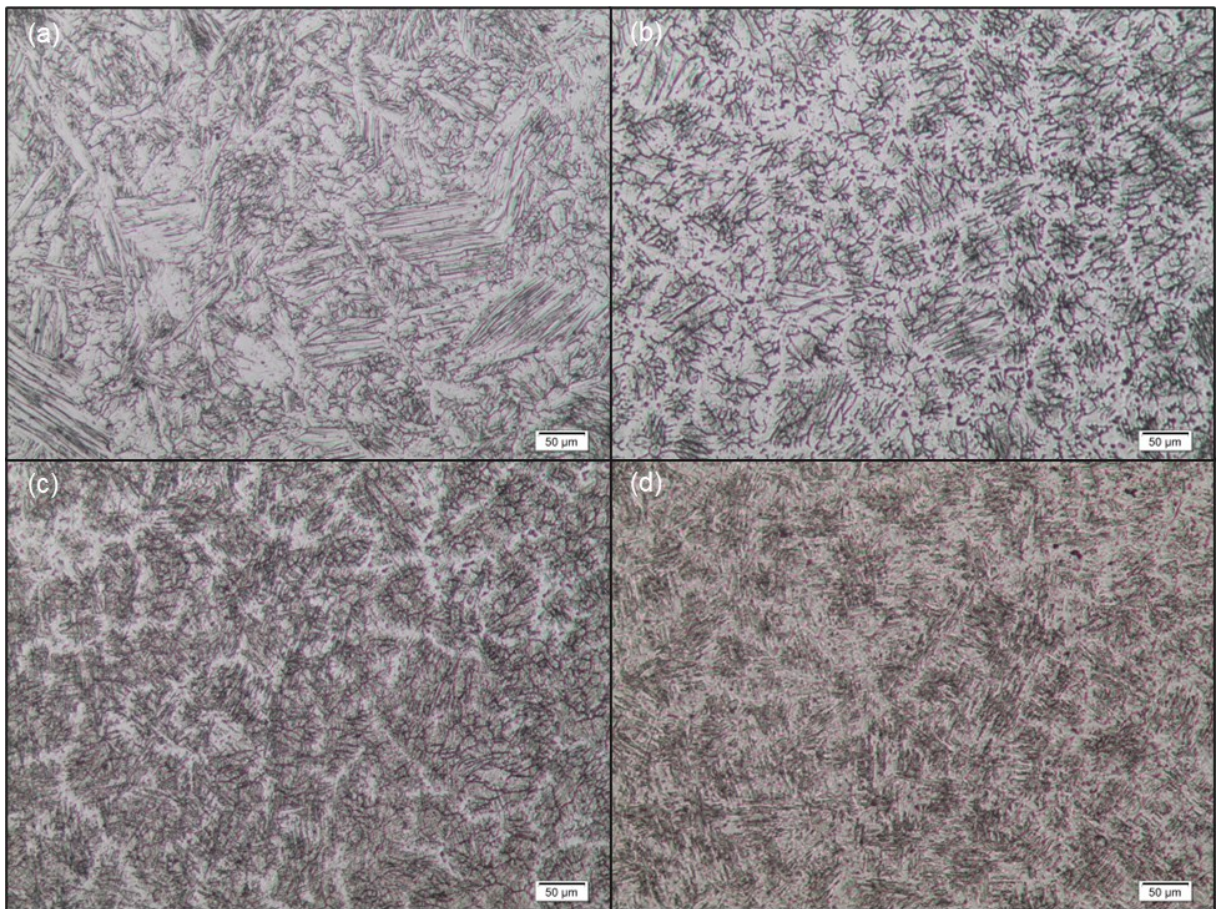
A micrografia da liga P3 difere das amostras anteriores por apresentar uma estrutura predominantemente poligonal típica de material bruto de fusão, conforme ilustrado na Figura 56 (b), com apenas algumas regiões localizadas exibindo morfologia acicular. Essa observação reforça a hipótese de um menor potencial para a transformação martensítica discutida no item 4.4.1, sugerindo que a estrutura bruta de fusão observada corresponda à fase austenítica ou, possivelmente, à ferrítica. Entretanto, a quantidade de fases magnéticas detectada pelo ferritoscópio, apenas 7%, indica a predominância da fase austenítica. Essa hipótese será retomada na análise de difração de raios X, a qual fornecerá informações complementares sobre a microestrutura da liga.



*Figura 56: Micrografia ótica após ataque eletrolítico de ligas contendo diferentes quantidades de Mn e Ni. Liga padrão (a), de morfologia predominante acicular e liga P3 (b), de morfologia predominante poligonal*

Em relação às ligas P4 – P6, desenvolvidas com o objetivo de estudar o efeito da variação dos elementos Nb e V, observaram-se microestruturas com características distintas da liga padrão, apresentando aspecto heterogêneo, com a presença de uma região de coloração branca ao redor das áreas martensíticas, como mostra a Figura 57.

As amostras P5 e P6 foram produzidas removendo o Nb e V, respectivamente, da composição química da liga, com o objetivo de avaliar eficácia desses elementos como formadores de carbonetos. Logo, é provável que a ausência de ao menos um desses elementos foi suficiente para manter parte do C em solução sólida, que foi segregado para os contornos dendríticos da austenita durante a solidificação e resultou na região branca observada na micrografia após o ataque eletrolítico.



*Figura 57: Micrografia ótica após ataque eletrolítico de ligas contendo diferentes quantidades de Nb e V. Liga padrão (a), de aspecto homogêneo e ligas P4 (b), P5 (c) e P6 (d), onde é possível observar os contornos dendríticos*

Já a liga P4 foi produzida com redução de 0,1% na quantidade de Nb em relação à liga padrão, com o objetivo de avaliar a concentração ideal de Nb para a formação de carbonetos, conforme indicado pelos resultados da simulação computacional apresentados na Figura 43. No entanto, a micrografia também revelou regiões dendríticas, sugerindo que a redução do Nb para 0,1% não favoreceu a formação dos carbonetos NbC (fase FCC\_A1#2), contrariando as expectativas baseadas na simulação.

Uma possível explicação para o resultado observado na liga P4 é considerar a relação estequiométrica entre Nb e V necessária para consumir todo o carbono presente na solução sólida. Considerando que seja formado apenas carbonetos do tipo MC, pode-se calcular a quantidade potencial de carbono que pode ser removido pela precipitação desses carbonetos. A equação (4) apresenta a relação estequiométrica de carbono para a formação de carbonetos do tipo MC.

$$\text{massa de C} = \left( \frac{M_C}{M_M} \right) \times \%M \quad (4)$$

Onde  $M_C$  = massa molar do carbono,  $M_M$  = massa molar do metal e M = metal do carboneto. Considerando  $M_C = 12$  g/mol,  $M_{Nb} = 92,9$ ,  $M_V = 50,9$  g/mol, a concentração teórica de Nb e Vanádio da liga P4,  $\%Nb = 0,1\%$  e  $\%V = 0,2\%$ , pode-se calcular a quantidade estequiométrica de carbono nos carbonetos NbC e VC, conforme mostram as equações (5) e (6):

$$\text{massa de C} = \left( \frac{M_C}{M_{Nb}} \right) \times \%Nb = \left( \frac{12}{92,9} \right) \times 0,1 = 0,012\% \quad (5)$$

$$\text{massa de C} = \left( \frac{M_C}{M_V} \right) \times \%V = \left( \frac{12}{50,9} \right) \times 0,2 = 0,046\% \quad (6)$$

A relação estequiométrica indica que, para a adição de 0,1% de Nb e 0,2% de V, são consumidos 0,058% de C da liga, ligeiramente inferior ao teor de 0,06% de C observado na amostra P4. Portanto, essa liga não apresenta a quantidade mínima estequiométrica de Nb e V necessária para remover todo o carbono da solução sólida, considerando que a reação de formação dos carbonetos seja totalmente eficiente. Assim, qualquer pequena variação do Nb em relação à liga padrão é suficiente para que ocorra a segregação observada na microestrutura. Esse fator pode explicar o comportamento semelhante observado nas amostras P5 e P6.

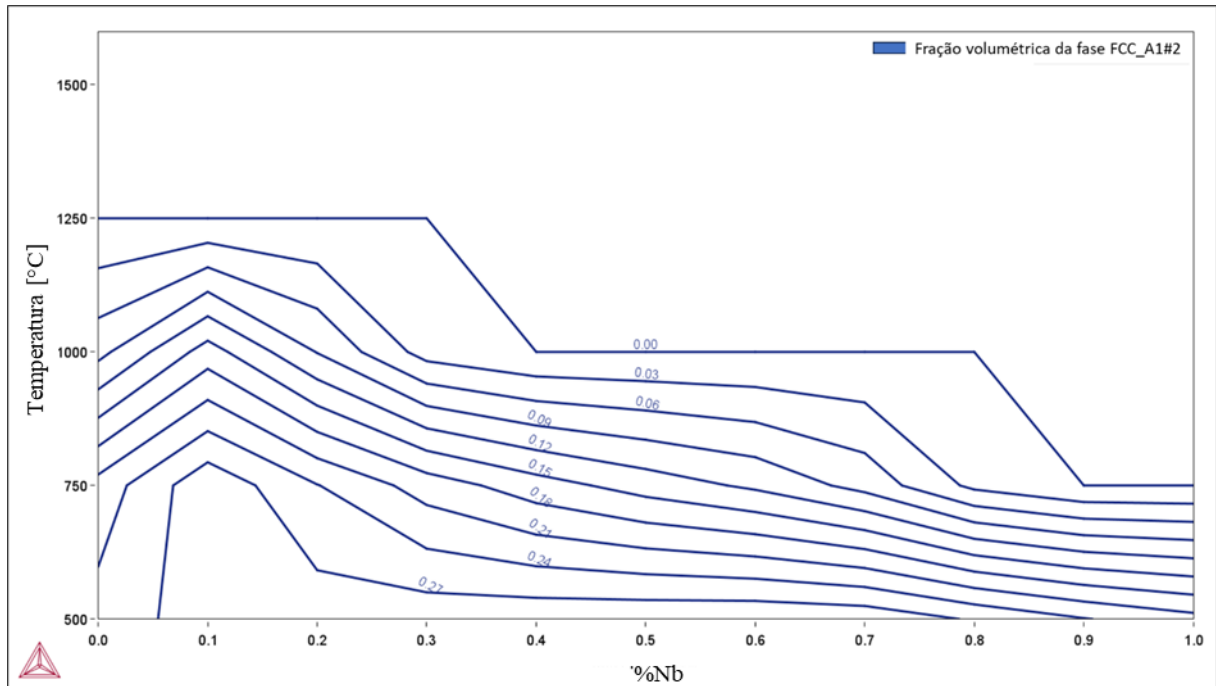


Figura 43: Variação da fração volumétrica da fase FCC\_A1#2 em função do %Nb, para uma liga contendo 0,2%V

Interessante notar que a substituição do Nb e V pelo Ti nas amostras P7 e P8 elimina o efeito da segregação observado anteriormente. A Figura 58 (a) e (b) apresentam a micrografia das ligas padrão e P8, respectivamente, revelando que a amostra P8 apresenta microestrutura mais homogênea, similar à observada na liga padrão, indicando que a adição de 0,5% Ti foi suficiente para remover parte considerável do carbono da solução sólida, suficiente para evitar a segregação do C para os contornos dendríticos da austenita durante a solidificação. O mesmo comportamento foi observado na microestrutura da amostra P7.

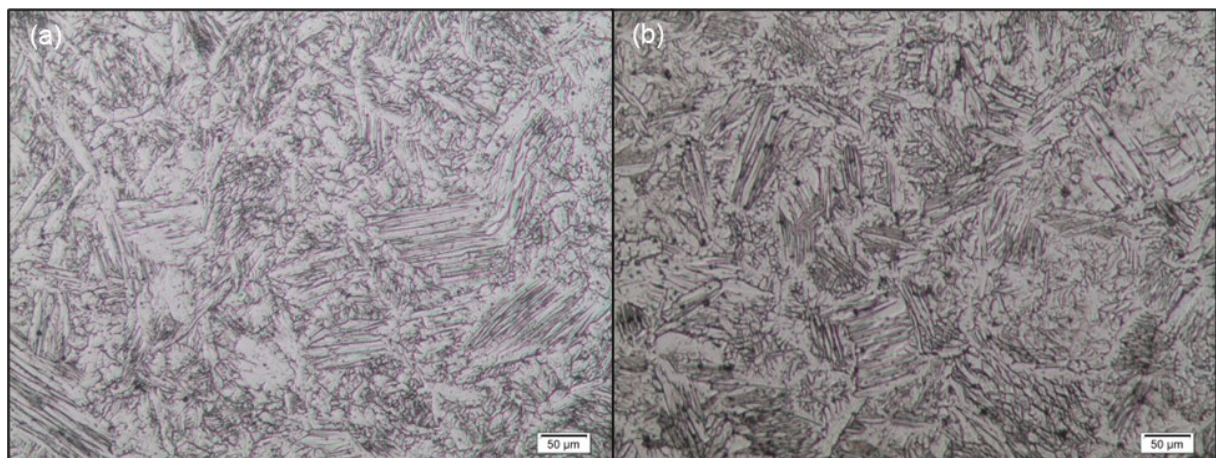


Figura 58: Micrografia ótica após ataque eletrolítico de ligas contendo diferentes quantidades de Nb, V e Ti. Liga padrão (a), contendo Nb e V e liga P8 (b), contendo apenas Ti

Este resultado confirma a análise da simulação termodinâmica para a adição de Ti e remoção do Nb e V, através da isopleta apresentada na Figura 45, onde é possível observar que a adição de 0,5% de Ti é suficiente para eliminar o campo  $M_{23}C_6$  e estabilizar a formação do carboneto TiC.

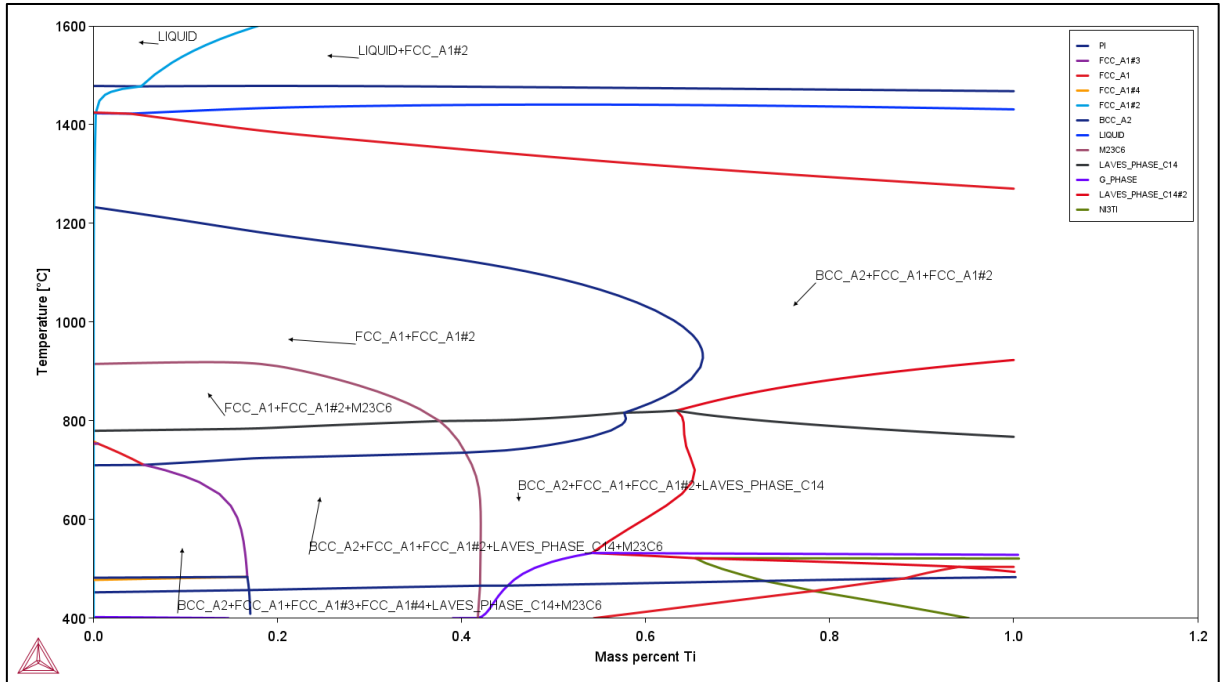


Figura 46: Isopleta em função da %Ti para a liga SMSS comercial modificada, com 0%Nb e 0%V

A análise estequiométrica também confirma que a adição de 0,5% de Ti tem o potencial de remover maior quantidade de carbono do que o presente na composição das ligas, de 0,06%. A Equação 1 mostra que 0,5% Ti possui o potencial estequiométrico de remover até 0,125% de C da solução sólida, bem acima da quantidade de carbono encontrada nas ligas P7 e P8.

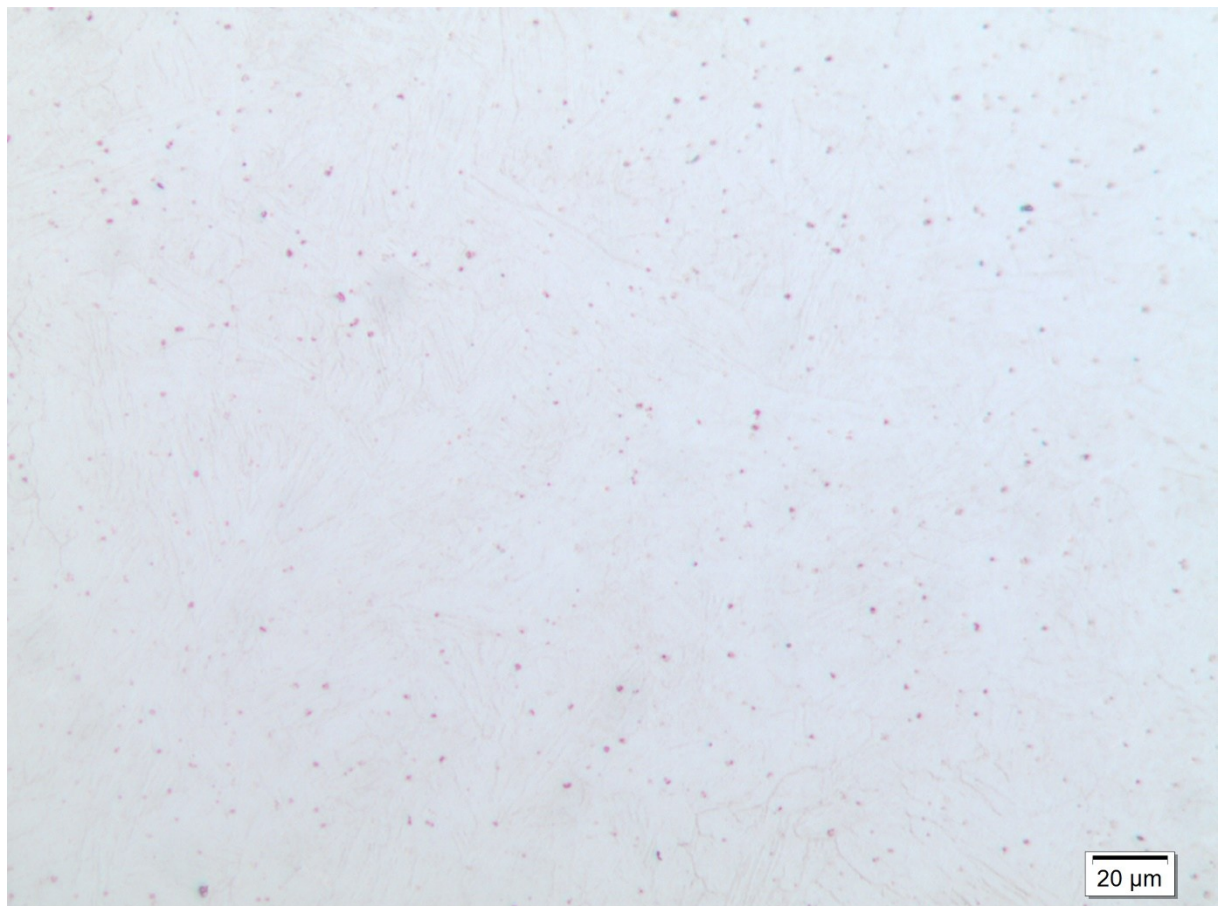
Equação 1: Relação estequiométrica de C para carbonetos do tipo TiC

$$\text{massa de C} = \left( \frac{M_C}{M_{Ti}} \right) \times \%Ti = \left( \frac{12}{47,9} \right) \times 0,5 = 0,125\%$$

Entretanto, é possível observar uma diferença entre as micrografias da liga padrão e da amostra P8 na Figura 58: um aumento na quantidade de pontos escuros dispersos pela microestrutura. Embora não seja possível determinar com precisão a natureza desses pontos a partir dos ensaios realizados neste trabalho, é razoável conjecturar que se tratem de microinclusões de escória resultantes do processo de deposição por soldagem, comum nesse

tipo de procedimento. A liga P8 apresenta uma concentração de Mn significativamente superior à da liga padrão, aproximadamente o dobro. Espera-se que o maior teor de Mn aumente a viscosidade da escória, dificultando seu escoamento e, conseqüentemente, favorecendo a formação de microinclusões. Outra hipótese é que estes pontos sejam microporosidades decorrente de vazios durante a solidificação. Importante destacar que os parâmetros de soldagem foram definidos com base na melhor soldabilidade da liga padrão, sendo os mesmos para todos os corpos de prova, o que significa que podem não ter sido os mais adequados para as demais ligas. Assim, ajustes nos parâmetros de soldagem poderiam melhorar o desempenho da deposição da liga P8, favorecendo a fluidez, remoção da escória e melhor soldabilidade.

Além das análises por microscopia ótica com ataque eletroquímico, os corpos de provas foram examinados sem qualquer tipo de ataque. A Figura 59, referente à liga P2, mostra um resultado típico dessa análise para as amostras estudadas, onde é possível identificar descontinuidades superficiais que podem estar associadas a vazios de solidificação ou microinclusões de escória, conforme citado anteriormente.



*Figura 59: Micrografia ótica do topo do metal depositado para a amostra P2*

No entanto, a observação microscópica sem ataque para as amostras produzidas sem Nb e V mas com adição de Ti (P7 e P8) revelaram a presença de precipitados dispersos na matriz de formato cúbico, semelhante à fase encontrada por (Basso, et al., 2021) e (Penedo, 2023) para ligas de aço inoxidável estabilizadas com Ti. A Figura 60 apresenta a comparação entre o resultado encontrado por (Basso, et al., 2021) e a amostra P8, sugerindo que os precipitados encontrados correspondem ao TiC.

Todas as demais micrografias produzidas e analisadas nesta dissertação podem ser consultadas no Anexo B.

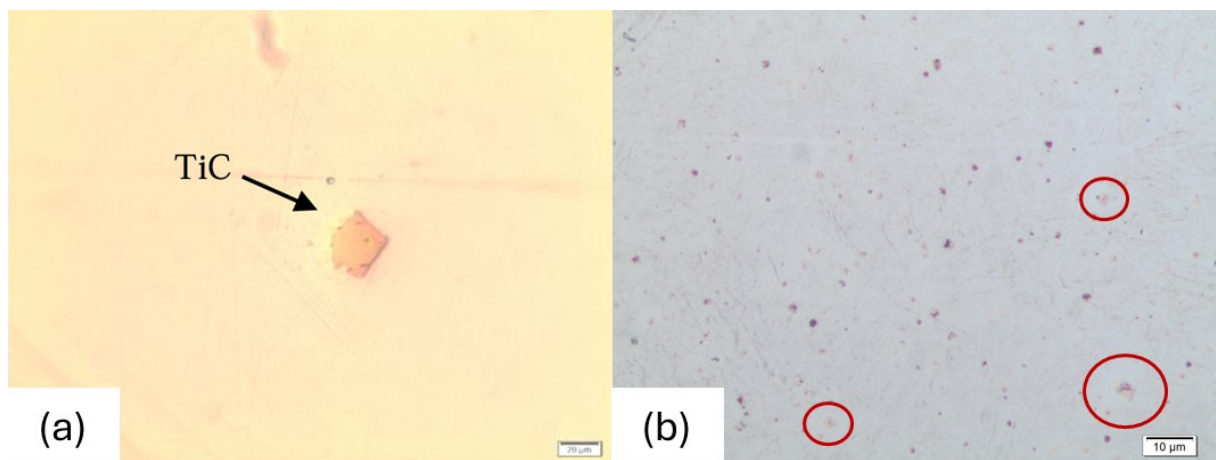


Figura 60: Microscopia ótica sem ataque, indicando a presença de TiC em aço inoxidável caracterizado por (a) (Basso, et al., 2021) e (b) encontrado para a amostra P8 (destaque em vermelho)

## 5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise de difração de raios-X revelou a presença de apenas duas fases, ferrita e austenita, em todas as amostras ensaiadas. Os picos de difração foram caracterizados com base nas cartas ICDD 00-054-0331 e 00-033-0397 referentes às fases ferrita e austenita, respectivamente. A Figura 61 apresenta o resultado da análise DRX da liga P8, na qual é possível visualizar os três principais picos de difração relativos à ferrita e os três referentes à austenita, localizados entre os ângulos de 30° a 90°.

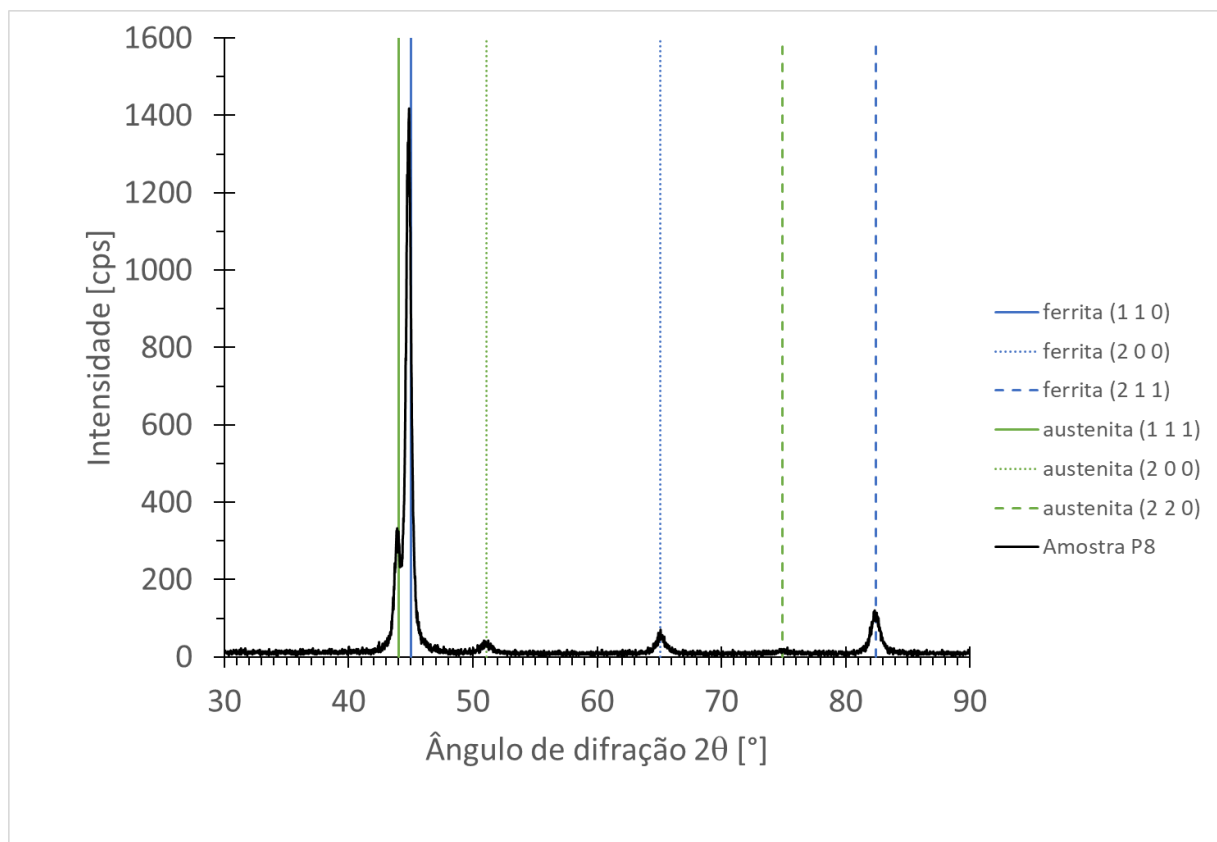


Figura 61: Difratograma da amostra P8

Para interpretar este resultado, é necessário relembrar que tanto a ferrita quanto a martensita possuem estruturas cristalinas cúbicas de fase centrada (CCC). Em uma estrutura martensítica convencional, com elevado teor de carbono, é esperado que a presença do carbono cause uma distorção significativa nos parâmetros de rede em relação à ferrita, resultando no deslocamento dos picos de difração de raios-X. No entanto, como o teor de carbono nas amostras ensaiadas é relativamente baixo, e consumido total ou parcialmente para a formação de carbonetos do tipo MC, como discutido anteriormente, a martensita que seria formada

apresentaria uma distorção muito pequena nos parâmetros de rede. Dessa forma, os deslocamentos dos picos no difratograma tendem a ser bastante sutis ou até mesmo imperceptíveis, dificultando a diferenciação entre ferrita e martensita por DRX convencional.

Por outro lado, os resultados de dureza Vickers (HV) e as micrografias indicam a predominância da fase martensítica na amostra P8. Dessa forma, os picos de difração identificados como ferrita na Figura 61 podem, na realidade, corresponder tanto à ferrita quanto à martensita, uma vez que ambas apresentam estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Ainda assim, considerando os dados de dureza e morfologia, é razoável assumir a predominância da fase martensítica na microestrutura, conforme discutido anteriormente.

Além da identificação da ferrita/martensita, a Figura 61 também sugere a presença da austenita, o que é esperado para as ligas SMSS. Durante a revisão da literatura, em particular no item 3.2.3, observou-se que a austenita pode estar localizada entre as agulhas de martensita, o que dificulta sua caracterização apenas por microscopia ótica. No entanto, os resultados da análise por difração de raios X indicam de forma clara a presença da fase austenítica nesta amostra.

A diferença de intensidade entre os picos primários associados à ferrita/martensita e à austenita reforça a hipótese da predominância da estrutura martensítica na microestrutura, conforme abordado anteriormente.

Outras fases que poderiam estar presentes, como carbeto, nitreto ou até mesmo Laves, não foram identificadas por DRX. Contudo, isso não implica necessariamente sua ausência, já que essas fases podem estar presentes em quantidades inferiores ao limite de detecção deste método.

A Figura 62 apresenta a comparação entre o resultado de difração de raios-X da amostra P8 e os aços SMSS estudados por (Bilmes, et al., 2001) e (Perez de Oliveira, et al., 2017). Observa-se que, no intervalo de 30° a 90°, os mesmos picos de difração foram identificados nas três ligas, reforçando as discussões apresentadas sobre a caracterização das fases martensítica e austenítica.

Difratogramas semelhantes foram obtidos para a liga padrão, e para as amostras P1, P2 e P4 – P7. Já a liga P3 apresentou uma inversão na intensidade dos picos primários associados à ferrita/martensita e à austenita, com o pico austenítico exibindo maior intensidade, conforme pode ser observado na Figura 63. Este resultado confirma os achados das análises de dureza, ferritoscopia e micrografia para essa amostra, que indicam a predominância da fase austenítica na microestrutura. Todos os difratogramas analisados podem ser consultados no Anexo C.

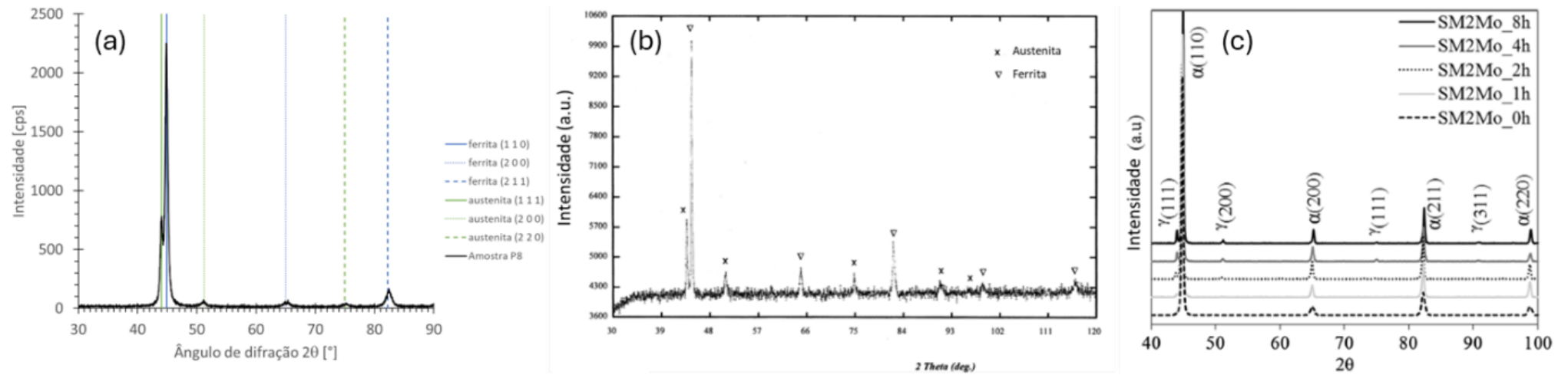


Figura 62: Comparação entre os difratogramas da (a) amostra P8, Difratograma da amostra P3 e aços SMSS estudados por (b) (Bilmes, et al., 2001) e (c) (Perez de Oliveira, et al., 2017)

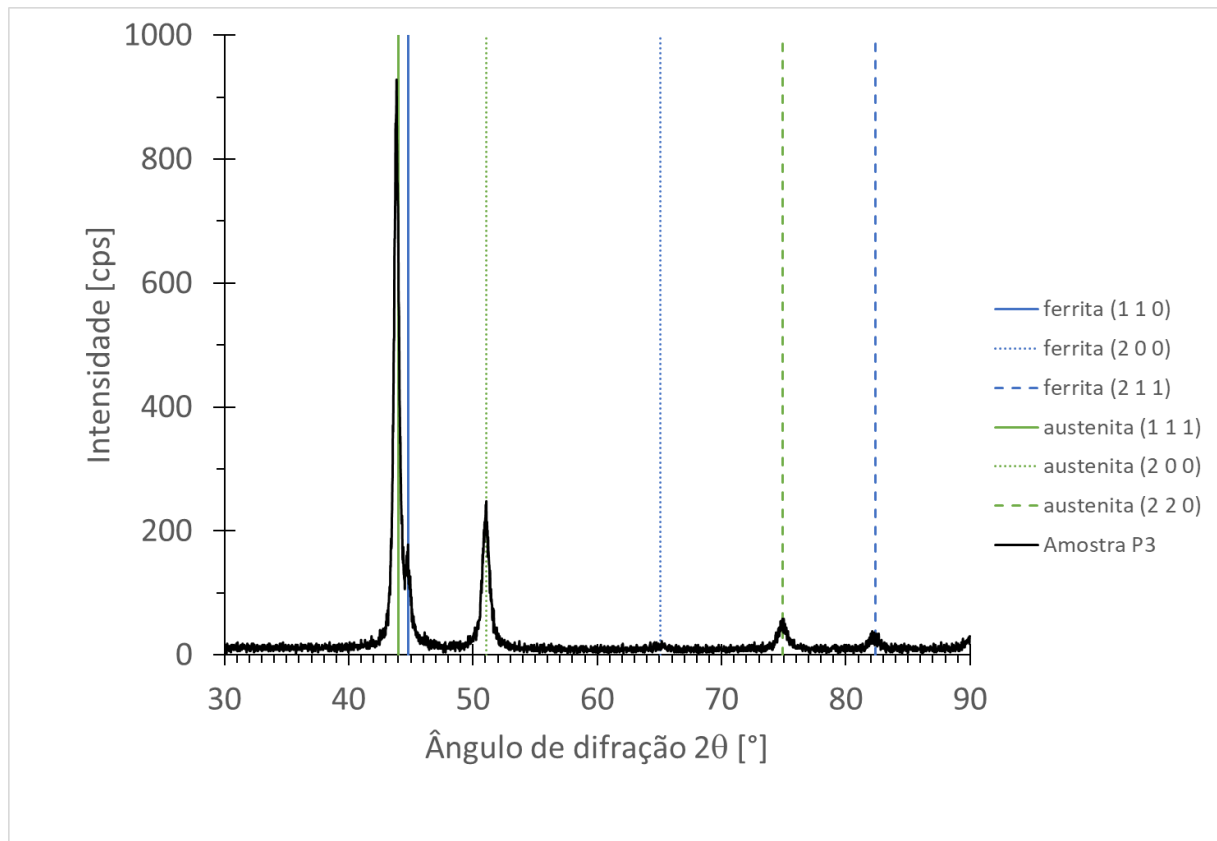


Figura 63: Difratoograma da amostra P3

## 5.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A Tabela 20 apresenta sumário da caracterização microestrutural resultante das análises descritas nos itens 5.2 a 5.6, bem como da discussão da literatura referente aos aços SMSS. Excetuando-se a amostra P3, que apresentou microestrutura predominantemente austenítica e provável região martensítica, as demais ligas foram caracterizadas como martensíticas com presença de austenita retida, possivelmente localizada entre as agulhas de martensita. É importante ressaltar que nas amostras P4 – P6, que apresentaram redução nos teores de Nb e V, houve possivelmente migração de carbono dos contornos dendríticos.

Tabela 20: Caracterização microestrutural das ligas estudadas

| Amostra | Dureza HV 5kgf | % Fase magnética | Morfologia predominante | Picos DRX           | Fases caracterizadas          |
|---------|----------------|------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------------|
| Padrão  | 468 HV         | 48%              | Acicular                | Ferrita e austenita | Martensita + austenita retida |
| P1      | 459 HV         | 41%              | Acicular                | Ferrita e austenita | Martensita + austenita retida |
| P2      | 469 HV         | 57%              | Acicular                | Ferrita e austenita | Martensita + austenita retida |
| P3      | 274 HV         | 7%               | Poligonal               | Ferrita e austenita | Austenita                     |
| P4      | 477 HV         | 55%              | Acicular                | Ferrita e austenita | Martensita + austenita retida |
| P5      | 438 HV         | 53%              | Acicular                | Ferrita e austenita | Martensita + austenita retida |
| P6      | 453 HV         | 57%              | Acicular                | Ferrita e austenita | Martensita + austenita retida |
| P7      | 428 HV         | 48%              | Acicular                | Ferrita e austenita | Martensita + austenita retida |
| P8      | 428 HV         | 52%              | Acicular                | Ferrita e austenita | Martensita + austenita retida |

Contudo, este resultado contraria o modelo empírico para previsão da temperatura  $M_s$  proposto por Gooch, utilizado como referência para a previsão da formação de martensita em ligas SMSS. Observa-se na Tabela 21 que todas as temperaturas teóricas  $M_s$  estão acima da temperatura ambiente, o que indicaria, teoricamente, a formação de microestrutura predominantemente martensítica. No entanto, a microestrutura da liga P3, que apresentou temperatura  $M_s$  superior as das ligas padrão e P6, foi majoritariamente austenítica, contrariando a previsão empírica.

Além disso, observa-se que todas as temperaturas  $M_f$  também estão acima da temperatura ambiente, sinalizando a transformação completa da austenita em martensita. Entretanto, a presença de austenita foi confirmada pelo conjunto dos resultados de ferritoscopia e difração de raios-X, indicando que o modelo de Gooch apresenta limitações para a previsão da microestrutura de ligas SMSS depositadas por soldagem ao arco aberto (open arc).

Tabela 21: Cálculo das temperaturas teóricas de início ( $M_s$ ) e fim ( $M_f$ ) de formação da martensita para as ligas estudadas, conforme Gooch

| Temperatura | Padrão | P1  | P2  | P3  | P4  | P5  | P6  | P7  | P8  |
|-------------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $M_s$ [°C]  | 124    | 181 | 180 | 156 | 137 | 133 | 149 | 150 | 187 |
| $M_f$ [°C]  | 24     | 81  | 80  | 56  | 37  | 33  | 49  | 50  | 87  |

Pode-se afirmar, com ressalvas, que o diagrama empírico de Schaeffler foi mais bem sucedido na previsão da microestrutura resultante da deposição por soldagem das ligas estudadas, pois indicou a formação da fase austenita em todas as amostras analisadas, o que não pôde ser interpretado pela equação de Goosh. A Figura 64 mostra a posição correspondente aos valores calculados de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  no diagrama de Schaeffler para cada amostra, todas situadas entre os campos a + m (austenita e martensita) e a + f + m (austenita, ferrita e martensita).

Entretanto, deve-se ressaltar que a amostra P3, apesar de estar no mesmo campo a + m que as ligas P2, P5, P6 e P7, apresentou uma microestrutura consideravelmente distinta das demais, sem que o diagrama apresentasse qualquer diferença significativa entre estas microestruturas. Outro ponto de destaque é o campo a + f + m. Embora não seja o foco deste estudo, é possível – e até mesmo provável – que algumas ligas apresentem a formação de ferrita  $\delta$  no estado solidificado. Assim, as liga padrão e amostras P1 e P8 podem realmente conter frações de ferrita em sua microestrutura conforme indicado pelo diagrama de Schaeffler. No entanto, não é possível descartar a presença de ferrita nas demais amostras.

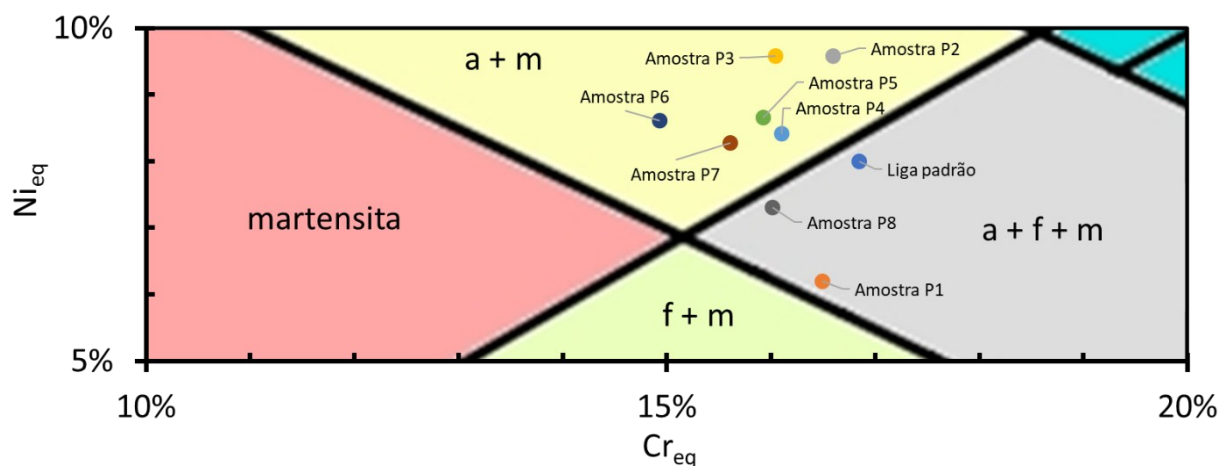


Figura 64: Diagrama de Schaeffler, modificado de (Olson, 1985), indicando a previsão das microestruturas das ligas estudadas. Destaca-se o intervalo de  $Cr_{eq}$  entre 10 e 20% e  $Ni_{eq}$  entre 5 e 10%

A simulação termodinâmica computacional realizada pelo Thermo-Calc, aliada às observações microscópicas e de dureza, revelou-se um critério interessante para prever a transformação  $\gamma \rightarrow \alpha'$ . Conforme sugerido na Tabela 22, é necessária, ao mínimo, uma diferença de potencial de transformação FCC – BCC de aproximadamente - 400J a 400°C para que ocorra a formação de martensita em volumes significativos, capazes de alterar as propriedades mecânicas do metal depositado.

Tabela 22: valores de  $\Delta G$  ( $G_{FCC} - G_{BCC}$ ) à 400°C e resultado das observações microestruturais e de dureza HV para as ligas padrão e P1 - P3

| Liga                             | Padrão     | P1         | P2         | P3         |
|----------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| $\Delta G_{400^\circ C}$ [J/mol] | -420 J/mol | -426 J/mol | -412 J/mol | -320 J/mol |
| Microestrutura predominante      | Martensita | Martensita | Martensita | Austenita  |
| Dureza HV 5kgf                   | 468,1 HV   | 459,5 HV   | 499,1 HV   | 274,1 HV   |

É necessário destacar o efeito da diminuição do Nb e V na microestrutura dessas ligas. Apesar de aparentemente não tenham influenciado na quantidade de austenita transformada em martensita, a redução de Nb e V resultou na segregação do carbono em solução sólida para os contornos dendríticos da austenita durante a solidificação, resultando na região branca observada na Figura 65 (a). No entanto, a adição de Ti entre 0,4 e 0,5% foi suficiente para evitar o excesso de carbono em solução sólida, resultando em uma microestrutura sem a presença dessas regiões brancas, conforme mostra a Figura 65 (b).

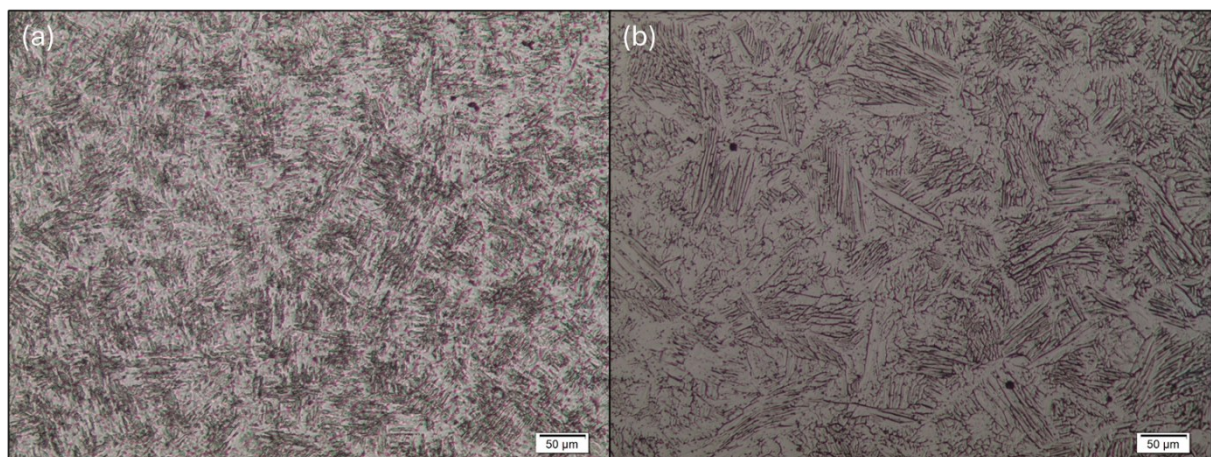
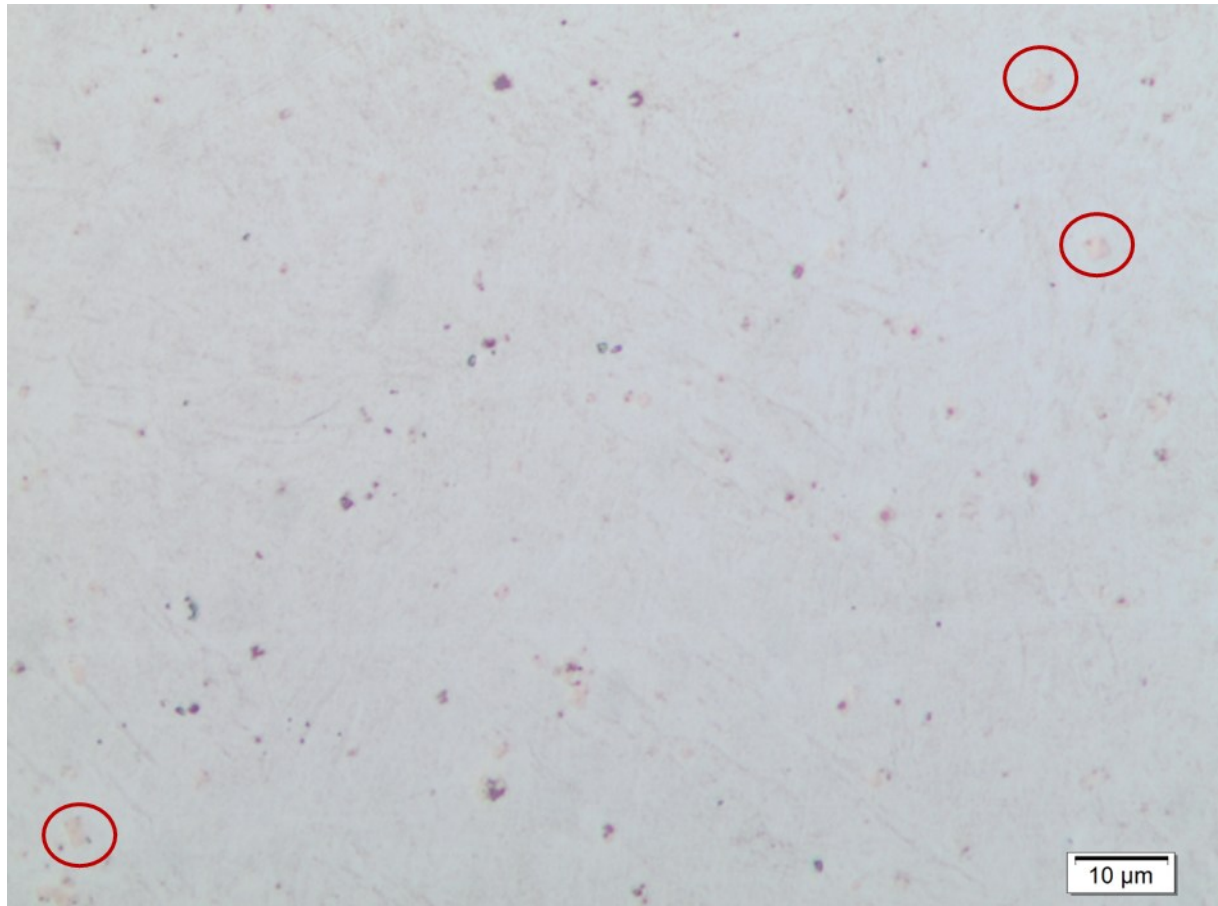


Figura 65: Comparação entre as micrografias da amostra (a) P6, onde é possível visualizar os contornos dendríticos e (b) P7, onde estes contornos não estão presentes

Por fim, a adição de titânio resultou na precipitação de carbonetos de titânio (TiC), identificados por comparação com dados da literatura referentes à análise microestrutural sem ataque químico. A Figura 66 apresenta o resultado dessa análise para a amostra P7, na qual é possível observar precipitados de TiC com geometria cúbica, destacados em vermelho.



*Figura 66: Microscopia ótica sem ataque, indicando a presença de TiC na amostra P8 (destaque em vermelho)*

## 6 CONCLUSÕES

A simulação computacional termodinâmica, quando utilizada de forma criteriosa, constitui uma ferramenta valiosa no desenvolvimento e na otimização de ligas metálicas, reduzindo tempo e poupando recursos. Partindo de uma liga comercial de aço inoxidável supermartensítico, este trabalho utilizou o software Thermo-Calc® para propor oito diferentes modificações em sua composição, com o objetivo de reduzir seu custo sem comprometer, ou até mesmo otimizar, suas propriedades mecânicas.

As ligas foram caracterizadas microestruturalmente através das técnicas de microscopia, ferritoscopia, difração de raios-X e ensaio de dureza. A comparação dos resultados obtidos entre as amostras modificadas e a liga comercial possibilitou compreender o efeito da variação da composição química na estrutura dessa liga, bem como inferir os impactos no desempenho do material.

A primeira etapa deste trabalho, referente às amostras P1 a P3, teve como objetivo compreender o impacto da estabilidade do patamar austenítico na formação da martensita. Verificou-se ser possível manter microestrutura e dureza similares às da liga comercial por meio da redução do teor de Ni e aumento do teor de Mn, conforme previsto na simulação da fração volumétrica da austenita. Nesta análise, a amostra P2 apresentou a melhor relação entre custo e benefício. Entretanto, ao comparar as amostras P2 e P3, verificou-se que é necessária uma diferença de energia livre de Gibbs para a transformação de austenita em ferrita de, ao menos, -400J/mol para que a transformação martensítica ocorra, valor também indicado pela simulação realizada pelo Thermo-Calc®. Essa abordagem mostrou-se mais promissora para prever a microestrutura de ligas SMSS depositadas por soldagem ao arco aberto, em comparação às relações empíricas equação de Gooch e diagrama de Schaeffler.

Por outro lado, não foi possível otimizar o teor de Nb por meio da simulação termodinâmica. A comparação entre a microestrutura da liga comercial e da amostra P4 sugere que a redução de Nb de 0,2% para 0,1% comprometeu a estabilização do carbono na liga, contrariando as previsões da simulação, que indicavam maior deposição de carbonetos do tipo MC mesmo com 0,1% de Nb. Neste caso, o cálculo estequiométrico mostrou-se uma ferramenta mais adequada. Essa análise, juntamente com as amostras P5 e P6, compõe a segunda etapa deste trabalho, que objetivou estudar a influência da variação dos teores de Nb e V na microestrutura. Nenhuma das três propostas apresentou resultados satisfatórios.

A substituição de Nb e V por Ti, proposta na terceira etapa do estudo, apresentou resultados semelhantes aos da liga comercial. A isopleta em função da porcentagem de Ti,

simulada no Thermo-Calc®, indicava que 0,5% de Ti seria suficiente para estabilizar todo o carbono presente na liga, sem a necessidade de adição de Nb e V. A ausência de regiões brancas na microestrutura da amostra P7, diferentemente do observado nas amostras P4 a P6, sugere que esse objetivo foi alcançado. Esta liga apresenta um custo ligeiramente inferior em comparação à liga comercial.

Por fim, o estudo da amostra P8 demonstrou que foi possível combinar com sucesso a relação entre Ni e Mn observada na amostra P2 com a substituição de Nb e V por Ti, conforme verificado na amostra P7. A comparação dos resultados sugere que a estrutura da amostra P8 é equivalente à da liga comercial, eliminando o carbono em solução, controlando a quantidade de austenita retida, necessária às ligas SMSS, e resultando em uma redução de custo de aproximadamente 4,5%.

Este trabalho teve como foco principal a obtenção de uma redução de custos mantendo microestrutura e dureza comparáveis às da liga comercial. No entanto, é importante destacar que a análise aqui apresentada possui limitações, pois não foram consideradas outras propriedades relevantes, como a resistência à corrosão das ligas propostas ou sua resistência à abrasão, ambas com impacto direto no desempenho do material durante a operação de lingotamento contínuo. Esses aspectos, assim como outros que serão abordados no próximo capítulo, constituem exemplos de oportunidades para trabalhos futuros.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

Os itens abaixo apresentam uma relação de trabalhos futuros para completar os resultados obtidos nesta dissertação e refinar sua interpretação.

- (a) Análise e comparação da resistência à corrosão entre a liga SMSS comercial e a propostas P8: Esta análise é relevante para verificar se a diminuição no teor de Ni e o aumento de Mn na liga P8 impactam negativamente sua resistência à corrosão, especialmente à corrosão por pite. Recomenda-se a utilização da curva de polarização cíclica para comparação entre as ligas.
- (b) Comparação entre a resistência à abrasão da liga SMSS comercial e a propostas P8: Embora a dureza seja comumente utilizada na indústria como parâmetro comparativo de resistência à abrasão, a determinação da perda de massa sob desgaste, como a realizada pelo ensaio ASTM G-65, poderia revelar informações mais precisas sobre sua resistência ao desgaste.
- (c) Investigação da natureza das inclusões observadas na amostra P8: Conforme discutido no capítulo 5.5, a amostra P8 apresentou maior quantidade de pontos escuros dispersos pela microestrutura. Seria relevante caracterizar essas descontinuidades por meio de técnicas como MEV (microscopia eletrônica de varredura) com EDS acoplado.
- (d) Influência dos parâmetros de soldagem nas inclusões observadas na amostra P8: Neste trabalho, os parâmetros de soldagem (tensão, corrente e velocidade) foram mantidos constantes para evitar a introdução de variáveis adicionais nas análises. Entretanto, é razoável supor que o maior teor de Mn da amostra P8 tenha influenciado na viscosidade do metal em estado líquido durante a deposição. Logo, os parâmetros de soldagem da liga proposta podem não ter sido os mais adequados, resultando na maior quantidade de defeitos microestruturais. Explorar o comportamento desta liga em diferentes parâmetros de soldagem traria informações relevantes sobre este aspecto.

## REFERÊNCIAS

ASM HANDBOOK. **ASM Handbook Volume 6: Welding, Brazing and Soldering**. Materials Park, OH: ASM International, 1993.

BASSO, Guilherme Arruda; DOS SANTOS, Daniella Caluscio. Caracterização da microestrutura de aços para aplicação em altas temperaturas. In: **XI SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, DIDÁTICA E DE AÇÕES SOCIAIS DA FEI, 2021**, São Bernardo do Campo. Anais [...]. São Bernardo do Campo: s.n., 2021.

BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels: microstructure and properties**. 3. ed. Oxford: Elsevier, 2006.

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.

BINDER, W. O.; BROWN, C. M. Atmospheric corrosion test on high-chromium steels. **Proceedings of the American Society for Testing and Materials**, p. 593–609, 1946.

BOJACK, A. et al. Austenite formation from martensite in a 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 47A, 2016.

BONISZEWSKI, Tad. **Self-shielded arc welding**. Cambridge: Abington Publishing, 1992.

CALDERON-HERNÁNDEZ, José Wilmar et al. Relation between pitting potential, degree of sensitization, and reversed austenite in a supermartensitic stainless steel. **Corrosion**, v. 73, n. 8, 2017.

CALLISTER JR., William D. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2022.

CARROUGE, D.; BHADSHIA, H. K. D. H.; WOOLLIN, P. Effect of  $\delta$ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 9, 2004.

DE SANCTIS, M. et al. Microstructural features affecting tempering behavior of 16Cr-5Ni supermartensitic steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 46A, 2015.

DELLA ROVERE, C. A. et al. Microstructural and mechanical characterization of radial friction welded supermartensitic stainless steel joints. **Materials Science and Engineering: A**, v. 586, 2023.

DU TOIT, Madaleine; VAN NIEKERK, Johan. Improving the life of continuous casting rolls through submerged arc cladding with nitrogen-alloyed martensitic stainless steel. **Welding in the World**, 2010.

ESCOBAR, J. D. et al. Meta-equilibrium transition microstructure for maximum austenite stability and minimum hardness in a Ti-stabilized supermartensitic stainless steel. **Materials & Design**, v. 156, p. 609–621, 2018.

GUTHRIE, Roderick I. L.; ISAC, Mihhaila M. Continuous casting practices for steel: past, present and future. **Metals**, v. 12, p. 862, 2022.

HADIZADEHA, B. et al. Establishing the cause of failure in continuous casting rolls. **Engineering Failure Analysis**, v. 108, 2020.

HANDBOOK OF STAINLESS STEEL. Outokumpu, 2013. p. 1–89.

HARA, Takuya; ASAHI, Hitoshi. Effect of  $\delta$ -ferrite on sulfide stress cracking in a low carbon 13mass% chromium steel. **ISI International**, v. 40, 2000.

KIMURA, M. et al. Effect of retained austenite on corrosion performance for modified 13% Cr steel pipe. **Corrosion Science Section**, p. 433–439, 2001.

KOU, Sindo. Solidification and liquation cracking issues in welding. **JOM: The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society**, v. 55, p. 37–42, jun. 2023.

LANCASTER, J. F.; BENG, C. The physics of fusion welding part 2: mass transfer and heat flow. **IEE Proceedings**, p. 297–316, nov. 1987.

LEEM, Dong-Seok. Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si martensitic stainless steel. **\*Scripta Materialia**, p. 767–772, 2001.

LEI, Xiaowei et al. Impact of reversed austenite on the pitting corrosion behavior of super 13Cr martensitic stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 191, p. 640–650, 2016.

LIAN, Yong et al. Effect of 0.2 and 0.5% Ti on the microstructure and mechanical properties of 13Cr supermartensitic stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, n. 11, 2015.

LIPPOLD, John C.; KOTECKI, Damian J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005.

LOUHENKILPI, S. Continuous casting of steel. In: SEETHARAMAN, S. (ed.). **Treatise on Process Metallurgy**. v. 3: Industrial Processes. Elsevier, 2014. p. 373–434.

MA, Xiaoping et al. Role of Nb in 13Cr supermartensitic stainless steel. **INOX 2010 – 10th Brazilian Stainless Steel Conference**, v. 66, n. 2, 2013.

MARSHALL, A. W.; FARRAR, J. C. M. Welding in ferritic and martensitic 11–14% steels. **Welding Research Abroad**, v. 45, 2001.

MARSHALL, A. W.; FARRAR, J. C. M. Welding of ferritic and martensitic 11–14% Cr steels. **Welding Research Abroad**, jan. 2001, p. 32–55.

NEUBERT, V. et al. Effect of welding technique on weld morphology and hardness of supermartensitic 13%Cr steels. **Materials Science and Technology**, v. 20, 2024.

NIESSEN, Frank. **Phase transformations in supermartensitic stainless steels**. Lyngby: Technical University of Denmark, 2018.

NORIS, L. F. et al. Microstructure and mechanical properties of a multiphase 17%Cr stainless steel. **Materials Research**, 2023.

OLSON, D. L. Prediction of austenitic weld metal microstructure and properties. **Welding Journal**, p. 281–295, out. 1985.

PASCHOLD, R. Submerged-arc strip cladding of continuous casting rollers using OK Band 11.82 and OK Flux 10.07. **Svetsaren**, p. 17–19, 2001.

PASSANTE, Carolina et al. Influência da porcentagem da fase ferrita delta na resistência à corrosão por pite de um aço inoxidável supermartensítico. In: 69º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 2014. Anais [...]. p. 997–1005.

PENEDO, Rafael Lopes Fialho. **Microestrutura, textura e propriedades de estampagem de aços inoxidáveis ferríticos estabilizados ao titânio e ao nióbio após processo de laminação a quente, a frio e recozimento**. 2023. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.

PEREDA, M. D.; GERVASI, C. A.; LLORENTE, C. L. Microelectrochemical corrosion study of super martensitic welds in chloride-containing media. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 3934–3941, 2021.

PEREZ DE OLIVEIRA, Mariana et al. Effect of niobium on phase transformations, mechanical properties and corrosion of supermartensitic stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 4, 2017.

PEREZ, M. et al. Effect of niobium on phase transformations, mechanical properties and corrosion of supermartensitic stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, abr. 2017, p. 1664–1672.

RODRIGUES, C. A. D. et al. The effect of titanium on pitting corrosion resistance of welded supermartensitic stainless steel. **Institute of Materials, Minerals and Mining**, 2016.

RODRIGUES, C. A. et al. Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 460–461, 2007.

SANZ, A. New coatings for continuous casting rolls. **Surface and Coatings Technology**, p. 1–11, 2004.

TABAN, E.; KALUC, E. Properties, weldability and corrosion behavior of supermartensitic stainless steels for on- and offshore applications. **Materials Testing**, jun. 2016.

THOMAS, B. G. Encyclopedia of materials: science and technology. Illinois: Elsevier Science Ltd., 2001. p. 1595–1599.

TUTHILL, Arthur H.; COVERT, Roger A. Stainless steels: an introduction to their metallurgy and corrosion resistance. **Dairy, Food and Environmental Sanitation**, v. 20, jul. 2000.

WAINER, Emilio; BRANDI, Sergio Duarte; HOMEM DE MELLO, Fábio Décourt. **Soldagem: processos e metalurgia**. 4. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1992.

WANG, P. et al. Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr–4Ni martensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, 2010.

WU, W. et al. The relationship between alloying elements and retained austenite in martensitic stainless steel welds. **Scripta Materialia**, v. 42, n. 11, p. 1071–1076, 2000.

XIAOPING, Ma et al. **INOX 2010 – 10th Brazilian Stainless Steel Conference**, 2010. p. 179–185.

YANG, Ke et al. A new type of submerged-arc flux-cored wire used for hardfacing continuous casting rolls. **Journal of Iron and Steel Research, International**, p. 74–79, 2011.

ZAPPA, S. et al. Improving supermartensitic stainless steel weld metal toughness. **Welding Journal**, v. 91, p. 83s–90s, 2012.

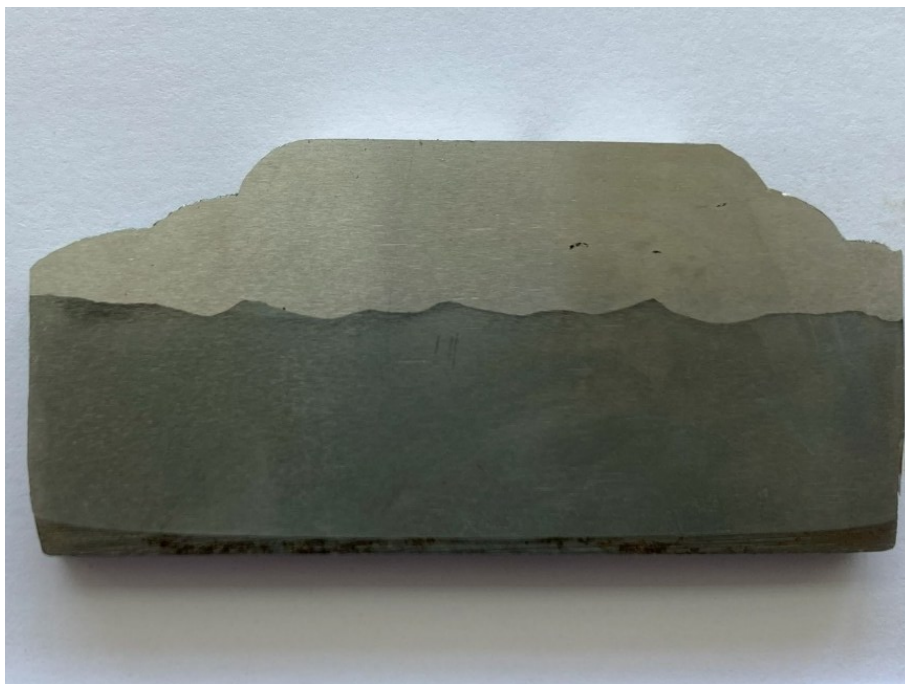
## ANEXO A – MACROGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS CORPOS DE PROVA



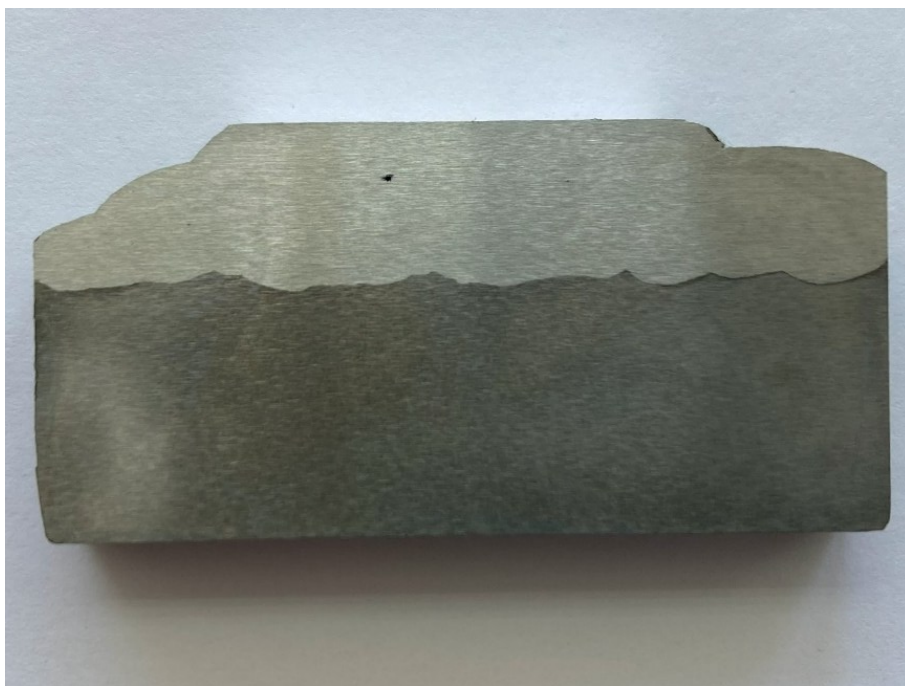
*Figura 67: Macrografia da seção transversal - liga padrão*



*Figura 68: Macrografia da seção transversal - amostra P1*



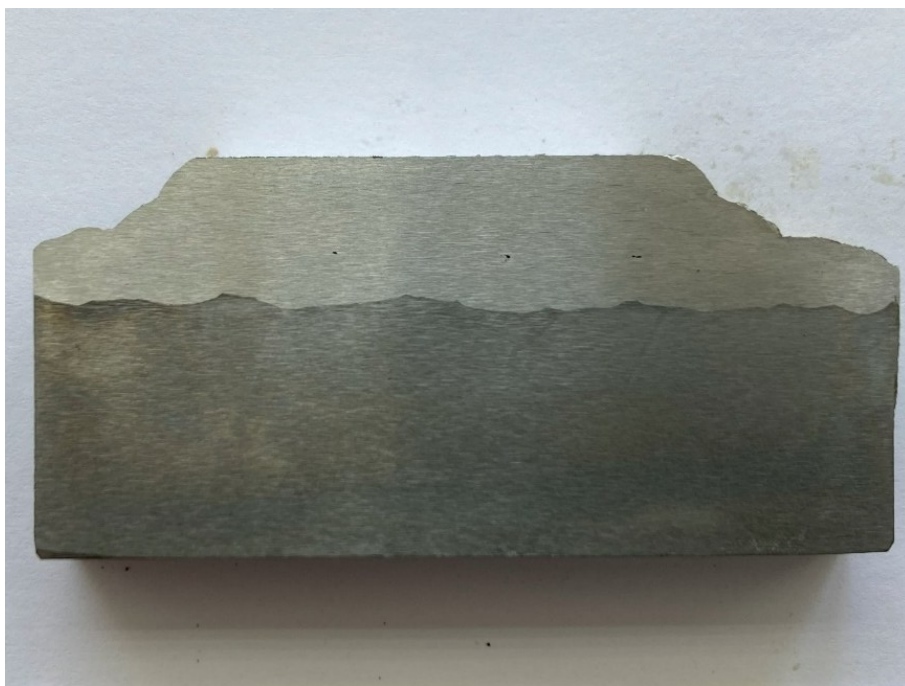
*Figura 69: Macrografia da seção transversal - amostra P2*



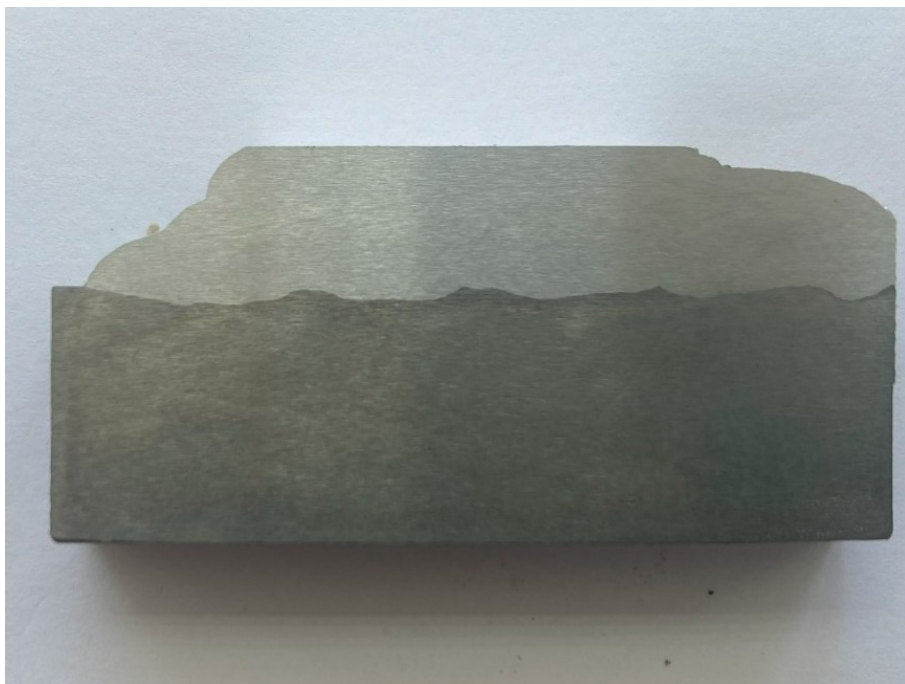
*Figura 70: Macrografia da seção transversal - amostra P3*



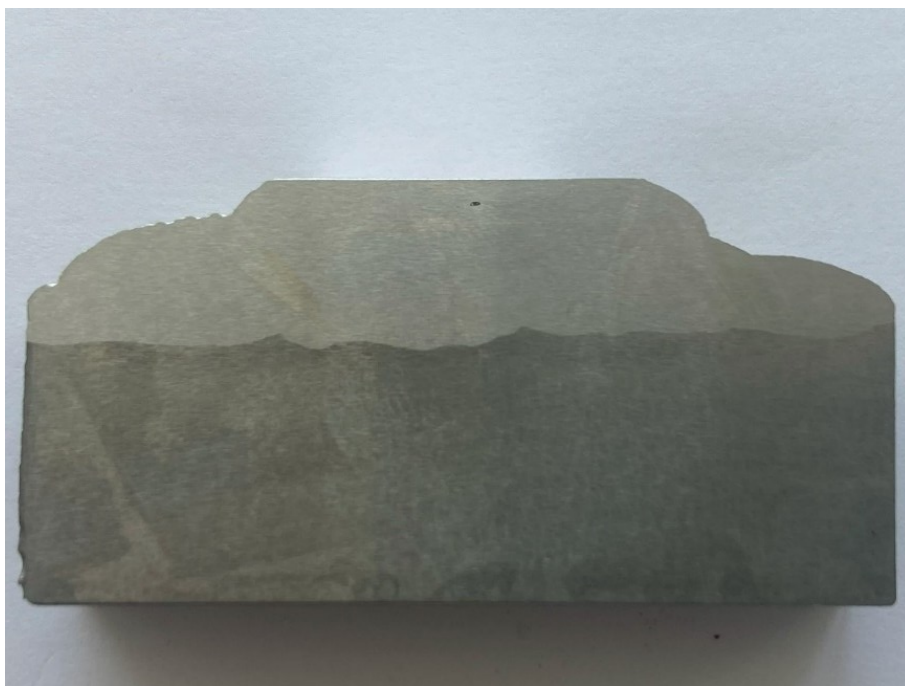
*Figura 71: Macrografia da seção transversal - amostra P4*



*Figura 72: Macrografia da seção transversal - amostra P5*



*Figura 73: Macrografia da seção transversal - amostra P6*

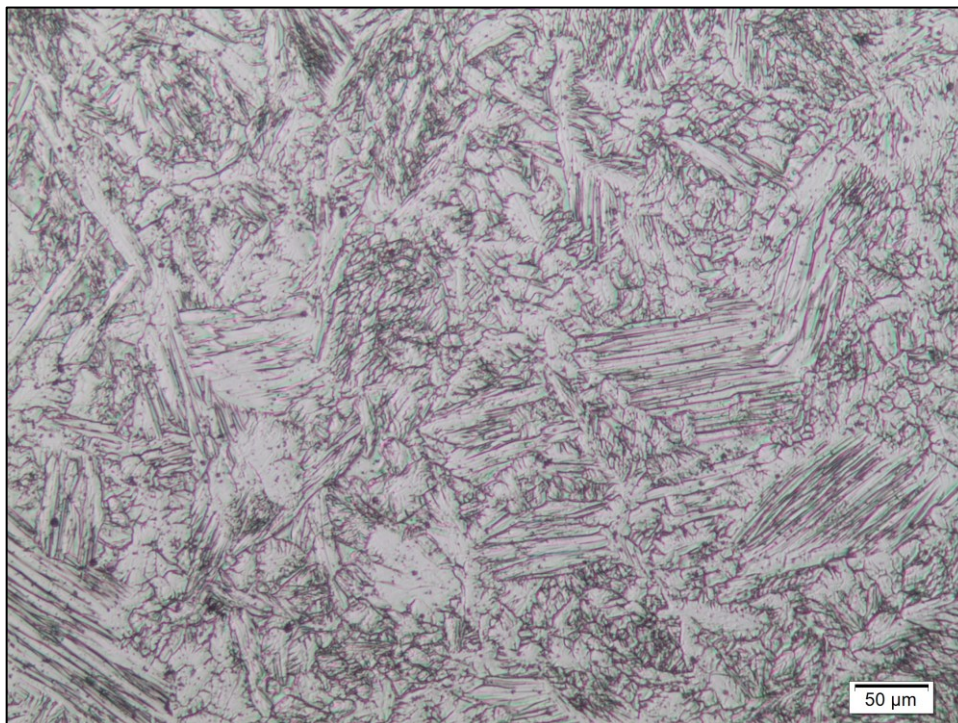


*Figura 74: Macrografia da seção transversal - amostra P7*

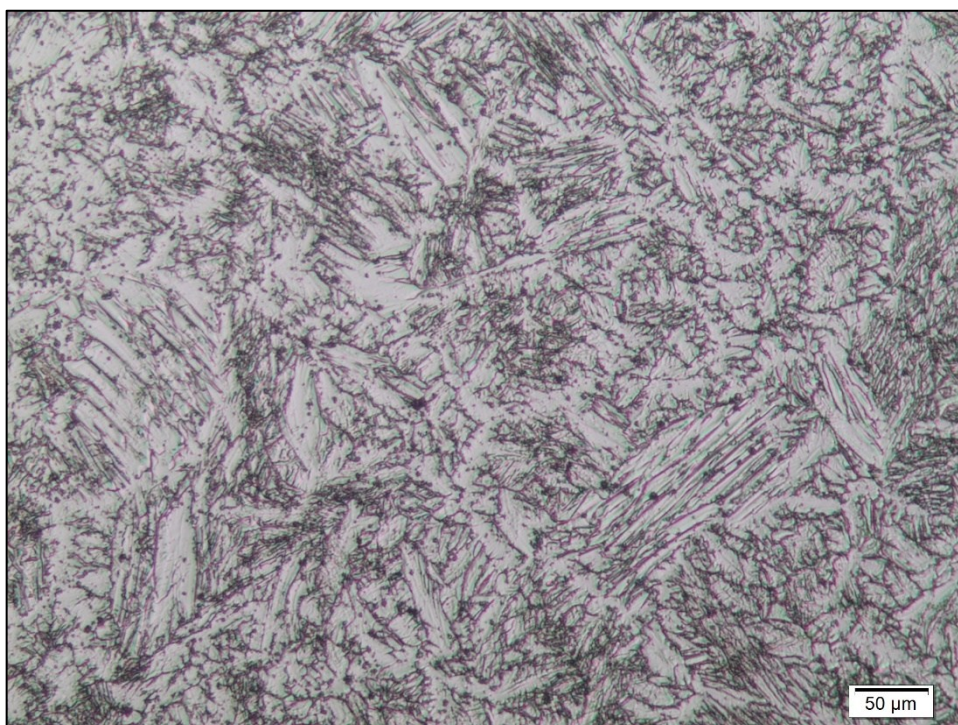


*Figura 75: Macrografia da seção transversal - amostra P8*

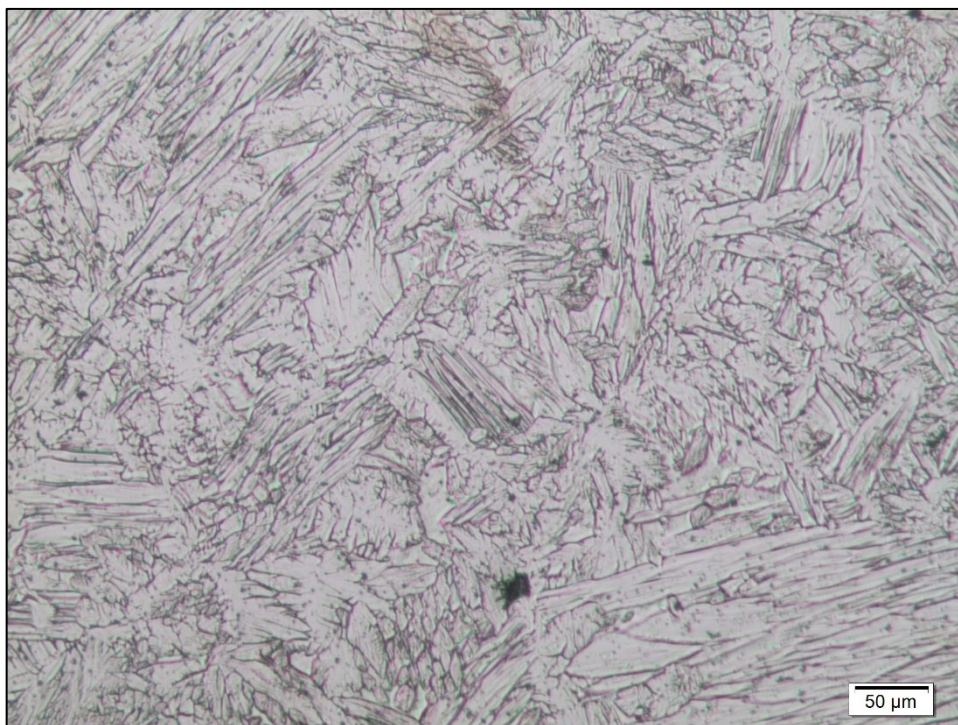
**ANEXO B – MICROGRAFIA ÓTICA (ATAQUE ELETROLÍTICO COM ÁCIDO OXÁLICO 10% A 6 VCC)**



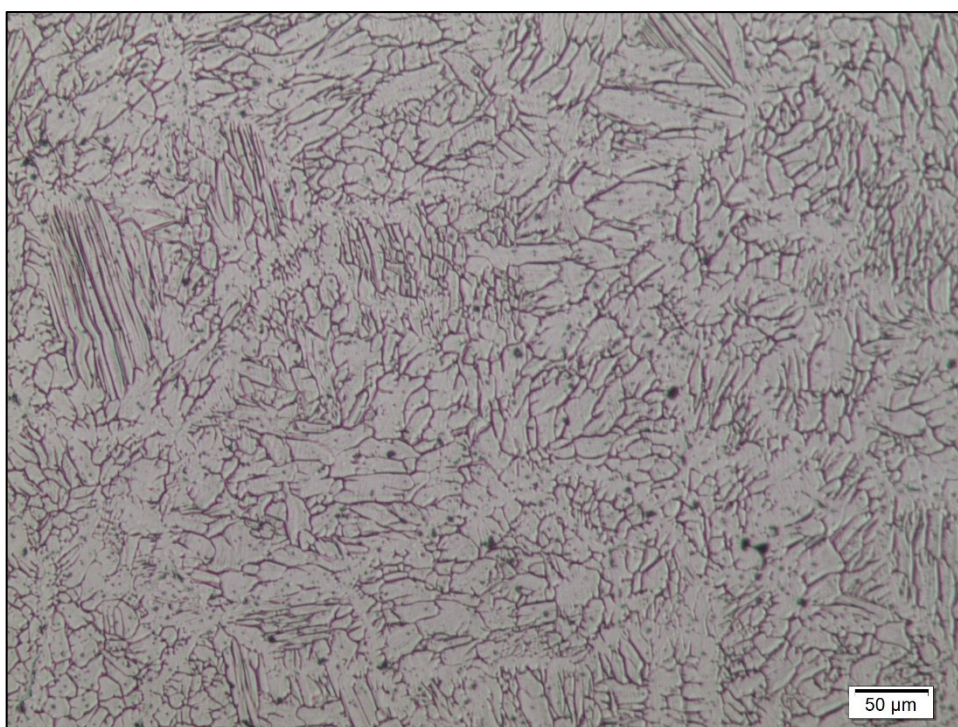
*Figura 76: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico - liga padrão*



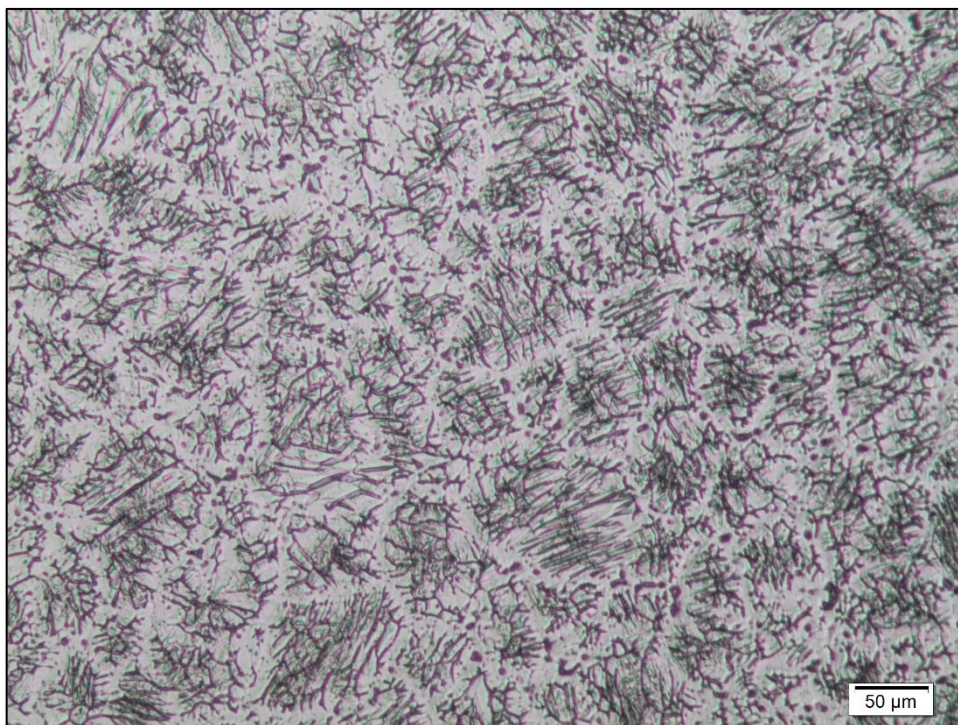
*Figura 77: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P1*



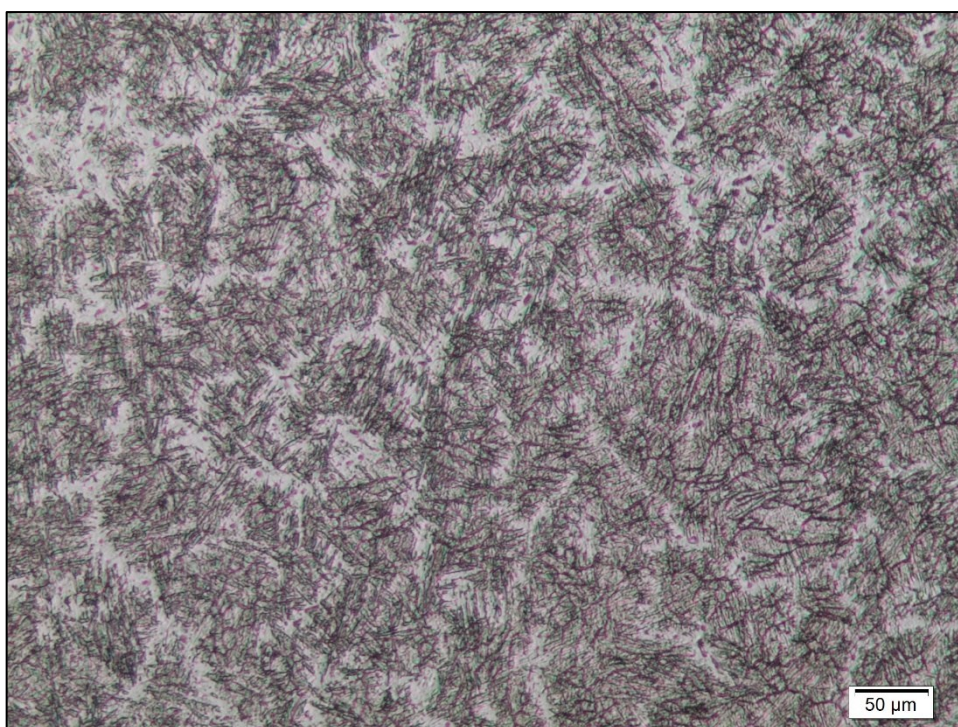
*Figura 78: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P2*



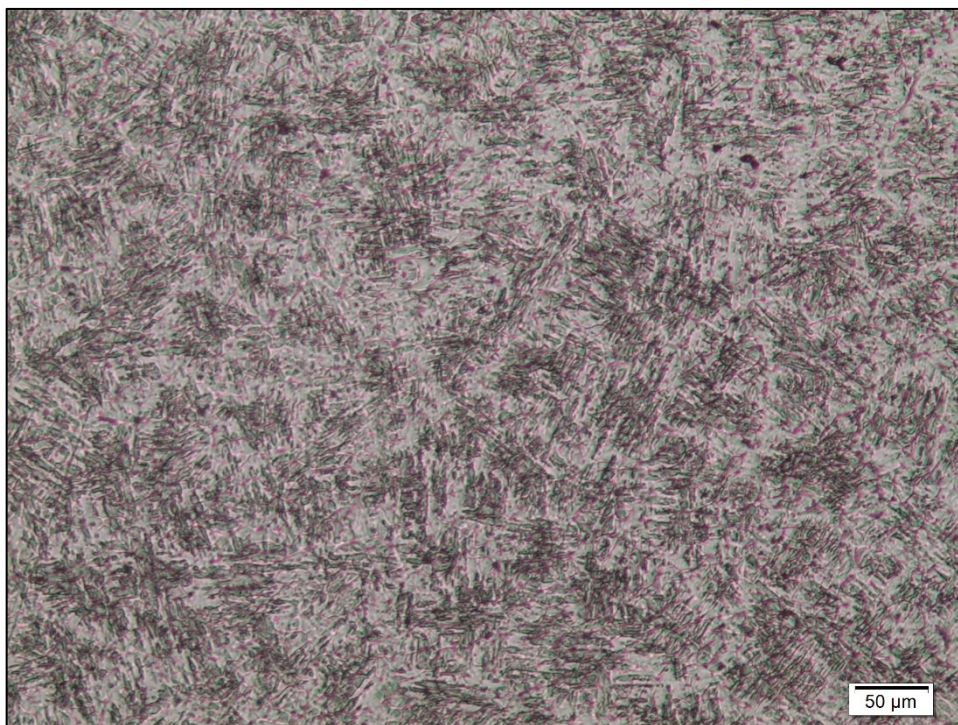
*Figura 79: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P3*



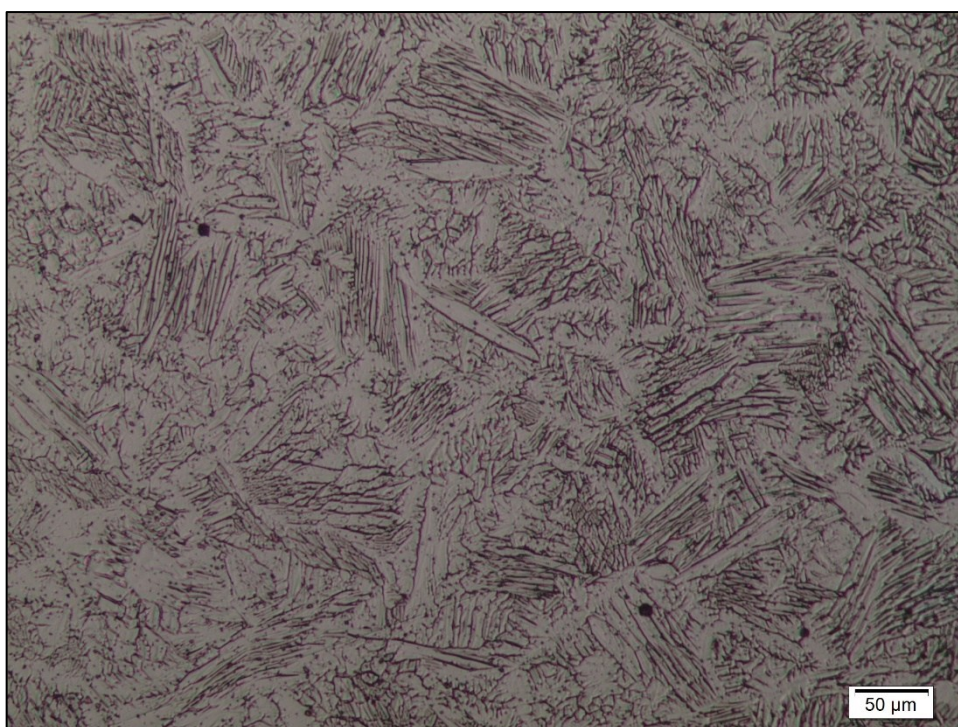
*Figura 80: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P4*



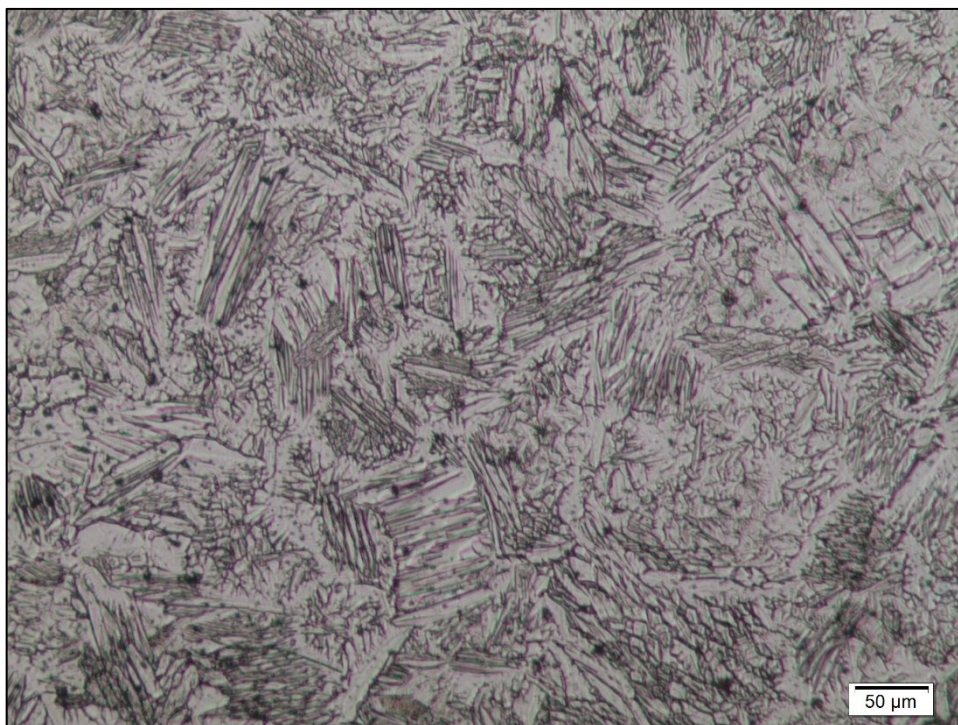
*Figura 81: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P5*



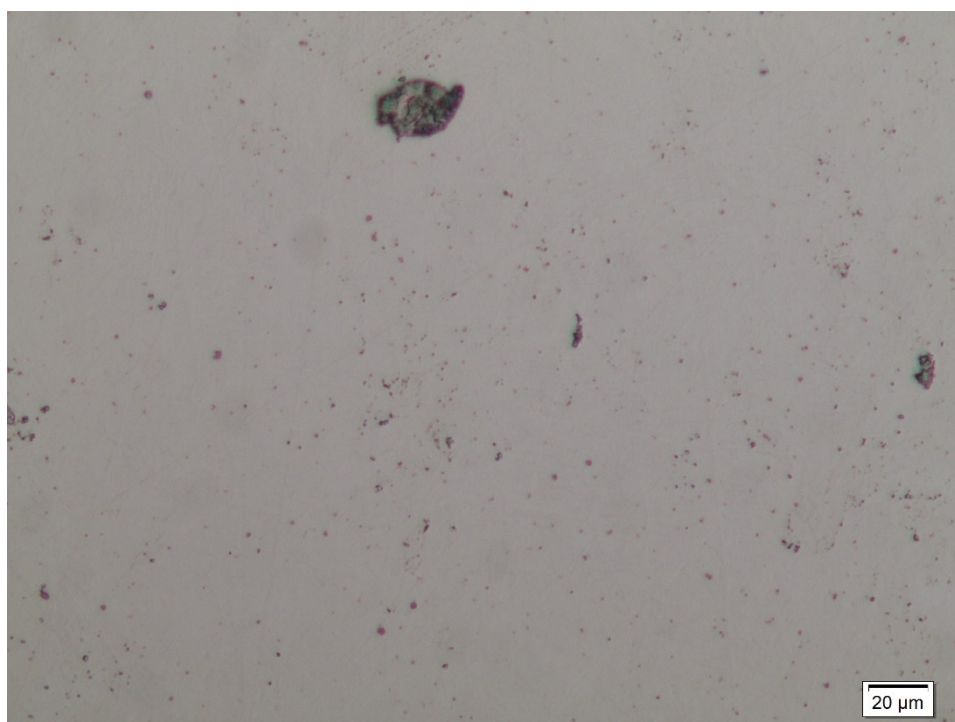
*Figura 82: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P6*



*Figura 83: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P7*



*Figura 84: Micrografia ótica do topo do metal depositados após ataque eletrolítico – amostra P8*



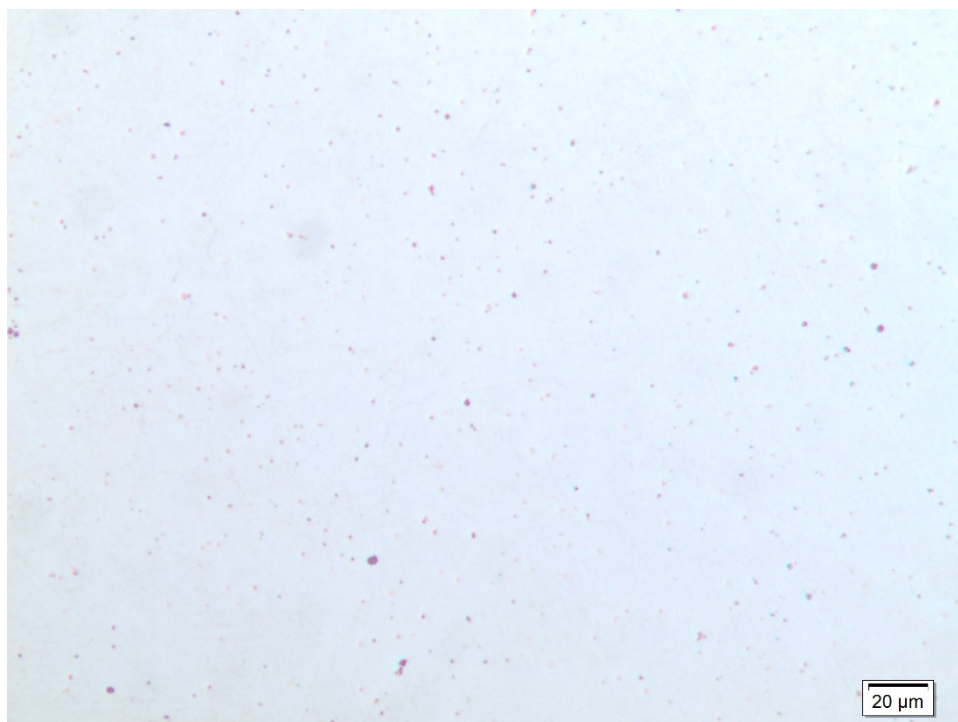
*Figura 85: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico - liga padrão*



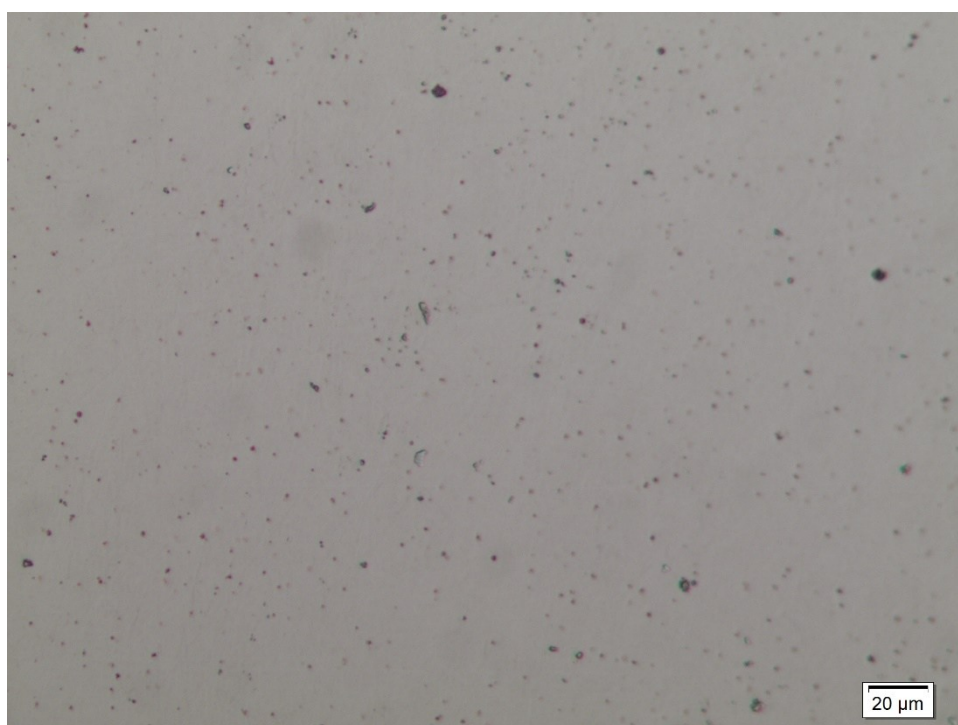
*Figura 86: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P1*



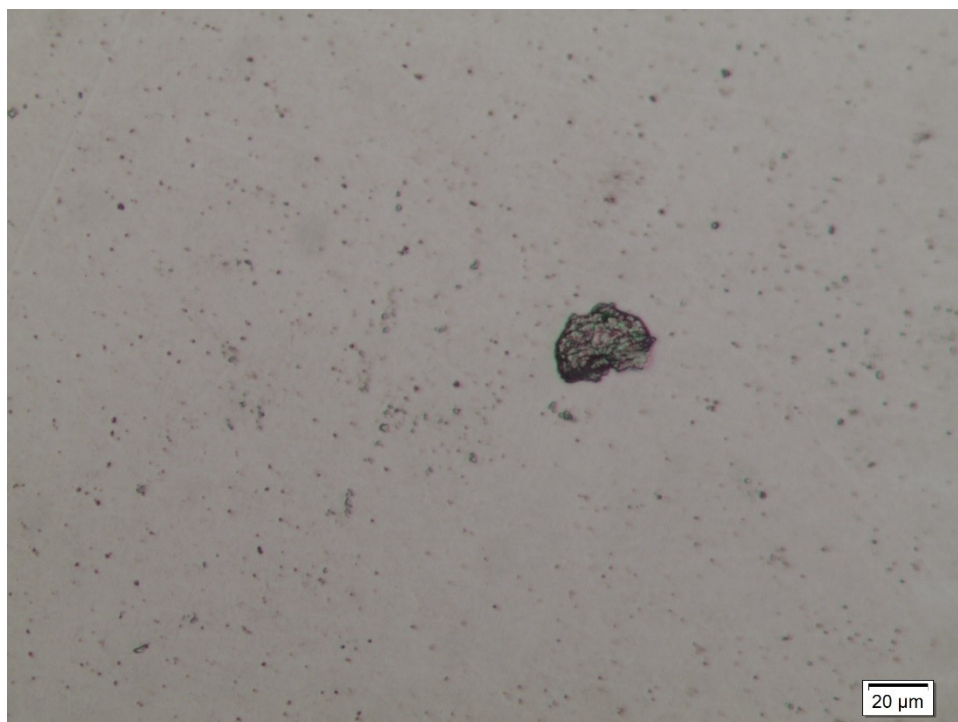
*Figura 87: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P2*



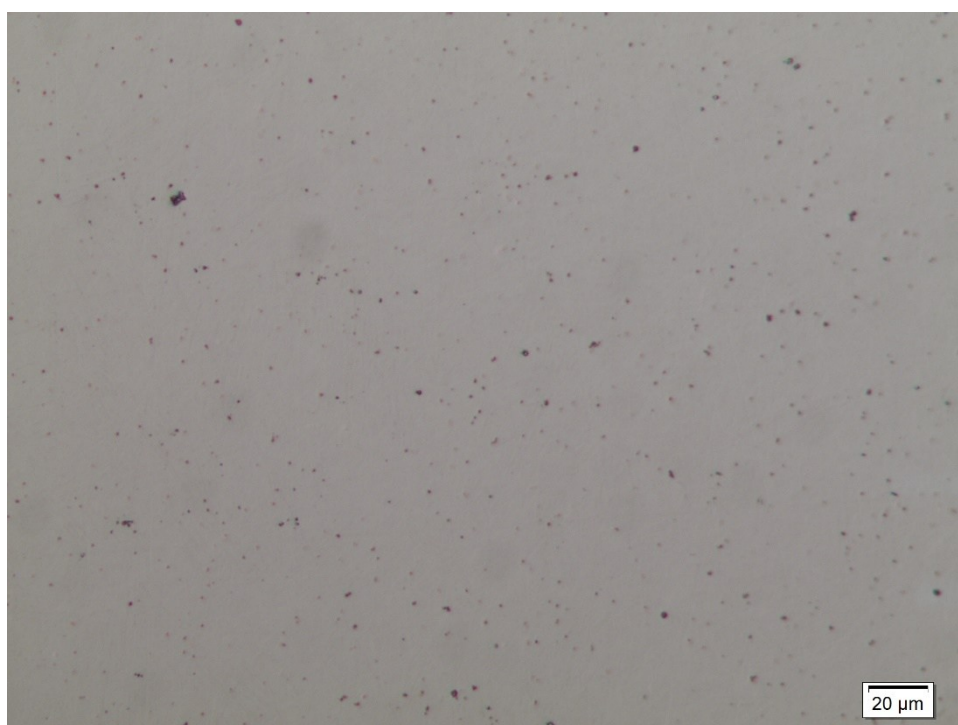
*Figura 88: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P3*



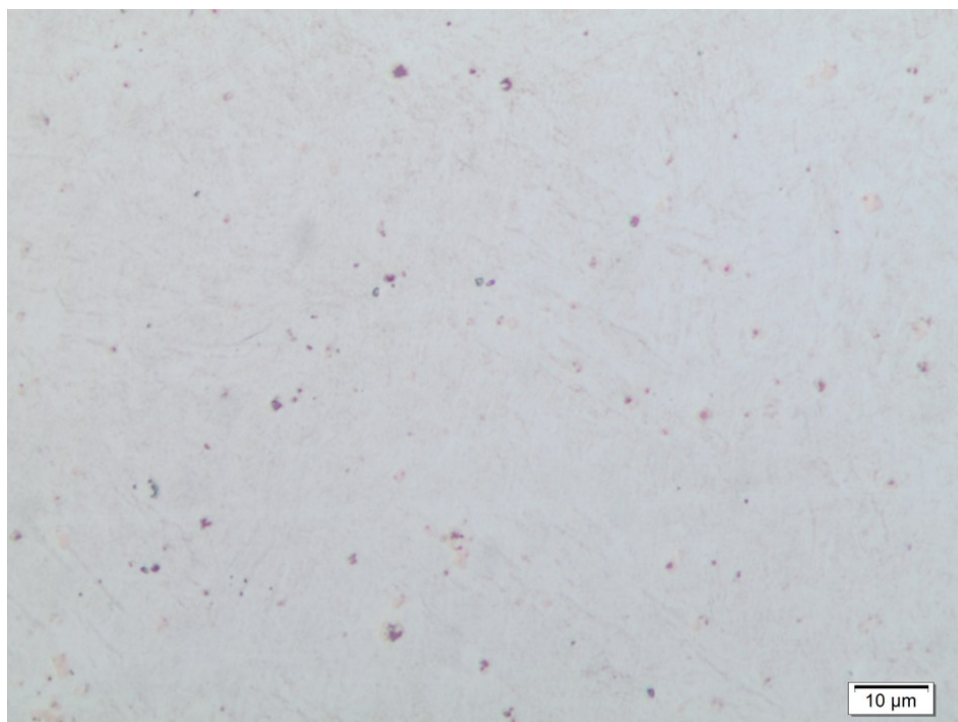
*Figura 89: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P4*



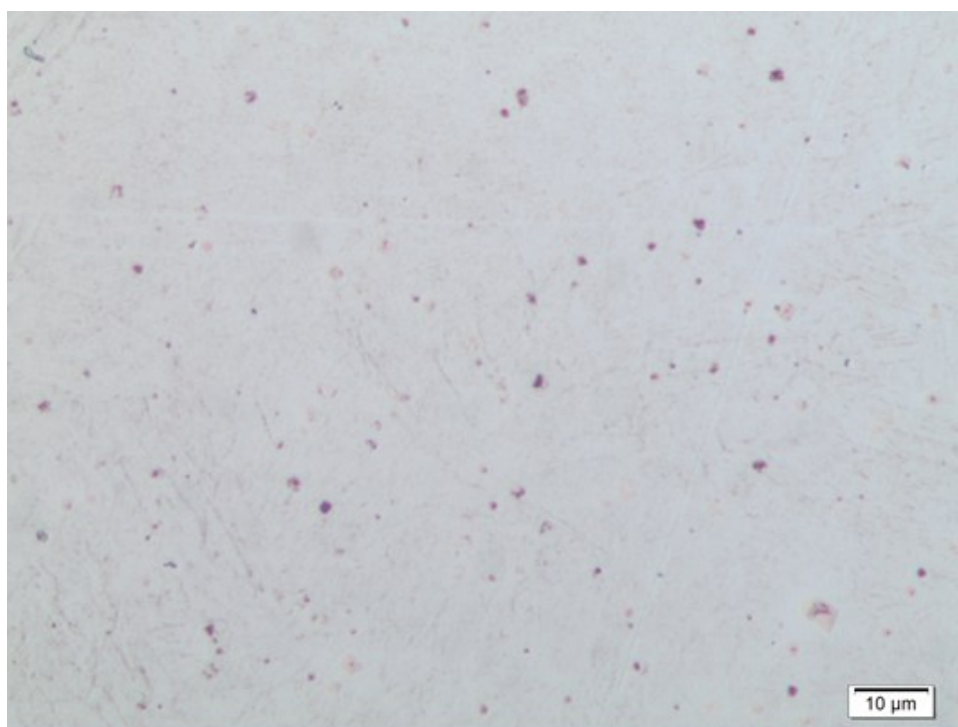
*Figura 90: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P5*



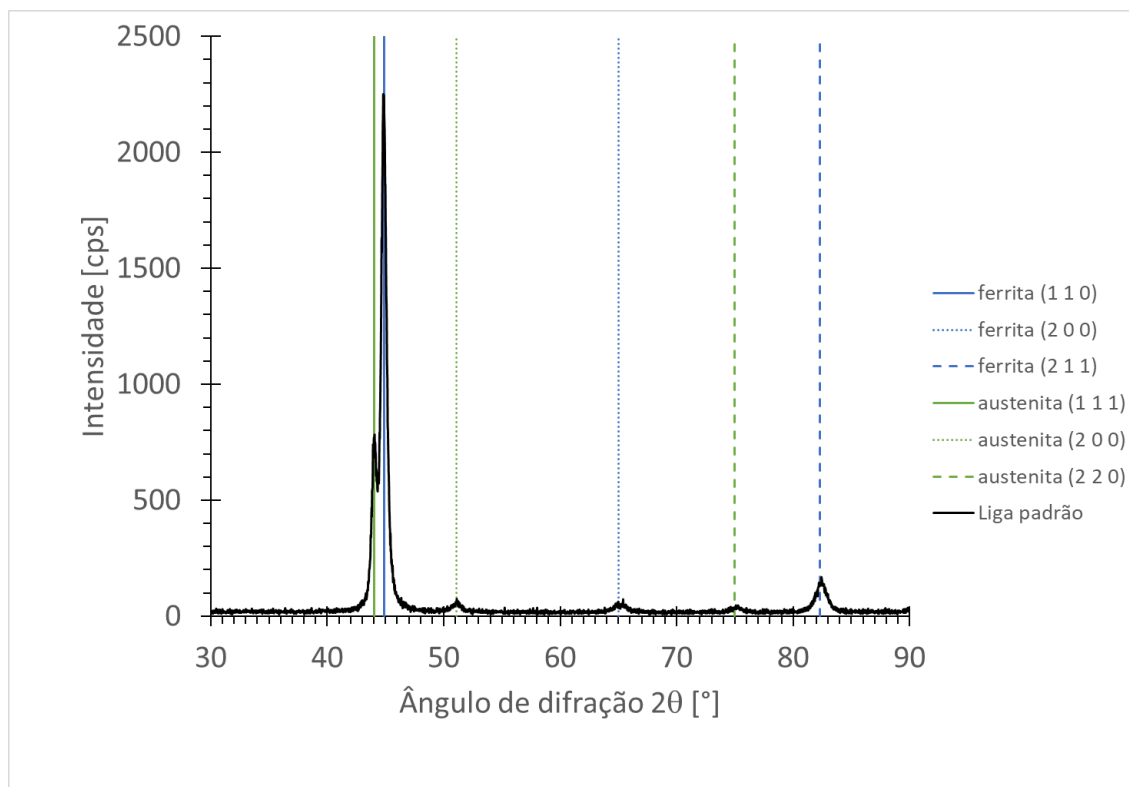
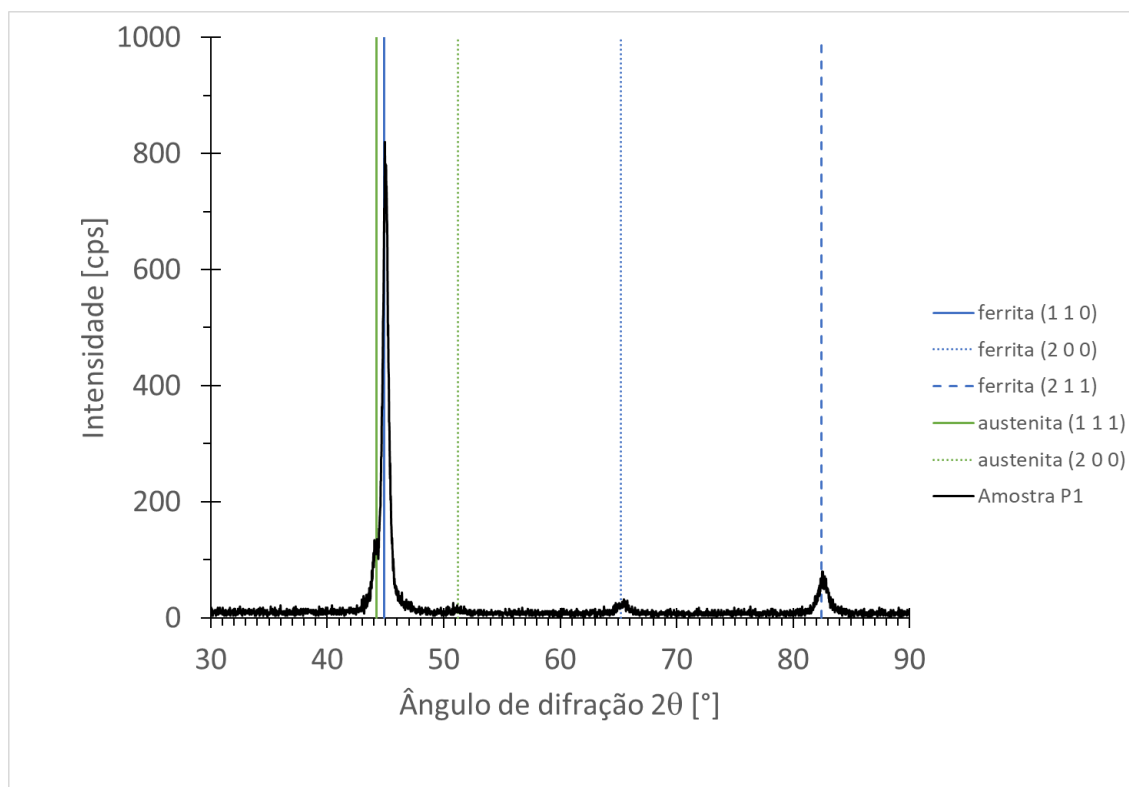
*Figura 91: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P6*



*Figura 92: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P7*



*Figura 93: Micrografia ótica do topo do metal depositados antes do ataque eletrolítico – Amostra P8*

**ANEXO C – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X***Figura 94: Difratograma da liga padrão**Figura 95: Difratograma da amostra P1*

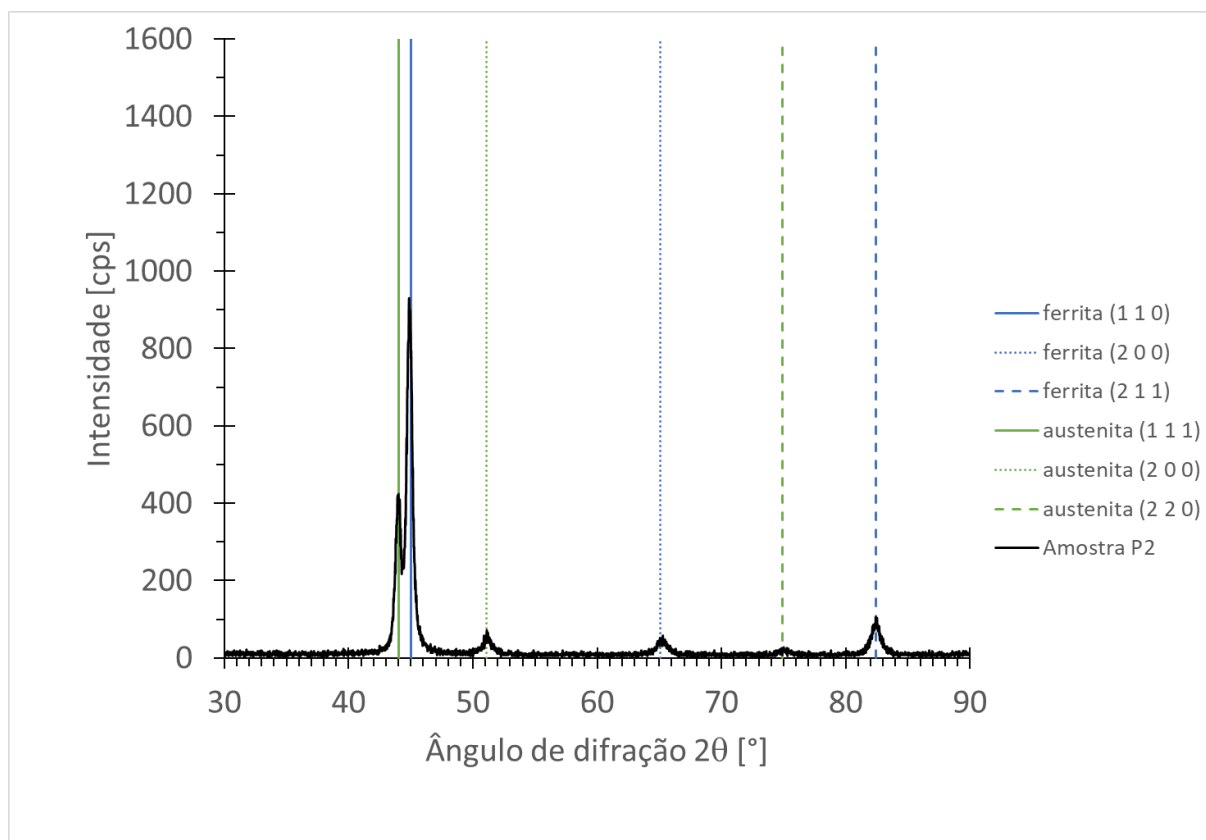


Figura 96: Difratograma da amostra P2

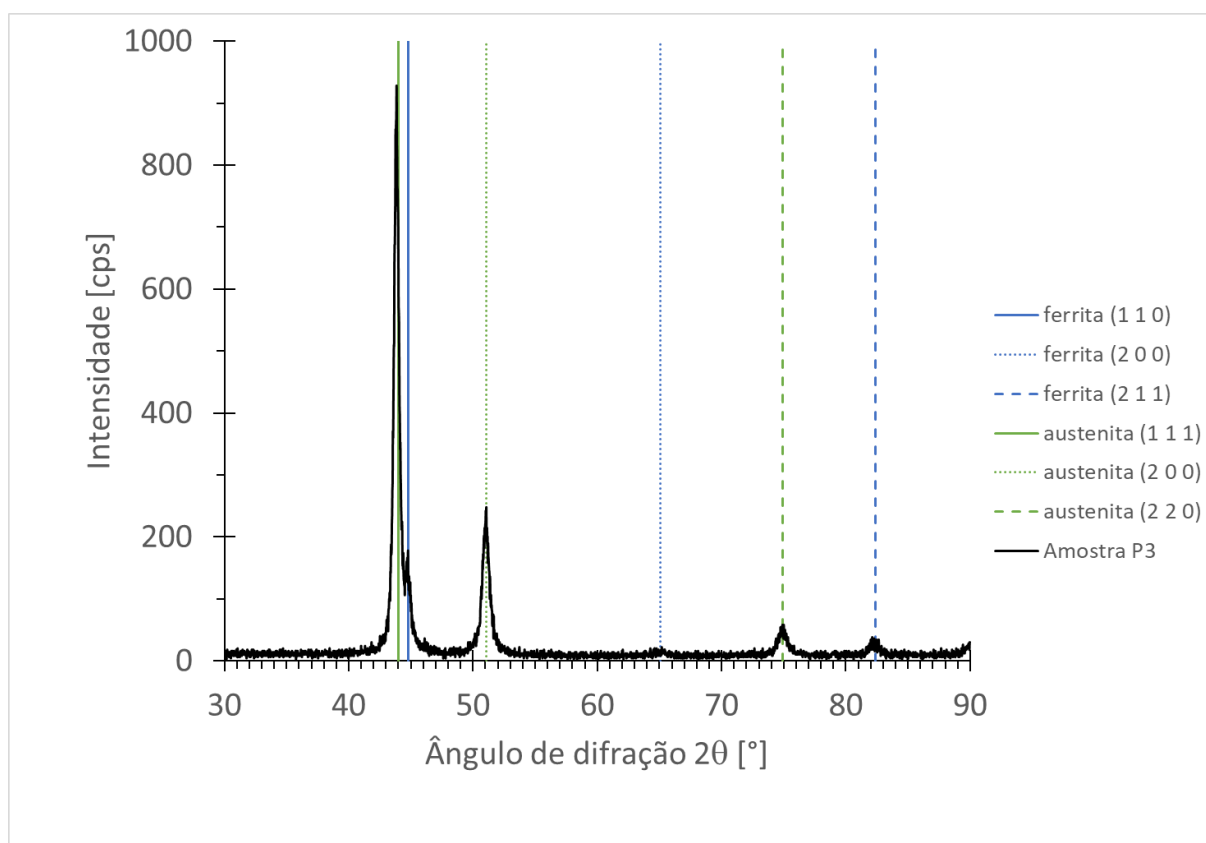


Figura 97: Difratograma da amostra P3

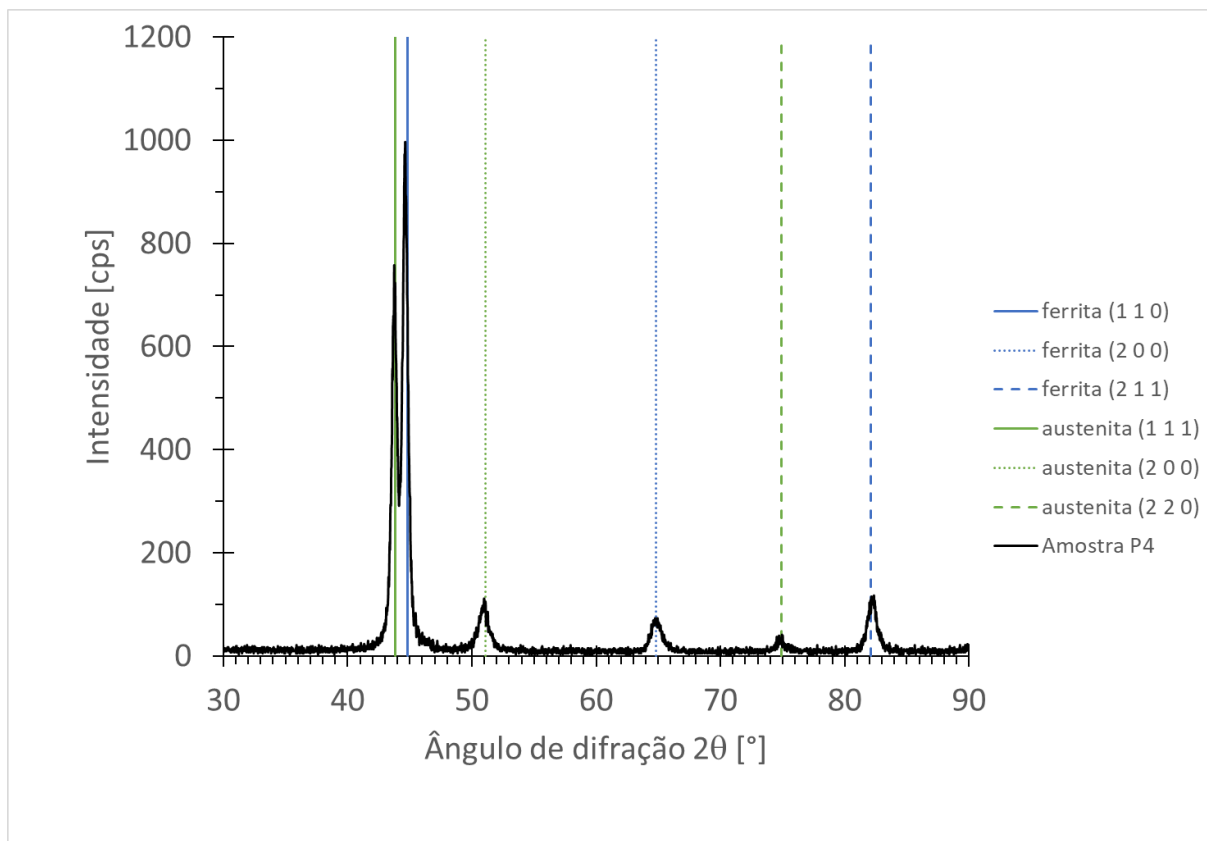


Figura 98: Difratograma da amostra P4

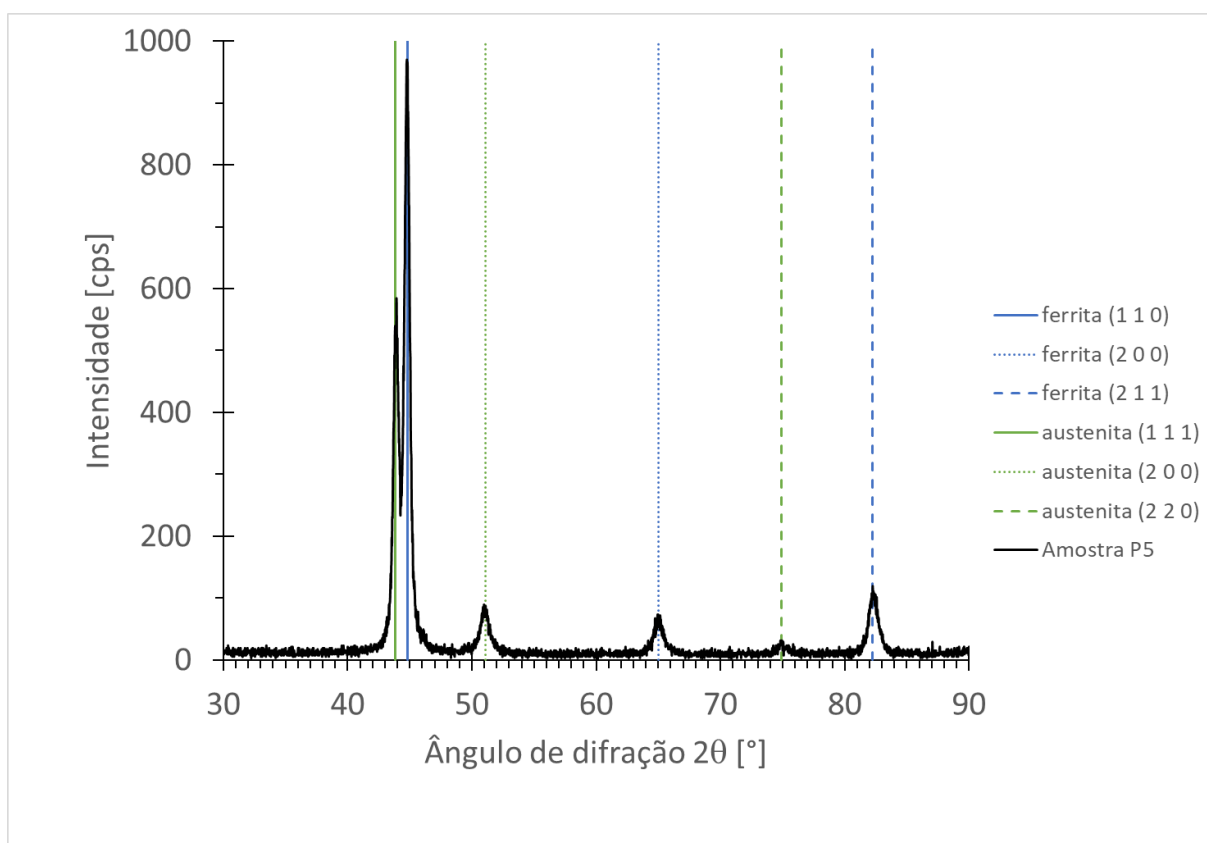


Figura 99: Difratograma da amostra P5

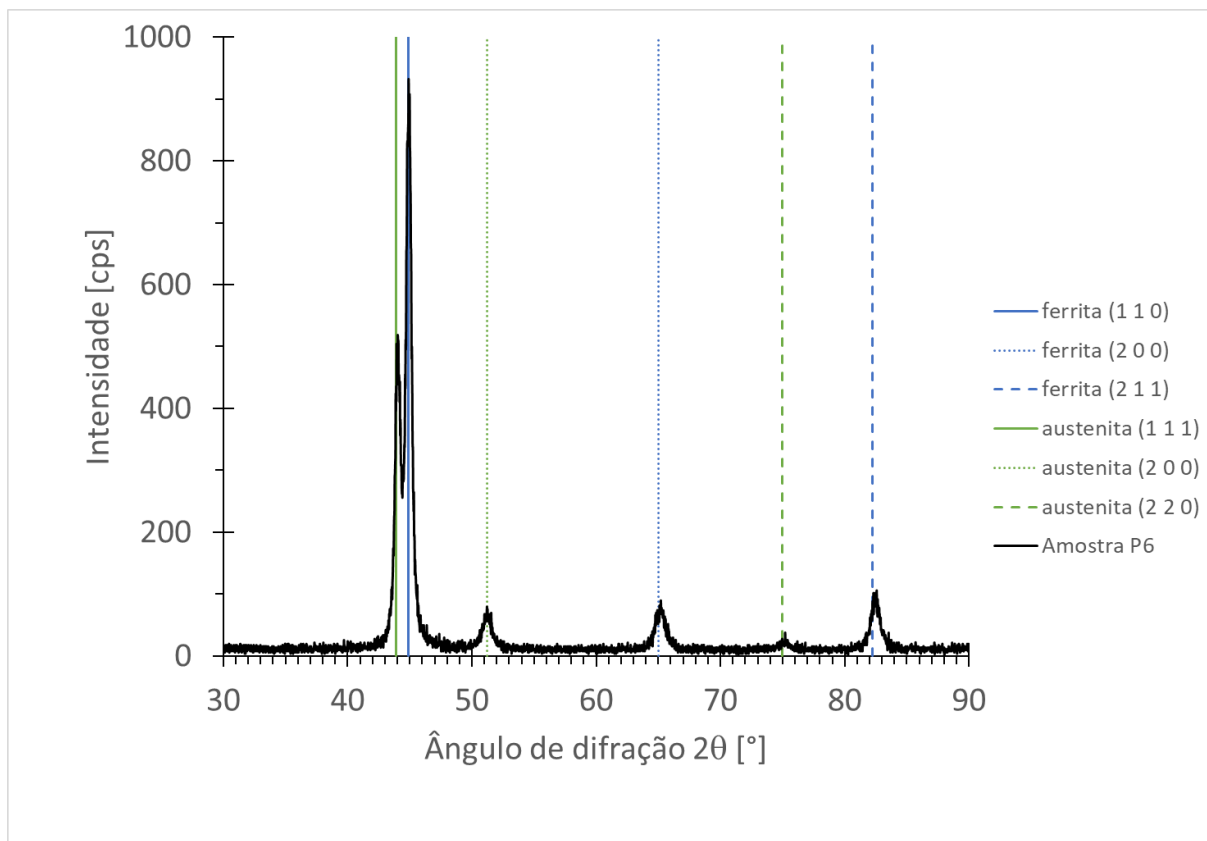


Figura 100: Difratoograma da amostra P6

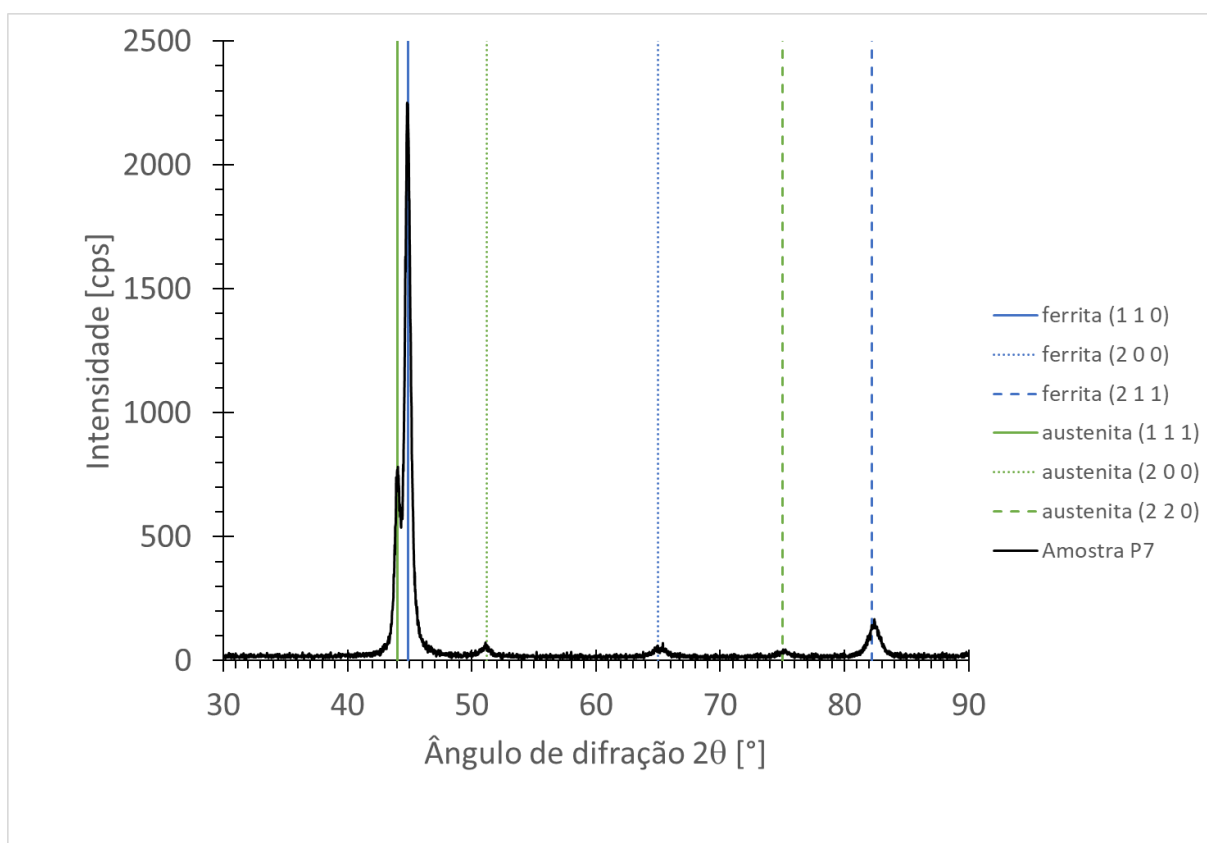


Figura 101: Difratoograma da amostra P7

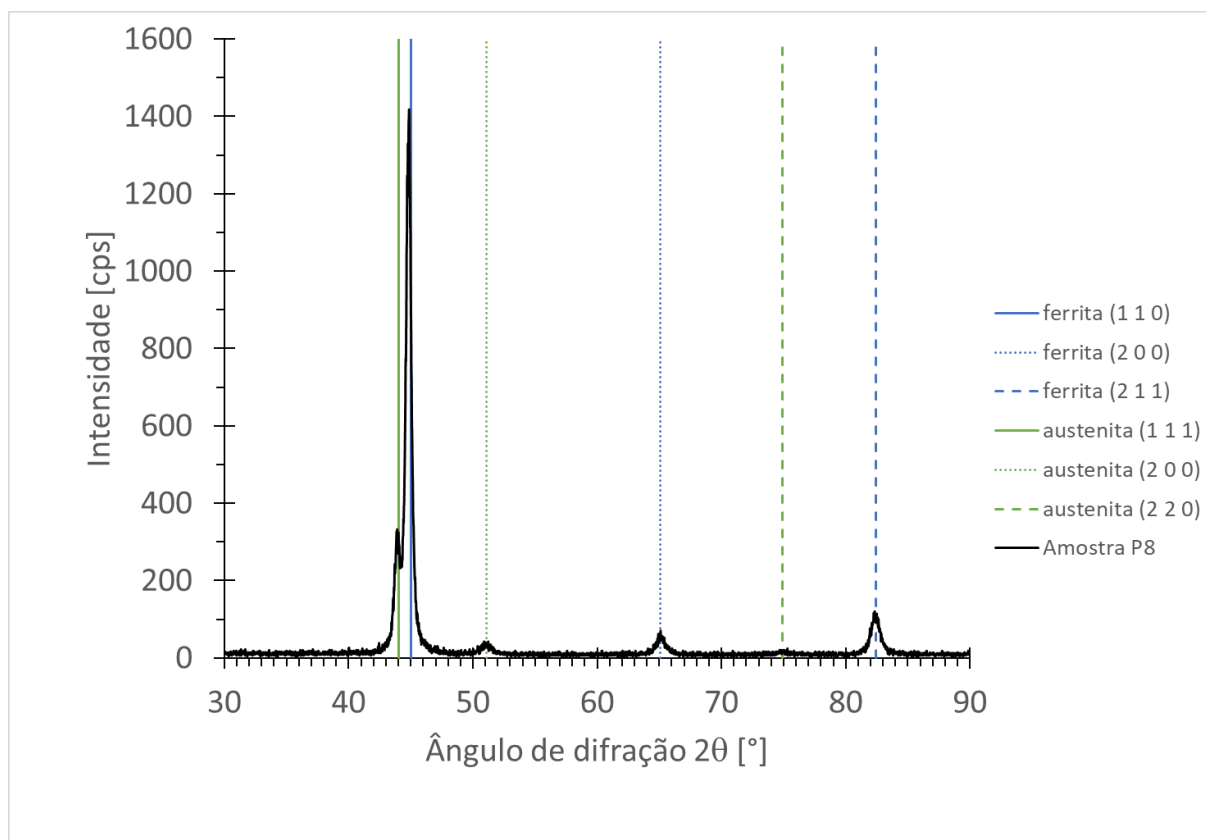


Figura 102: Difractograma da amostra P8