

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Estudo da reversão da austenita em aço inoxidável martensítico-ferrítico para
aplicação no setor de óleo e gás

Autora: Tatiane Augusta Almeida dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono

Co-orientador: Eng. Dr. Ricardo Nolasco de Carvalho

Fevereiro/2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tatiane Augusta Almeida dos Santos

ESTUDO DA REVERSÃO DA AUSTENITA EM AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-
FERRÍTICO PARA APLICAÇÃO NO SETOR DE ÓLEO E GÁS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa da Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Area de concentração: Metalurgia Física

Orientador: Prof. Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono

Co-orientador: Eng. Dr. Ricardo Nolasco de Carvalho

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2014

S237e

Santos, Tatiane Augusta Almeida dos.

Estudo da reversão da austenita em aço inoxidável martensítico-ferrítico para aplicação no setor de óleo e gás [manuscrito] / Tatiane Augusta Almeida dos Santos. – 2014.

xi, 71 f., enc.: il.

Orientador: Vicente Tadeu Lopes Buono.

Coorientador: Ricardo Nolasco de Carvalho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 67-71.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses. 3. Aço inoxidável - Teses. 4. Austenita - Teses. I. Buono, Vicente Tadeu Lopes. II. Carvalho, Ricardo Nolasco de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 669(043)

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Vicente Buono pelos ensinamentos, orientação, disponibilidade e vivência que foram fundamentais para o desenvolvimento do trabalho em questão.

Ao Eng. Dr. Ricardo Nolasco pelo auxílio na proposição do assunto para o estudo e pelos ensinamentos diários.

Aos senhores Silvani da Silva, Lauro Braga, Antônio Esteves e Marcelo Pereira pela disponibilidade e excelente qualidade dos serviços executados na preparação de amostras.

À Daniela Gomes pela sua grande dedicação durante a realização do trabalho.

À Eng. Dra. Marília Lima e ao Dr. Rafael Cury pelos preciosos ensinamentos essenciais para meu desenvolvimento profissional.

À Dra. Adriana Rocha do Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Soldagem e Corrosão LNDC/UFRJ pela amizade e solicitude.

Aos meus irmãos Leonardo, Eduardo e Fernanda e aos meus pais Eustáquio (*in memoriam*) e Maria Rosália pelo carinho e apoio e incentivo.

Ao Rafael Braga pelo companheirismo, paciência, apoio e inspiração.

Sumário

1.	Introdução	1
2.	Objetivo	3
3.	Revisão Bibliográfica.....	4
3.1	Aços Inoxidáveis Martensítico-Ferríticos.....	4
3.2	Aços Inoxidáveis Supermartensíticos.....	5
3.2.1	Influência dos principais elementos de liga no AIS	7
3.2.2	Balanço entre fases no sistema 0,01%C-Fe-Cr-Ni-Mo.....	14
3.2.3	Propriedades mecânicas dos AIS	15
3.2.4	Efeito da austenita retida nas propriedades mecânicas dos AIS....	16
3.2.5	Efeito da ferrita δ nas propriedades mecânicas dos AIS.....	18
4.	Materiais e Métodos.....	20
4.1	Materiais	20
4.2	Metodologia.....	20
4.2.1	Descrição geral.....	20
4.2.2	Avaliação da reversão da austenita	21
	<i>Difratometria de raios X in situ</i>	21
	<i>Caracterização dos corpos de prova após os ciclos de revenimento no DRX in situ</i>	27
4.2.3	Efeito da austenita retida nas propriedades do material	28
	<i>Tratamentos térmicos em laboratório</i>	28
	<i>Ensaio de tração</i>	28
	<i>Ensaio de impacto Charpy-V-notch</i>	29
	<i>Ensaio de dureza</i>	29
	<i>Caracterização microestrutural</i>	29

5.	Resultados e Discussão.....	30
5.1	Avaliação da austenita	30
	<i>Difratometria de raios X in situ.....</i>	<i>30</i>
	<i>Caracterização dos corpos de prova após os ciclos de revenimento no DRX in situ</i>	<i>46</i>
5.2	Efeito da austenita retida nas propriedades do aço.....	55
	<i>Tratamentos térmicos em laboratório.....</i>	<i>56</i>
	<i>Ensaio mecânicos</i>	<i>57</i>
	<i>Caracterização microestrutural</i>	<i>60</i>
6.	Conclusões	65
7.	Sugestões para trabalhos futuros	66
8.	Referências Bibliográficas	67
9.	Dados biográficos do autor.....	72

Lista de Figuras e Tabelas

Figura 3.1: Efeito da temperatura na taxa de corrosão localizada e corrosão sob tensão por sulfetos de um aço inoxidável Martensítico convencional AISI 420 e de um aço inoxidável Supermartensítico (0,02C 12Cr 5,5Ni 2Mo). Condições: 0,001MPa H ₂ S, 3MPa CO ₂ , 5% NaCl, 100% do limite de escoamento, imersão por 336h ⁽¹¹⁾	6
Tabela 3.1: Composições típicas de aços inoxidáveis Supermartensíticos ⁽¹¹⁾	7
Figura 3.2: Regiões das fases austenita, ferrita δ e ferrita α do diagrama ternário Fe-Cr-C para uma concentração de carbono de 0,01% ⁽¹⁾	8
Figura 3.3: Influência do molibdênio sobre o campo austenítico no sistema Fe-Cr ⁽¹⁾	9
Figura 3.4: (a) Efeito do molibdênio na resistência a corrosão em meio contendo CO ₂ a 180°C para duas quantidades de níquel (corpos de prova imersos por 7 dias). (b) Efeito do molibdênio na resistência à CST (tensão aplicada: 100% do limite de escoamento). Composição da liga 0,025C 13Cr 0,45Mn ⁽¹³⁾	10
Figura 3.5: Diagrama ternário Fe Cr C com em liga de 13%Cr. L, c ₁ e c ₂ se referem à fase líquida, M ₂₃ C ₆ e M ₇ C ₃ respectivamente ⁽¹⁷⁾	11
Figura 3.6: Efeito do níquel no campo austenítico do diagrama Fe-Cr ⁽¹⁷⁾	12
Figura 3.7: (a) Microestrutura martensita revenida típica de uma liga Ti-AIS, ataque Villela. (b) Círculos indicam precipitados de carbonitreto de Ti(C,N) ⁽²⁰⁾	13
Figura 3.8: Diagrama mostrando as fronteiras entre as fases formadas após austenitização a 1050°C e resfriamento ao ar para o sistema 0,01%C-Fe-Cr-Ni-Mo ⁽¹⁴⁾	15
Figura 3.9: Relação níveis de propriedades mecânicas nos aços AIS e nos aços inoxidáveis Martensíticos baixa liga relacionados aos níveis dos graus API ⁽²²⁾	16
Figura 3.10: Efeito da temperatura de revenimento na quantidade de austenita retida em liga de AIS ⁽²⁸⁾	17
Figura 3.11: Observações em microscópio eletrônico de transmissão mostrando a morfologia e distribuição da austenita em amostras revenidas (a) a 600°C durante 10.800s, (b) a 640°C durante 1.800s e (c) a 680°C durante 180s ⁽⁷⁾	17
Figura 3.12: Comparação das curvas de transição ⁽²⁹⁾	19
Tabela 4.1: Composição química (% em peso) da liga utilizada.....	20

Figura 4.1: Fluxograma contendo as etapas do trabalho realizado.....	21
Figura 4.2: Difratorômetro de raios X D8 Discover (Bruker AXS).....	22
Figura 4.3: Desenho indicando seção utilizada para a usinagem da amostra.....	23
Figura 4.4: a) e b) Cúpula para aquecimento Anton Paar.....	24
Figura 4.5: Unidade de controle de temperatura Eurotherm/Anton Paar.	25
Tabela 4.2: Temperaturas e tempo de encharque planejados para a realização dos ciclos de revenimento do DRX <i>in situ</i>	26
Tabela 4.3: Temperaturas e tempo de encharque planejados para a realização dos tratamentos em laboratório dos corpos de prova.....	28
Tabela 5.1: Temperaturas e tempo de encharque realizados nos ciclos de revenimento do DRX <i>in situ</i>	31
Figura 5.1: Difratogramas da amostra que foi tratada a 600°C indicando de a) a h) respectivamente a varredura à temperatura ambiente antes do início do tratamento, varredura após 660s, 1.320s, 1.980s, 2.640s, 3.300s, 3.960s e à temperatura ambiente após término do tratamento e subsequente resfriamento	32
Figura 5.2: Difratogramas da amostra que foi tratada a 650°C indicando de a) a h) respectivamente a varredura à temperatura ambiente antes do início do tratamento, varredura após 660s, 1.320s, 1.980s, 2.640s, 3.300s, 3.960s e à temperatura ambiente após término do tratamento e subsequente resfriamento.	33
Figura 5.3: Difratogramas da amostra que foi tratada a 675°C indicando de a) a h) respectivamente a varredura à temperatura ambiente antes do início do tratamento, varredura após 660s, 1.320s, 1.980s, 2.640s, 3.300s, 3.960s e à temperatura ambiente após término do tratamento e subsequente resfriamento.	34
Figura 5.4: Difratogramas da amostra que foi tratada a 700°C indicando de a) a h) respectivamente a varredura à temperatura ambiente antes do início do tratamento, varredura após 660s, 1.320s, 1.980s, 2.640s, 3.300s, 3.960s e à temperatura ambiente após término do tratamento e subsequente resfriamento.	35
Figura 5.5: Difratogramas da amostra que foi tratada a 725°C indicando de a) a h) respectivamente a varredura à temperatura ambiente antes do início do tratamento, varredura após 660s, 1.320s, 1.980s, 2.640s, 3.300s, 3.960s e à temperatura ambiente após término do tratamento e subsequente resfriamento.	36

Figura 5.6: Difrátogramas da amostra que foi tratada a 750°C indicando de a) a h) respectivamente a varredura à temperatura ambiente antes do início do tratamento, varredura após 660s, 1.320s, 1.980s, 2.640s, 3.300s, 3.960s e à temperatura ambiente após término do tratamento e subsequente resfriamento	37
Tabela 5.2: Quantificação das fases de acordo com as temperaturas e tempo de tratamento realizadas nos ciclos de revenimento do DRX <i>in situ</i>	38
Figura 5.7: Evolução da austenita durante o tratamento entre 600°C e 750°C.....	39
Figura 5.8: Quantidades de austenita revertida e austenita retida para cada temperatura de tratamento.....	40
Figura 5.9: Variação da fração de austenita transformada com a temperatura de revenimento.....	41
Figura 5.10: Variação da fração de austenita transformada com o tempo de acordo com a equação (3).	42
Tabela 5.3: Resultados da regressão linear.....	43
Tabela 5.4: Parâmetros cinéticos calculados a partir da equação (3).....	44
Figura 5.11: Regressão para se obter a energia de ativação de acordo com equação (4).	45
Tabela 5.5: Resultados da regressão linear para cálculo da energia de ativação.....	45
Figura 5.12: Imagens obtidas através de MO da amostra antes da realização dos ciclos de tratamento térmico no DRX <i>in situ</i>	46
Figura 5.13: Imagens obtidas através de MO das amostras após realização dos ciclos de tratamento térmico no DRX <i>in situ</i> em diferentes temperaturas.....	47
Figura 5.14: Imagens de elétrons secundários da amostra temperada com diferentes ataques apresentando estrutura bifásica martensítica-ferrítica e presença de partículas globulares (setas).....	49
Tabela 5.6: Análise química (% em peso) por EDS da matriz martensítica e ferrítica e das partículas encontradas.	49
Figura 5.15: Diagrama de equilíbrio de fases (ThermoCalc) do aço estudado.....	50

Figura 5.16: Imagens de elétrons secundários das amostras após realização dos ciclos de tratamento térmico no DRX in situ em diferentes temperaturas com os ataques <i>Villela III</i> e <i>V2A</i>	52
Tabela 5.7: Análise química (% em peso) por EDS da matriz martensítica e ferrítica, da austenita retida e das fases nos CG.....	55
Tabela 5.8: Dados medidos durante o tratamento térmico realizado em laboratório....	56
Figura 5.17: a) e b) Resultados do ensaio de tração versus as temperaturas de revenimento.	588
Figura 5.18: Resultados do ensaio de dureza versus as temperaturas de revenimento.	59
Figura 5.19: Resultados do ensaio de impacto Charpy-V-notch versus as temperaturas de revenimento.	60
Figura 5.20: Micrografias via MO das amostras após tratamentos térmicos realizados em laboratório nas temperaturas de 600, 674 e 750°C.	621
Figura 5.21: Imagens de elétrons secundários das amostras com tratamento de revenimento em laboratório realizado a a) 600°C, b) 674°C e c) 750°C.	643
Tabela 5.9: Análise química (% em peso) por EDS da matriz martensítica e ferrítica e da austenita retida.....	644

Lista de Notações

AIS	Aço Inoxidável Supermartensítico
AIMF	Aço Inoxidável Martensítico-Ferrítico
Ms	Temperatura para início da transformação martensítica
CST	Corrosão sob tensão
Mf	Temperatura final de transformação martensítica
MO	Microscopia óptica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios X
CG	Contorno de grão
LE	Limite de escoamento
RT	Resistência à tração

Resumo

A evolução da microestrutura de um aço inoxidável bifásico com estrutura martensítico-ferrítica (AIMF) foi estudada durante o tratamento térmico de revenimento através de medições *in situ* das frações de fase por difração de raios X. Para a liga de AIMF o revenimento é realizado para ajuste das propriedades do material e assim como ocorre com as ligas de aço inoxidável Supermartensítico (AIS), este tratamento é realizado em temperaturas intercríticas. Excelentes combinações de propriedades mecânicas e resistência à corrosão podem ser obtidas com a estabilização da austenita formada durante o revenimento para aços que apresentam este fenômeno. A estabilidade da austenita revertida durante o tratamento depende da composição química, temperatura e tempo de encharque. Após o resfriamento, uma quantidade da austenita revertida pode se transformar novamente em martensita enquanto outra pode permanecer retida na estrutura. Para conhecer melhor o efeito da presença da austenita retida na nova liga desenvolvida de AIMF e assim verificar se é possível aperfeiçoar as propriedades deste material é essencial avaliar a sua evolução microestrutural durante o revenimento. Neste trabalho, a reversão da austenita em diferentes temperaturas e tempos de revenimento foi analisada através de difração de raios X *in situ*. As amostras foram também caracterizadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura. As propriedades mecânicas após as diferentes condições de revenimento foram avaliadas em ensaios de tração, dureza e impacto. Foi observado que há uma temperatura crítica em que a austenita revertida se torna mais estável e não se transforma durante o resfriamento subsequente. Além da presença da austenita retida há também indícios de precipitação de outras fases as quais podem ter influenciado na queda da tenacidade do material.

Abstract

The microstructural evolution of dual-phase stainless steel with a martensitic-ferritic structure (AIMF) was investigated using in-situ high temperature X-ray diffraction. The tempering of this alloy is performed for adjustment of properties, and such treatment is accomplished at intercritical temperatures. The stability of austenite formed during this treatment depends on a number of factors, such as the local chemical composition, temperature and soaking time. After cooling, some amount of this reversed austenite may transform into untempered martensite while other part stay retained. To better understand the effect of retained austenite in this new alloy of AIMF and than verify if it is possible to improve this material properties it is essential to know the evolution and the relationship between these microstructures during tempering. In this work, the formation of reversed austenite was analyzed by means of HT-XRD at different temperatures and times. Specimens were also characterized using optical and scanning electron microscopy. Mechanical properties as strength, hardness and toughness were evaluated at different tempering conditions. It was observed that there is a critical tempering temperature in which reverted austenite tends to stabilize and remain untransformed during cooling. Nevertheless, beyond the presence of retained austenite was also detected precipitation of other phases which may have damaged the material toughness.

1. Introdução

Devido à excelente combinação de propriedades, os aços inoxidáveis Supermartensíticos (AIS), que contém de 11 a 13% de cromo e adições de níquel e molibdênio sempre atraíram o interesse da indústria de óleo e gás para a aplicação em extração de petróleo em alto mar (offshore). Para esta aplicação, empresas siderúrgicas produzem tubos de aço sem costura em diversas ligas, entre elas a de AIS, através do processo de laminação a quente e tratamento térmico de têmpera e revenimento. Esta liga combina elevada resistência mecânica, boa tenacidade, boa resistência a corrosão e soldabilidade, sendo uma alternativa mais econômica aos aços inoxidáveis Duplex em algumas aplicações.

Após a realização de diversos testes de corrosão em busca da aplicação dos AIS em determinados poços de extração de petróleo no pré-sal, verificou-se que seria necessário um material com melhor resistência a corrosão, porém com custo inferior ao dos aços inoxidáveis Duplex, dando origem ao projeto de desenvolvimento de uma modificação dos AIS o qual é chamado de aço inoxidável Martensítico-Ferrítico (AIMF).

A liga de AIMF foi desenvolvida baseando-se nos AIS e adicionando-se maiores quantidades de cromo e molibdênio, elementos essenciais para a resistência a corrosão. Atualmente, esta nova liga está na fase final de seu desenvolvimento e diversos estudos foram lançados buscando melhor conhecimento do comportamento da mesma.

É conhecido que a robustez das propriedades dos AIS depende fortemente da sua microestrutura final, especificamente da fração de austenita retida, a qual é muito sensível ao tratamento térmico. Para atingir as propriedades adequadas, o tratamento térmico deste material consiste em austenização, seguida de têmpera em água até a temperatura ambiente para a formação de martensita, e subsequente revenimento. Para a nova liga desenvolvida, rotas de tratamento similares a adotada para os AIS foram propostas e esperava-se comportamento similar. O revenimento dos AIMF, da mesma forma que nos AIS, é realizado em temperaturas ligeiramente acima de A_{c1} e, desta forma, pode-se provocar a reversão da martensita em austenita. Para os AIS, a

austenita revertida durante o revenimento pode se manter retida na microestrutura ou se transformar novamente em martensita (martensita recém formada). Do mesmo modo, devido à similaridade da liga, é também esperada a ocorrência deste fenômeno durante o revenimento do AIMF.

Neste trabalho foi realizado o estudo do fenômeno da reversão da austenita durante o revenimento em amostras da nova liga de AIMF tendo em vista a compreensão deste fenômeno na nova liga e da sua influência nas propriedades do material.

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral estudar o fenômeno da reversão da austenita em um aço inoxidável Martensítico-Ferrítico (AIMF), avaliando-se as frações de austenita transformada.

Os objetivos específicos são:

- a) Caracterização da austenita retida;
- b) Avaliação da cinética de reversão da austenita;
- c) Avaliação das propriedades da liga de acordo com diferentes quantidades de austenita retida.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Aços Inoxidáveis Martensítico-Ferríticos

Os aços inoxidáveis Martensítico-Ferríticos (AIMF) foram desenvolvidos visando o atendimento a demandas da indústria de óleo e gás para a aplicação como tubos de revestimento (*casing*) e tubos de produção (*tubing*) no setor de óleo e gás^(8, 9). Para a aplicação em determinados poços do pré-sal têm sido requeridos materiais com capacidade elevada de resistência a corrosão em ambientes contendo elevada pressão parcial de CO₂, baixo pH, pequenas quantidades de H₂S e elevada quantidade de cloretos. Assim, é necessário que as ligas aplicadas tenham elevada resistência mecânica (acima de 655MPa), tenacidade e melhor resistência a corrosão que os materiais existentes no mercado (aços inoxidáveis Martensítico e Supermartensítico). O AIMF foi desenvolvido pela indústria siderúrgica baseado nos aços inoxidáveis Supermartensíticos (AIS), porém com estrutura martensítico-ferrítica. Esta liga foi desenvolvida com o objetivo de ter maior resistência à corrosão em relação aos AIS, porém com maior viabilidade econômica que os aços inoxidáveis Duplex.

Este aço tem composição química similar aos AIS com adições de cromo, molibdênio e cobre de forma a favorecer o aumento da resistência a corrosão da liga. A microestrutura deste material é composta por matriz martensítica com 20 a 50% de ferrita δ , podendo conter pequenas quantidades de austenita retida e carbonitreto de nióbio. No entanto, ainda que tenha esta elevada quantidade de ferrita δ muitas vezes indesejada de acordo com a literatura⁽¹⁾, os AIMF são processados de forma que o balanço das fases austenita e ferrita δ durante o processo de laminação em altas temperaturas seja de tal forma que a tenacidade a quente do material seja preservada⁽¹⁰⁾.

Dado que esta classe de materiais é relativamente recente, não há muitas publicações a respeito da mesma. Assim, a revisão bibliográfica citada nos próximos tópicos será referente aos AIS.

3.2. Aços Inoxidáveis Supermartensíticos

Na indústria de óleo e gás é desejável a utilização de materiais resistentes à corrosão e que sejam economicamente viáveis para a aplicação em linhas de tubulações *onshore* e *offshore*. Visando estas aplicações, estes materiais devem possuir⁽¹⁾:

- Adequada resistência à corrosão considerando que os fluidos transportados podem conter cloretos, CO₂ e H₂S, a temperaturas de até 150°C e com valores de pH tão baixos quanto 3;
- Elevada resistência, permitindo a fabricação de tubos com paredes mais finas o que reduz peso e custo;
- Boa tenacidade ao impacto em baixas temperaturas;
- Boa soldabilidade, de forma que sejam necessários apenas tratamentos térmicos pós-soldagem de curta duração, ou até mesmo que dispense estes tratamentos.

Como atendem a estes requisitos, os AIS vêm sendo utilizados na indústria petrolífera como dutos de condução, substituindo em certas aplicações os caros aços inoxidáveis Duplex⁽¹⁻⁴⁾.

Comparados com seus predecessores (os aços inoxidáveis Martensíticos), os AIS possuem maior resistência a corrosão uniforme e localizada, assim como à corrosão sob tensão associada a sulfetos (Figura 3.1). Estas ligas possuem também maiores limites de escoamento e resistência em relação a alguns graus de aços inoxidáveis Duplex⁽¹¹⁾.

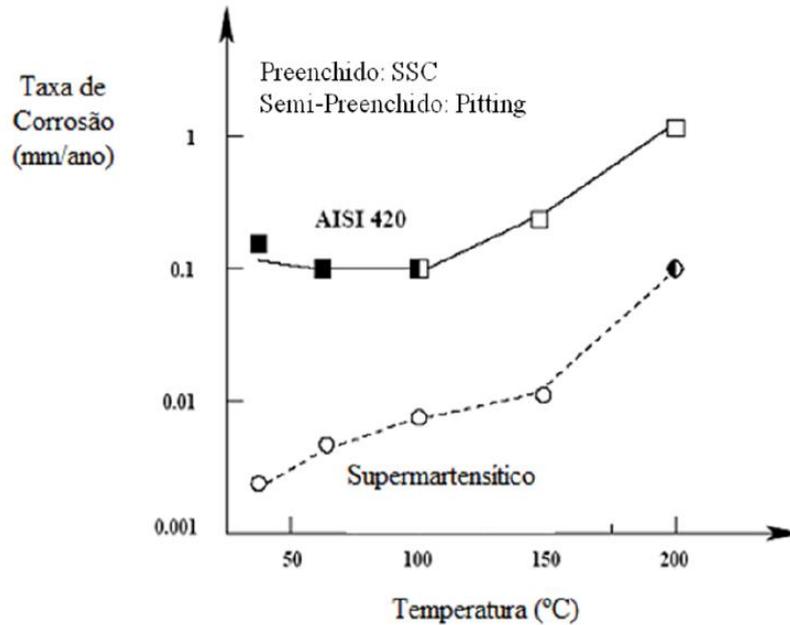


Figura 3.1: Efeito da temperatura na taxa de corrosão localizada e corrosão sob tensão por sulfetos de um aço inoxidável Martensítico convencional AISI 420 e de um aço inoxidável Supermartensítico (0,02C 12Cr 5,5Ni 2Mo). Condições: 0,001MPa H₂S, 3MPa CO₂, 5% NaCl, 100% do limite de escoamento, imersão por 336h⁽¹¹⁾.

Os AIS são aços inoxidáveis Martensíticos de baixo carbono com concentrações entre 11 e 13% de cromo, juntamente com adições de níquel e molibdênio. Estes aços apresentam não só uma boa resistência a corrosão devido ao elevado teor de cromo, mas também uma elevada resistência mecânica proveniente da microestrutura martensítica. O conceito desta liga está na redução do teor de carbono, promovendo assim a elevação do teor de cromo efetivo na liga, o acréscimo de níquel para manter uma microestrutura puramente martensítica e evitar a formação de ferrita δ , e a adição de molibdênio, elemento este que aumenta a resistência a corrosão de uma maneira geral. A redução do teor de carbono também reduz a tendência do aço em formar microestruturas de maior resistência, porém mais frágeis, melhorando a soldabilidade dos AIS⁽¹⁾.

Os AIS são divididos em três grupos: baixa liga (11Cr 2Ni), média liga (12Cr 4,5Ni 1,5Mo) e alta liga (12Cr 6,5Ni 2,5Mo), as quais têm suas respectivas faixas de

composição mostradas Tabela 3.1. As três classes possuem propriedades mecânicas semelhantes, diferindo entre si quanto a sua resistência a corrosão e temperatura de início de formação da martensita, Ms. A escolha da classe mais adequada a uma determinada aplicação dependerá da natureza e agressividade do ambiente ao qual o aço será submetido ^(11,12).

Tabela 3.1: Composições típicas de aços inoxidáveis Supermartensíticos⁽¹¹⁾.

Ligas	%C (máx.)	%N (máx.)	%S (máx.)	%Si (máx.)	%Mn (máx.)	%P (máx.)	%Cu	%Cr	%Ni	%Mo
11Cr	0,015	0,012	0,002	0,2	2,0	0,3	0,2-0,6	10,5-11,5	1,5-1,5	0,1
2,5Ni										
12Cr	0,015	0,012	0,002	0,2	2,0	0,3	0,2-0,6	11-13	4-5	1-2
4,5Ni										
1,5Mo										
12Cr	0,015	0,012	0,002	0,2	2,0	0,3	0,2-0,6	11-13	6-7	2-3
6,5Ni										
2,5Mo										

3.2.1. Influência dos principais elementos de liga no AIS

Cromo

O cromo é um elemento capaz de formar um filme superficial aderente de óxido rico em cromo, sendo esta camada passiva formada espontaneamente na presença de oxigênio⁽¹⁾. Ele é o principal elemento de liga dos aços inoxidáveis e, em geral, é o responsável pela resistência a corrosão destas ligas. Um mínimo de 10,5% é necessário para a formação de uma camada passiva aderente e contínua sobre a superfície do aço. Uma vez que o filme esteja formado, o mesmo atua como uma barreira que isola o metal de boa parte dos ambientes corrosivos externos⁽⁴⁾.

De acordo com o diagrama mostrado na Figura 3.2, o cromo se comporta como um elemento alfacêneo, ou seja, estabilizante da ferrita. Neste diagrama Fe-Cr, a ferrita formada a partir do resfriamento da liga fundida é conhecida como ferrita δ , enquanto a

ferrita formada a partir da austenita é conhecida como ferrita α , em analogia com os microconstituintes encontrados em aços carbono comuns. Os dois tipos de ferrita apresentam diferentes morfologias de grão: a ferrita δ possui, normalmente, granulometria mais grosseira que a ferrita α , e apresenta características típicas de microestruturas provenientes da solidificação⁽¹⁾.

Ainda de acordo com o diagrama de equilíbrio mostrado na Figura 3.2, o aço pode apresentar estrutura martensítica, ferrítica ou mista, a depender da composição. Quando o teor de cromo encontra-se abaixo de 12%, é possível obter uma estrutura totalmente martensítica dado que o aço torna-se completamente austenítico em temperaturas elevadas. Tais aços, quando resfriados rapidamente a partir da austenita, tornam-se martensíticos, constituinte metaestável. Já um teor de cromo superior a 14% corresponde a uma liga completamente ferrítica em toda a faixa de temperatura correspondente ao estado sólido, não podendo, portanto, ser endurecida através do tratamento térmico de têmpera. Entre o campo austenítico e a região totalmente ferrítica do diagrama (entre 12 e 14% de cromo), há uma faixa estreita de composições que define os aços semi-ferríticos, com uma microestrutura que consiste de ferrita δ remanescente da solidificação e martensita formada a partir do resfriamento rápido da austenita⁽¹⁾.

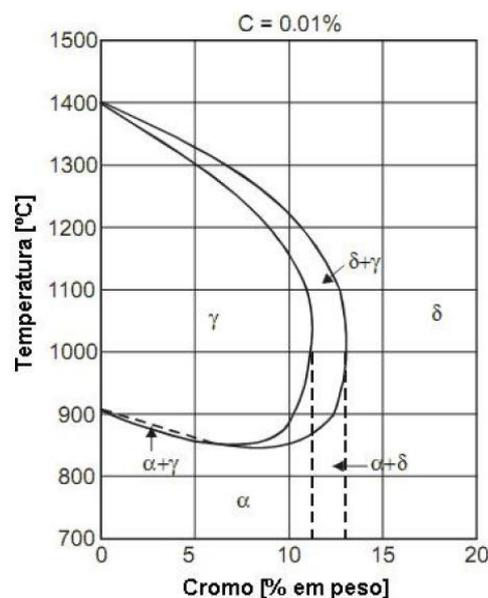


Figura 3.2: Regiões das fases austenita, ferrita δ e ferrita α do diagrama ternário Fe-Cr-C para uma concentração de carbono de 0,01%⁽¹⁾.

Molibdênio

Algumas das classes dos AIS apresentam adições de molibdênio, o que é essencial para o aumento da resistência à corrosão, reduzindo a taxa de corrosão generalizada, melhorando a resistência à corrosão localizada e também reduzindo a susceptibilidade do aço à corrosão sob tensão por sulfetos⁽¹³⁻¹⁶⁾. Sendo o molibdênio um forte estabilizador da ferrita, como mostra a Figura 3.3, sua adição estreita significativamente a região austenítica, necessitando então que a mesma seja balanceada com a adição de elementos gamagêneos, tais como o Níquel para que seja mantida estrutura completamente martensítica após resfriamento. Dependendo do grau de resistência a corrosão que se deseja atingir, a concentração de molibdênio nos AIS pode variar entre 0 e 3%⁽¹⁾.

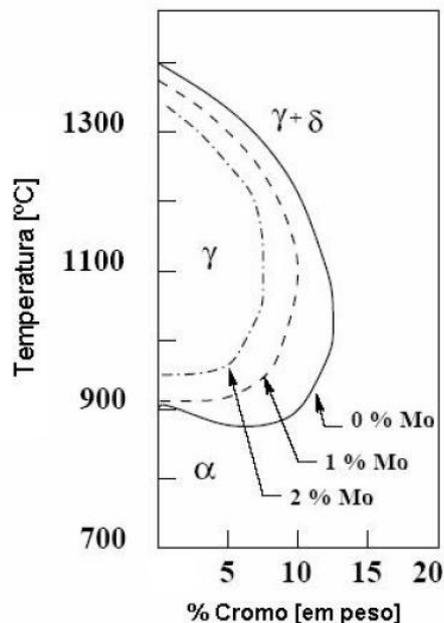


Figura 3.3: Influência do molibdênio sobre o campo austenítico no sistema Fe-Cr⁽¹⁾.

Ligas com molibdênio têm a taxa de corrosão generalizada e a susceptibilidade à corrosão sob tensão (CST) diminuída. Considerando-se 2%Mo, ou teores acima deste valor, o aço não sofre CST, enquanto que em aços com 1%, ou sem adição de molibdênio, ocorre CST ou formação de pite, conforme mostrado na Figura 3.4.

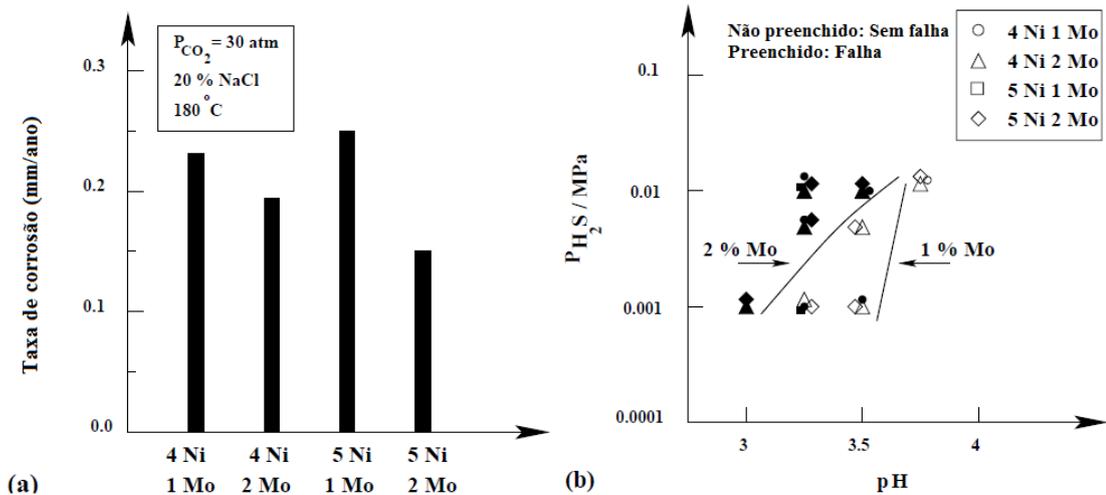


Figura 3.4: (a) Efeito do molibdênio na resistência a corrosão em meio contendo CO_2 a 180°C para duas quantidades de níquel (corpos de prova imersos por 7 dias). (b) Efeito do molibdênio na resistência à CST (tensão aplicada: 100% do limite de escoamento).
Composição da liga 0,025C 13Cr 0,45Mn⁽¹³⁾.

Carbono e Nitrogênio

Para se obter uma estrutura totalmente martensítica à temperatura ambiente, levando-se em consideração a adição de molibdênio nesta liga, o campo austenítico deve ser expandido. Carbono e nitrogênio são elementos fortemente estabilizadores da austenita em ligas de Fe-Cr (Figura 3.5). Contudo, em aços Supermartensíticos, os teores destes elementos devem ser mantidos tão baixos quanto possível, o que corresponde a algo em torno de 0,01% em peso. A presença destes elementos em maior quantidade levaria ao aumento da dureza da martensita e, portanto, susceptibilidade à corrosão sob tensão por sulfetos e fragilização por hidrogênio. Além disso, carbono e nitrogênio na presença de cromo entre 11 e 13% e molibdênio na faixa de 0 a 3% podem conduzir à formação de precipitados da forma $M_{23}C_6$ e M_2X , que diminuem o teor efetivo de cromo e molibdênio em solução sólida e, conseqüentemente, diminuem a resistência à corrosão^(14-16, 18).

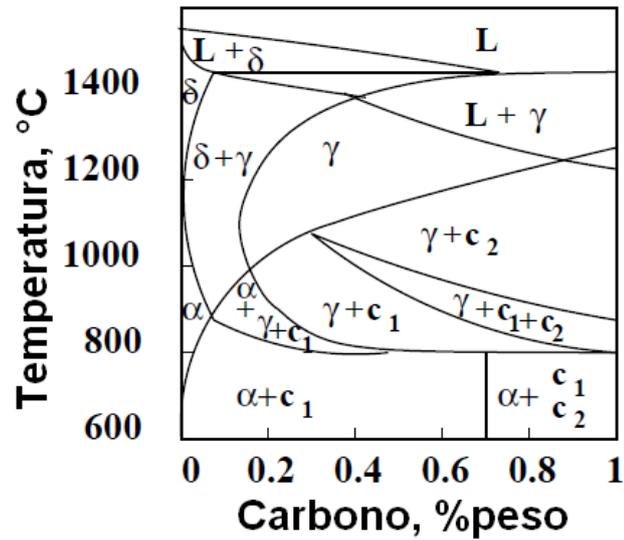


Figura 3.5: Diagrama ternário Fe Cr C com em liga de 13%Cr. L, c₁ e c₂ se referem à fase líquida, M₂₃C₆ e M₇C₃ respectivamente⁽¹⁷⁾.

Níquel

Devido aos baixos teores de carbono e nitrogênio, é necessário utilizar elementos substitucionais estabilizantes de austenita tais como o níquel, cobalto, cobre e manganês. Desta forma, a microestrutura obtida será composta apenas de martensita e evita-se o surgimento indesejado da ferrita δ . O mais forte estabilizador da austenita é o níquel, contribuindo também para o aumento da tenacidade nas ligas em que é adicionado. A forte influência deste elemento nas dimensões do campo austenítico de um sistema Fe-Cr é mostrada na Figura 3.6⁽¹⁾.

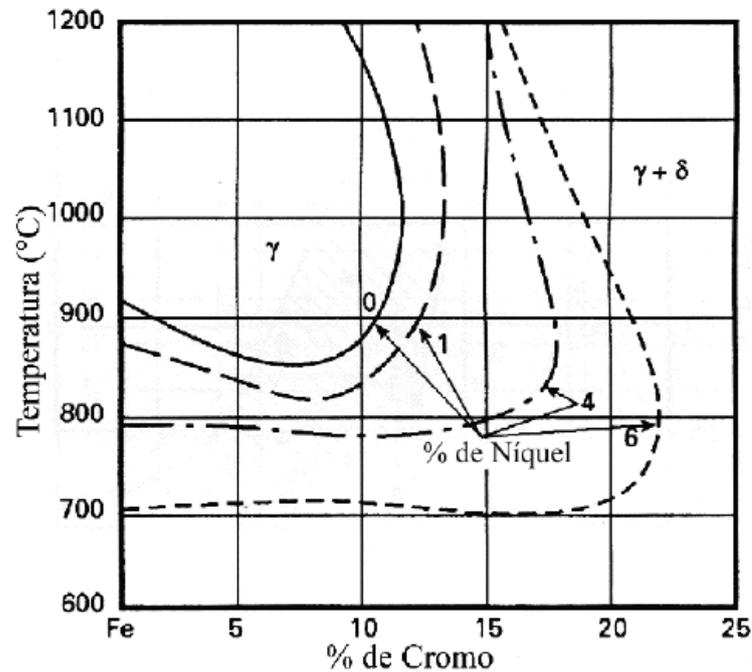


Figura 3.6: Efeito do níquel no campo austenítico do diagrama Fe-Cr⁽¹⁷⁾.

Nos AIS, a relação entre cromo e níquel equivalente controla a formação de martensita e austenita retida. O volume de austenita retida pode representar desde pequenas quantidades, como nos AIS baixa liga, até volumes de 40% no caso dos AIS alta liga. A presença de austenita é benéfica considerando-se a dissolução de carbonitreto de cromo e de molibdênio nesta fase, elevando assim a concentração destes elementos dissolvidos na matriz⁽¹⁹⁾.

Titânio

O titânio é comumente utilizado em aços como um “estabilizador e refinador de grão” e forma precipitados de carbonitreto $Ti(C,N)$ muito estáveis. Este elemento limita a precipitação de carbonitreto de cromo, molibdênio e vanádio, tais como M_2X e MX , que poderiam reduzir a resistência à corrosão e provocar endurecimento secundário durante o revenimento⁽¹⁴⁾.

De acordo com a literatura o AIS com adições de titânio austenitizado a 1000°C por 5 minutos, temperado em água e revenido a 630°C por 45 minutos fornece uma microestrutura formada por martensita revenida, conforme mostra a Figura 3.7, com tamanho de grão em torno de 10µm e precipitados de carbonitretos de titânio Ti(C,N) de 70nm. Esta microestrutura resulta em um material com excelentes propriedades mecânicas⁽²⁰⁾.

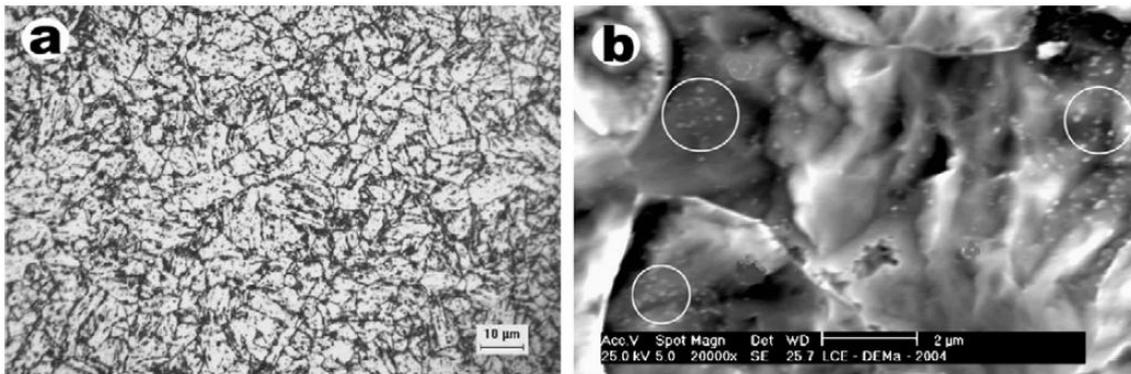


Figura 3.7: (a) Microestrutura martensita revenida típica de uma liga Ti-AIS, ataque Villela. (b) Círculos indicam precipitados de carbonitretos de Ti(C,N)⁽²⁰⁾.

Outros elementos de liga

Manganês pode ser adicionado nos AIS em concentrações acima de 2% em peso, para substituir o níquel por razões econômicas, pois se trata também de elemento estabilizador da austenita. Entretanto, a adição deste elemento é complexa devido a interações com enxofre, formando sulfetos de manganês, que possuem efeito negativo na resistência à corrosão⁽²¹⁾.

Nesta liga, o elemento silício atua como estabilizador da ferrita, porém é adicionado por ser essencial como desoxidante durante o refino do aço. Para manter uma microestrutura completamente austenítica em temperaturas elevadas, a concentração de silício não pode exceder 0,7% em peso⁽²¹⁾.

O cobre é considerado por muitos autores como elemento que contribui para a resistência a corrosão em ambientes contendo CO_2 e H_2S . Se adicionado em teores maiores que 1-2% em peso pode aumentar a resistência e reduzir a tenacidade^(16, 22, 23).

O nióbio, assim como o titânio, inibe a formação de carboneto de cromo devido à sua maior afinidade pelo carbono. Deste modo, com a precipitação do carbonitreto de nióbio em precipitados nanométricos (5-15nm), o cromo permanece em solução sólida⁽²⁴⁻²⁶⁾.

Alguns elementos indesejados como enxofre e fósforo são sempre mantidos com teores os mais baixos possíveis, tipicamente abaixo de 50ppm e 200ppm, respectivamente, para manter uma boa capacidade de deformação a quente e reduzir a susceptibilidade à corrosão CST⁽²¹⁾.

3.2.2. Balanço entre fases no sistema 0,01%C-Fe-Cr-Ni-Mo

Baseado em observações microestruturais, o diagrama mostrado na Figura 3.8 representa as fronteiras entre as regiões das fases martensita, ferrita e austenita (e a coexistência entre elas) obtidas na temperatura ambiente para o sistema 0,01%C-Fe-Ni-Mo após austenitização a 1050°C e resfriamento ao ar. Sendo o níquel um elemento gamagêneo, ele inibe a formação de ferrita δ nas temperaturas de solubilização e, em quantidades maiores, faz com que a austenita se torne excessivamente estável, de modo que a austenita retida remanescerá na microestrutura devido à queda da temperatura final de transformação da martensita (M_f) abaixo da temperatura ambiente^(2, 5-7). O diagrama mostra também que com o aumento da concentração de molibdênio de 0 para 2%, a área correspondente a uma microestrutura completamente martensítica é consideravelmente reduzida. De acordo com o diagrama, um aço com 13%Cr e 2%Mo deveria possuir concentração de níquel na faixa de 4 a 8% em peso para se obter uma microestrutura completamente martensítica^(14, 24).

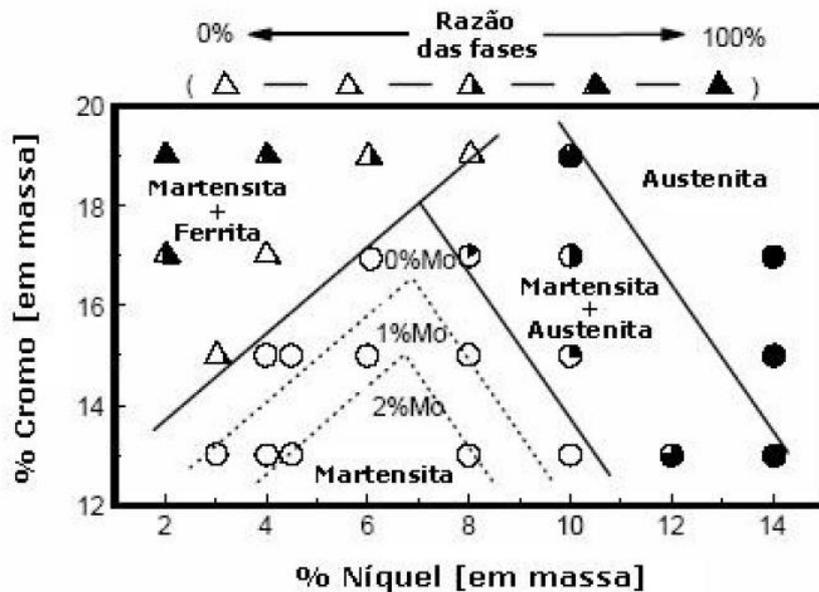


Figura 3.8: Diagrama mostrando as fronteiras entre as fases formadas após austenitização a 1050°C e resfriamento ao ar para o sistema 0,01%C-Fe-Cr-Ni-Mo⁽¹⁴⁾.

3.2.3. Propriedades mecânicas dos AIS

As propriedades mecânicas básicas dos AIS são geralmente afetadas pela concentração de carbono, quantidade de elementos de liga e tipos de microestrutura formados. Além disso, as propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pelos processos de fabricação e de tratamento térmico. Em relação ao tratamento térmico, os AIS são temperados e revenidos (simples ou duplamente), onde os parâmetros de processo são definidos de modo a atingir determinados níveis de resistência conforme graus da norma da API. A Figura 3.9 apresenta a relação entre os níveis de limite de escoamento e resistência à tração dos AIS em comparação aos aços inoxidáveis Martensíticos de baixa liga, onde se observam valores superiores de ambas as propriedades para os AIS. Além disso, é mostrada uma correlação dos valores das propriedades mecânicas com os graus API (eixo X). O limite de escoamento para os AIS abrangem uma faixa entre 550 e 900MPa enquanto que a resistência à tração fica em uma faixa entre 800 e 1000MPa^(19, 27).

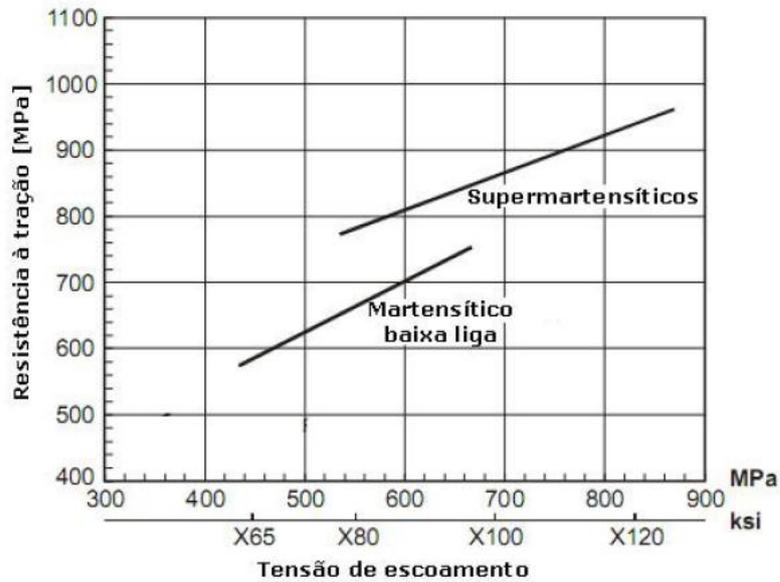


Figura 3.9: Relação níveis de propriedades mecânicas nos aços AIS e nos aços inoxidáveis Martensíticos baixa liga relacionados aos níveis dos graus API⁽²²⁾.

3.2.4. Efeito da austenita retida nas propriedades mecânicas dos AIS

A microestrutura dos AIS após um simples ou duplo tratamento de revenimento consiste em martensita e austenita retida, esta formada na etapa do revenimento (Figura 3.10). Esta austenita se apresenta com morfologia bastante refinada (Figura 3.11), sendo que os autores consideram tanto o contorno de grão da austenita prévia quanto os contornos aciculares das ripas da martensita como locais para a ocorrência da reversão da austenita^(6, 7, 28).

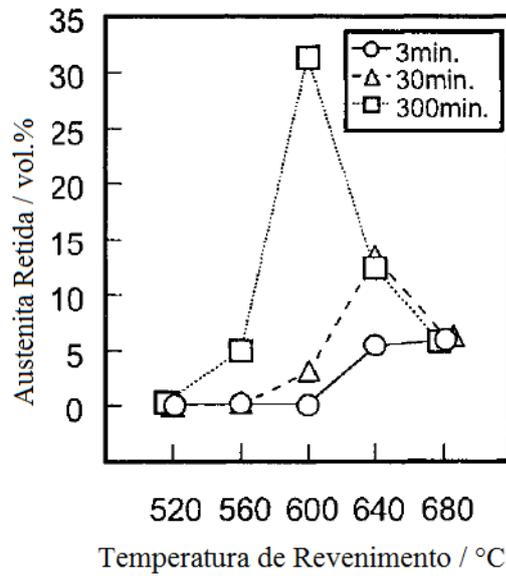


Figura 3.10: Efeito da temperatura de revenimento na quantidade de austenita retida em liga de AIS⁽²⁸⁾.

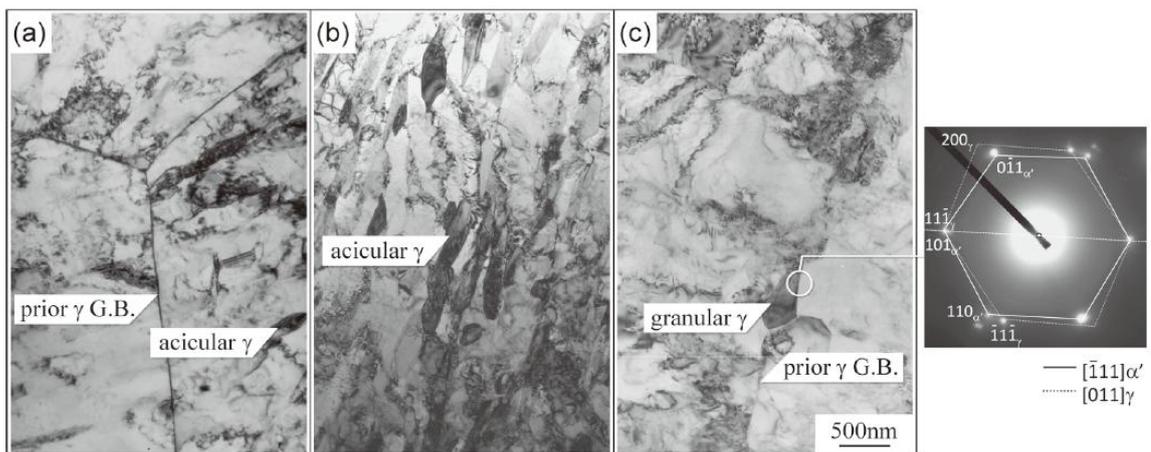


Figura 3.11: Observações em microscópio eletrônico de transmissão mostrando a morfologia e distribuição da austenita em amostras revenidas (a) a 600°C durante 10.800s, (b) a 640°C durante 1.800s e (c) a 680°C durante 180s⁽⁷⁾.

Em aços inoxidáveis Martensíticos, a tenacidade e a ductilidade aumentam com a presença de grãos de austenita dispersos na matriz martensítica. Esta austenita pode se transformar em martensita em resposta a solicitações mecânicas. Esta transformação mecanicamente induzida pode absorver energia e assim, contribuir para elevar a tenacidade. Além disto, a expansão volumétrica associada à transformação martensítica tende a fechar a trinca e aliviar a tensão na região. Este mecanismo absorve a energia de deformação durante a fratura e assim, limita a extensão da trinca⁽⁶⁾.

3.2.5. Efeito da ferrita δ nas propriedades mecânicas dos AIS

A presença da ferrita δ nos AIS é consequência de tratamentos térmicos executados em temperaturas elevadas. Para valores similares de resistência, de fração de precipitados e tamanhos de grãos, a temperatura de transição dúctil-frágil dos AIS é muito sensível à fração volumétrica de ferrita δ presente na microestrutura. Estudos mostram que uma quantidade de 14% de ferrita na matriz martensítica de um AIS elevou a temperatura de transição dúctil-frágil em 50°C quando comparado com uma estrutura completamente martensítica, conforme mostra a Figura 3.12. Já a redução da quantidade desta fase para 2% restaurou a temperatura de transição para um nível comparável ao do material no estado revenido⁽²⁹⁾.

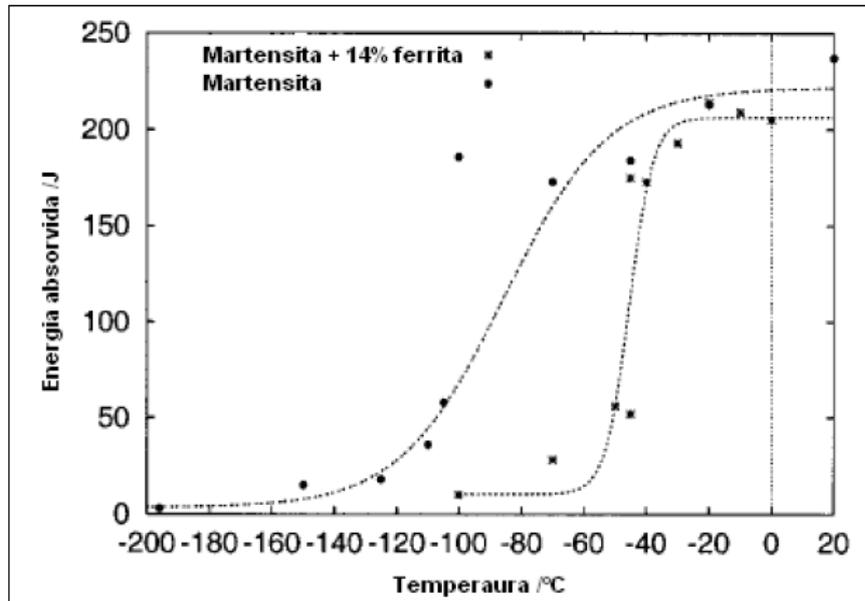


Figura 3.12: Comparação das curvas de transição⁽²⁹⁾.

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Para a realização deste trabalho, foram usadas amostras de um AIMF cuja faixa de composição química dos principais elementos é apresentada na tabela seguir.

Tabela 4.1: Composição química (% em peso) da liga utilizada.

C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu
0,05 - 0,015	11,0 - 15,0	4,0 - 6,5	1,5 - 4,0	0,25 - 0,60	0,10 - 0,40	0 - 0,9

As amostras usadas foram provenientes de processamento via aciaria elétrica, lingotamento convencional, laminação a quente dos lingotes para a produção de barras e laminação a quente das barras a fabricação de tubos sem costura de diâmetro externo de 133mm e espessura de parede de 22,26mm. Os tubos sem costura foram austenitizados usando uma temperatura de 1000°C por 1.800s e temperados em água. As amostras para este estudo foram retiradas de um mesmo tubo de AIMF em estado temperado.

4.2 Metodologia

4.2.1 Descrição Geral

O estudo da reversão da austenita no AIMF foi realizado em duas etapas conforme descrito na Figura 4.1. A primeira etapa consiste na avaliação do fenômeno da reversão da austenita e para isso foram realizados ciclos de revenimento em diferentes temperaturas e simultaneamente realizadas análises da evolução microestrutural através de difração de raios X *in situ*. A segunda etapa consiste em avaliar o efeito da austenita nas propriedades do material e para isso foi realizado o

tratamento de amostras em temperaturas que fornecessem diferentes combinações microestruturais e posteriormente submetidas a ensaios mecânicos.

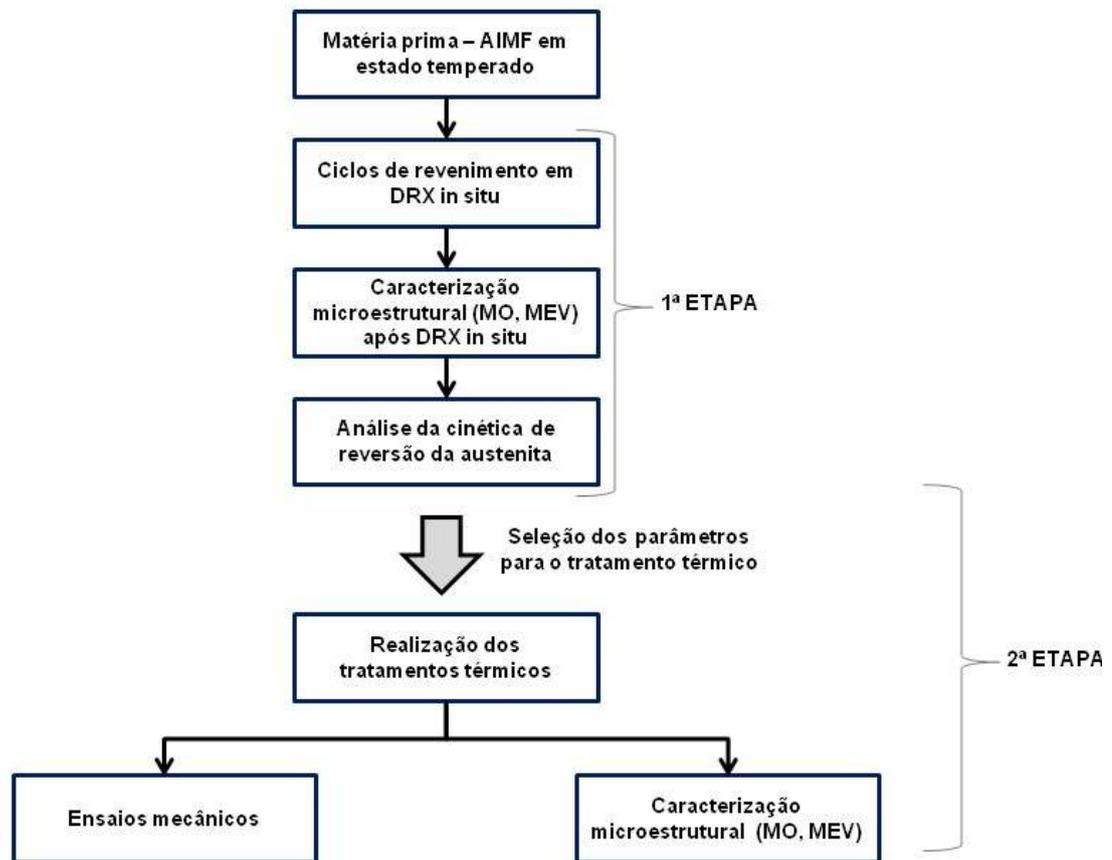


Figura 4.1: Fluxograma contendo as etapas do trabalho realizado.

Os próximos tópicos descrevem os ensaios realizados.

4.2.2 Avaliação da reversão da austenita

Difratometria de raios X in situ

Os ensaios de difração de raios X foram realizados no Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC) da Universidade Federal do Rio de Janeiro

(UFRJ). Foi utilizado um difratômetro de raios X modelo D8 Discover (Bruker AXS) empregando fonte de radiação de cobalto $\text{Co K}\alpha$.

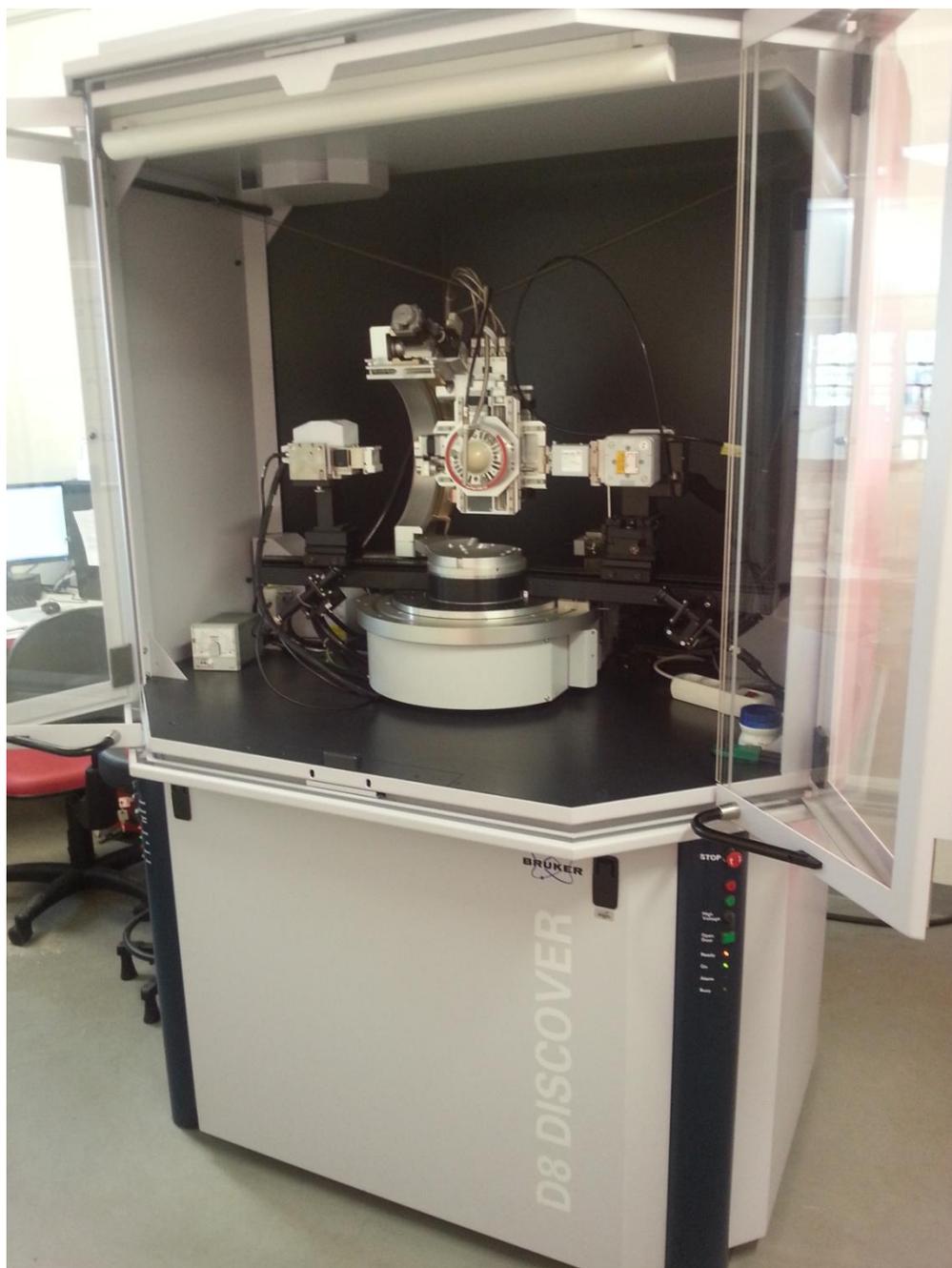


Figura 4.2: Difratômetro de raios X D8 Discover (Bruker AXS).

Para este ensaio foram utilizados corpos de prova de dimensões 20mm x 20mm x 3mm usinados de um tubo conforme desenho esquemático da Figura 4.3. Após a usinagem dos corpos de prova foi realizado o lixamento em lixas de #180, #360, #600 e #1200 e polimento com pasta diamantada de 1 μ m.

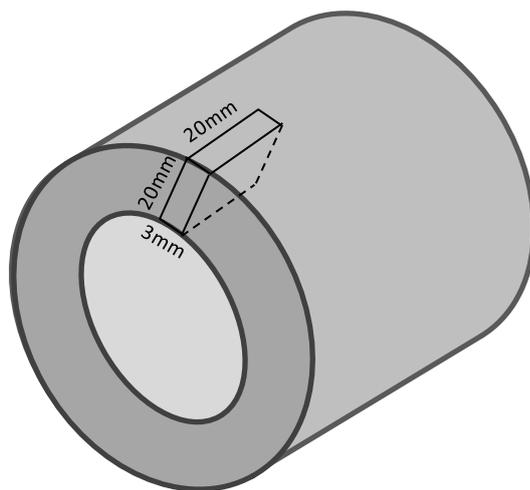
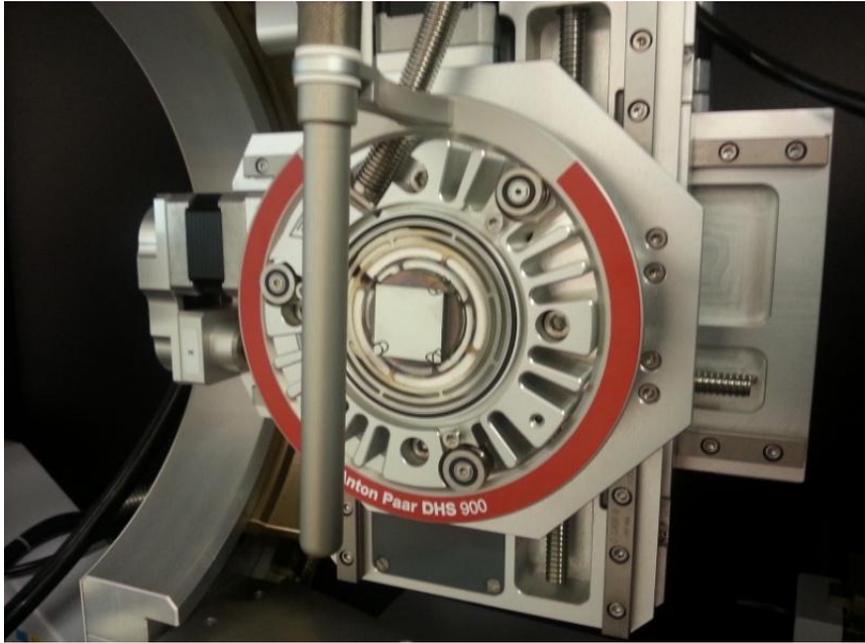
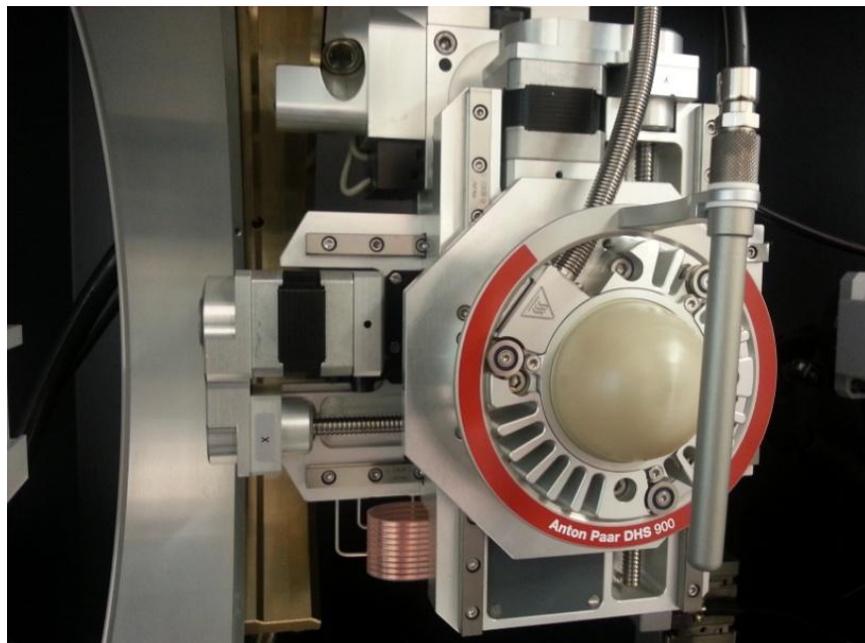


Figura 4.3: Desenho indicando seção utilizada para a usinagem da amostra.

Antes de cada análise os corpos de prova foram limpos com algodão e etanol e utilizando-se jato de ar para a remoção de aderentes atmosféricos. Estes foram então colocados na montagem. Na montagem para realização da difração de raios X *in situ* os corpos de prova são colocados em uma cúpula de aquecimento modelo DHS 900 (Anton Paar) onde ficam em contato direto com uma placa aquecida por resistência elétrica, e assim é possível se obter um aquecimento estável da amostra com distribuição homogênea da temperatura. Na Figura 4.4 a) é mostrada a base da cúpula de aquecimento com a amostra montada e na Figura 4.4 b) a cúpula está fechada e pronta para a realização do ensaio.



a)



b)

Figura 4.4: a) e b) Cúpula para aquecimento Anton Paar.

O aquecimento foi realizado à taxa constante de $0,2^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ até a temperatura desejada de acordo com a programação do controlador Eurotherm® mostrado na Figura 4.5. O resfriamento não foi controlado devido a limitações do equipamento, porém o mesmo foi medido acompanhando a queda da temperatura da placa em contato com a amostra. Foi utilizado nitrogênio para inertização do ambiente interno da cúpula e ar comprimido para refrigeração externa da mesma.



Figura 4.5: Unidade de controle de temperatura Eurotherm/Anton Paar.

Antes da realização dos ciclos de revenimento foi realizada a análise dos corpos de prova à temperatura ambiente no intervalo de varredura de 10 a $110^{\circ} 2\theta$. Assim foi possível realizar o mapeamento das principais fases presentes no material.

Após a varredura inicial foi identificada a faixa angular de interesse para a determinação dos principais picos relativos aos planos das fases austenita e martensita ou ferrita. Na faixa angular definida, de 45 a $105^{\circ} 2\theta$, as varreduras foram

realizadas com incremento angular de $0,01^\circ 2\theta$ e tempo de varredura de 0,1s por incremento. Isso resultaria em um tempo total de varredura de 10 minutos.

Foram executados os ciclos de acordo com as temperaturas de encharque definidas na Tabela 4.2. Assim que a amostra atingiu a temperatura desejada iniciou-se a primeira varredura e esta se repetiu sucessivamente até que o final do encharque seguido de resfriamento até a temperatura ambiente. Ao final do tratamento foi realizada uma última varredura para análise das fases remanescentes à temperatura ambiente.

Tabela 4.2: Temperaturas e tempo de encharque planejados para a realização dos ciclos de revenimento do DRX *in situ*.

Temperatura planejada, °C	Tempo de encharque planejado, s
600	3.600
625	
650	
675	
700	
725	

As frações das fases identificadas foram calculadas através do método de Rietveld usando o software Diffrac Plus TOPAS (versão 4.2).

Durante a realização dos ciclos de revenimento no DRX *in situ* foram medidas as temperaturas e tempo de aquecimento, encharque e resfriamento.

Caracterização dos corpos de prova após os ciclos de revenimento no DRX in situ

Os corpos de prova foram preparados para a análise em microscópio óptico (MO) e em microscópio eletrônico de varredura (MEV) através de lixamento em lixas de carbeto de silício de granulometria de #180, #360, #600 e #1200 e polimento com pasta diamantada de 1µm.

Para estas análises foi utilizado o reativo *Villela III* para a revelação da microestrutura martensítica e diferenciação da austenita retida e o reativo *V2A* para revelação de fases secundárias presentes na ferrita e contornos de grão austenítico e ferrítico.

A solução *Villela III* é utilizada para aços inoxidáveis e consiste em uma mistura de ácido pícrico (1g), ácido clorídrico (5mL) e etanol (100mL). Para a realização deste ataque a amostra é imersa na solução à temperatura ambiente por 3 minutos e com agitação suave. Em seguida a amostra é lavada com água corrente e álcool etílico e secada com jato de ar quente.

A solução *V2A* é composta por ácido nítrico (10mL), ácido clorídrico (100mL) e água destilada (100mL). Para a realização deste ataque a amostra é imersa na solução à temperatura ambiente por 5 minutos e com agitação suave. Em seguida a amostra é lavada com água corrente e álcool etílico e secada com jato de ar quente.

As microestruturas foram fotografadas utilizando-se um microscópio óptico automatizado com platina invertida modelo OLYMPUS GX51 equipado com câmera digital Olympus 3.3Mpixel, Color View I.

As análises em MEV foram realizadas utilizando-se um equipamento da FEI Inspect S50 com detector de energia dispersiva (energy-dispersive X-ray spectrometer – EDX) Genesis.

4.2.3 Efeito da austenita retida nas propriedades do material

Tratamentos térmicos em laboratório

Após a avaliação da evolução das fases durante o revenimento para diferentes temperaturas, foram selecionadas três condições de tratamento que fornecessem diferentes microestruturas. Os tratamentos térmicos foram realizados no laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Vallourec Tubos do Brasil S.A. em forno tipo mufla. Para cada temperatura foram tratadas amostras suficientes para a usinagem de corpos de prova para ensaios mecânicos e caracterização microestrutural conforme descrito na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Temperaturas e tempo de encharque planejados para a realização dos tratamentos em laboratório dos corpos de prova.

Temperatura planejada, °C	Tempo de encharque planejado, s	Quantidade de Corpos de prova por ensaio			
		Tração	Impacto Charpy-V-Notch	Dureza	Caracterização microestrutural
A	3.600	6	9	6	1
B	3.600	6	9	6	1
C	3.600	6	9	6	1

Para a realização do tratamento as amostras foram aquecidas até a temperatura desejada onde permaneceram durante 3.600s e depois foram retiradas do forno e resfriadas ao ar até a temperatura ambiente.

Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com as especificações da Norma ASTM E370-11. Foram utilizados corpos de prova do tipo cilíndricos com 130mm de

comprimento total, seção reduzida de 60mm de comprimento, área útil de 50mm e 12,7mm de diâmetro. Os ensaios foram realizados um equipamento para tração universal com capacidade de 600kN. Os corpos de prova foram usinados na direção longitudinal do tubo amostrado. Foram realizados 06 ensaios em cada condição.

Ensaio de impacto Charpy-V-notch

Os ensaios de tenacidade ao impacto foram realizados de acordo com as especificações das Normas ASTM E370-12 e ASTM E23. Foram utilizados corpos de prova de seção quadrada de dimensões 10 x 55 x 10mm retirados na direção transversal do tubo amostrado. O entalhe em V foi feito na direção transversal do tubo amostrado, no lado do corpo de prova referente à sua superfície externa. Os ensaios foram realizados à temperatura de 0°C em um equipamento com capacidade de 406,7J. Foram realizados 09 ensaios em cada condição.

Ensaio de dureza

Ensaios de dureza Vickers foram realizados de acordo com as especificações da Norma ASTM E18 com carga de 10kgf. Foram utilizados corpos de prova retirados da cabeça dos corpos de prova de tração cilíndricos, na seção correspondente à seção transversal do tubo. Assim, foram ensaiados 06 corpos de prova em cada condição, realizando-se 06 indentações por corpo de prova. As indentações foram realizadas nas 02 superfícies preparadas do corpo de prova, ou seja, 03 pontos em cada superfície, e todos localizados próximos ao centro da seção ensaiada.

Caracterização microestrutural

A preparação, ataque e observação foram realizados do mesmo modo que está descrito na seção *Caracterização dos corpos de prova após os ciclos de revenimento no DRX in situ*.

5. Resultados e Discussão

5.1. Avaliação da reversão da austenita

Difratometria de raios X in situ

Antes da realização dos ciclos de revenimento a análise dos difratogramas dos corpos de prova à temperatura ambiente variando-se de 10 a 110° 2 θ indicou apenas a presença de fase cúbica de corpo centrado (CCC), caracterizada como Fe- α . De acordo com a estrutura observada através de microscopia óptica pode-se afirmar que esta fase corresponde às estruturas martensítica e ferrítica presentes neste aço, não sendo possível distinguir uma da outra através de DRX devido à similaridade da estrutura cristalina entre elas, o que pode ser associado à baixa quantidade de carbono presente na liga. Assim foi definido que a faixa angular de interesse se compreendia entre 45 a 105° 2 θ , possibilitando verificar a presença dos picos principais da martensita ou ferrita e da austenita.

Foram realizados os ciclos de tratamento em DRX *in situ* propostos. A temperatura de 625°C foi descartada devido a não identificação do fenômeno da reversão da austenita no tratamento a 600°C. De acordo com a literatura⁽²⁾ nos AIS este fenômeno se iniciaria a 600°C, mas como se trata do AIMF a matriz de ensaio foi deslocada de forma a excluir a temperatura de 625°C em prol da inclusão da temperatura de 750°C. Um total de 06 varreduras ao longo do tempo de encharque de cada corpo de prova foi realizado e, devido ao tempo necessário para reiniciar a nova medida, ao invés de 3.600s foi necessário aumentar o tempo de encharque para 3.960s.

As taxas de aquecimento e resfriamento dos corpos de prova testados foram verificadas e são apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Temperaturas e tempo de encharque realizados nos ciclos de revenimento do DRX *in situ*.

Temperatura, °C	Tempo de encharque, s	Quantidade de medidas realizadas durante encharque	Taxa de aquecimento, °C.s ⁻¹	Taxa de resfriamento, °C.s ⁻¹
600 +/- 1	3.960	6	0,20	1,00
625	-	-	-	-
650 +/- 1	3.960	6	0,20	0,99
675 +/- 1	3.960	6	0,20	0,99
700 +/- 1	3.960	6	0,20	0,96
725 +/- 1	3.960	6	0,20	0,95
750 +/- 1	3.960	6	0,20	0,91

Os difratogramas para cada ciclo de tratamento são apresentados nas figuras que seguem. É possível verificar que a partir de 650°C a reversão da austenita é detectada com a identificação dos picos correspondentes aos planos (111) e (200) da austenita. A partir de 675°C, aparece também no difratograma o pico relativo ao plano (220) da austenita. É possível verificar também o deslocamento para a esquerda de todos os picos relativos aos tratamentos devido à dilatação térmica da rede cristalina.

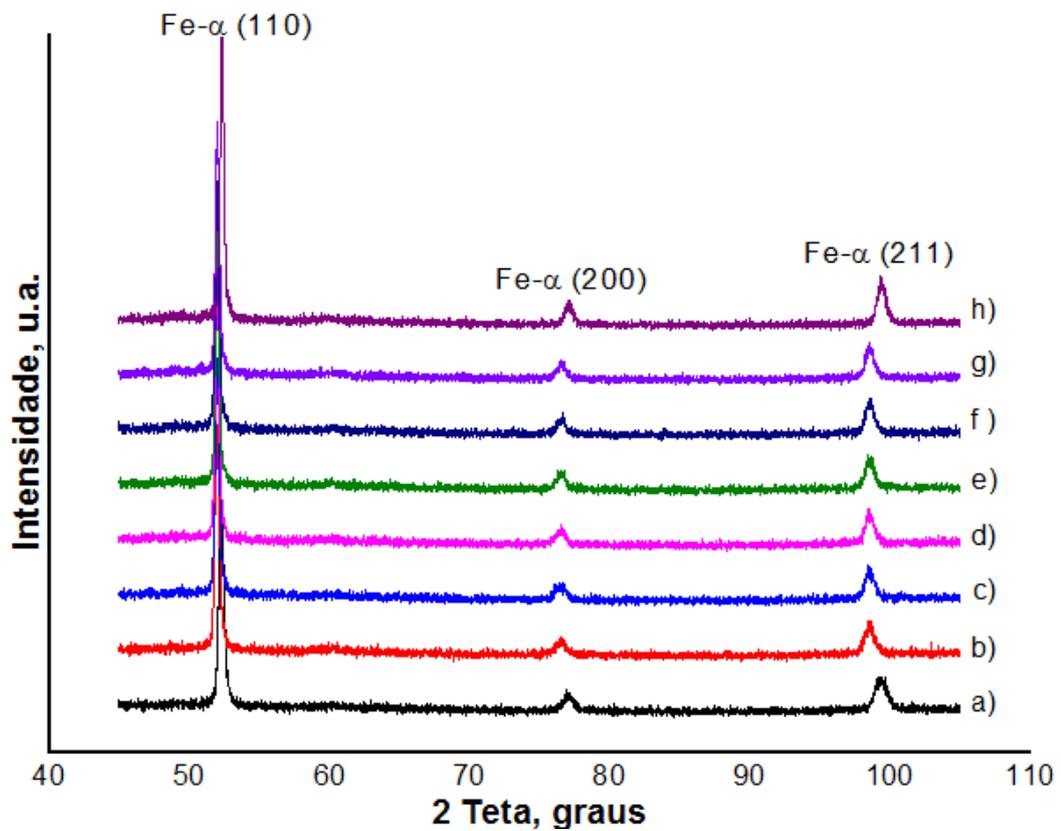


Figura 5.1: Difratoqramas da amostra que foi tratada a 600°C indicando de a) a h) respectivamente a varredura à temperatura ambiente antes do início do tratamento, varredura após 660s, 1.320s, 1.980s, 2.640s, 3.300s, 3.960s e à temperatura ambiente após término do tratamento e subsequente resfriamento.

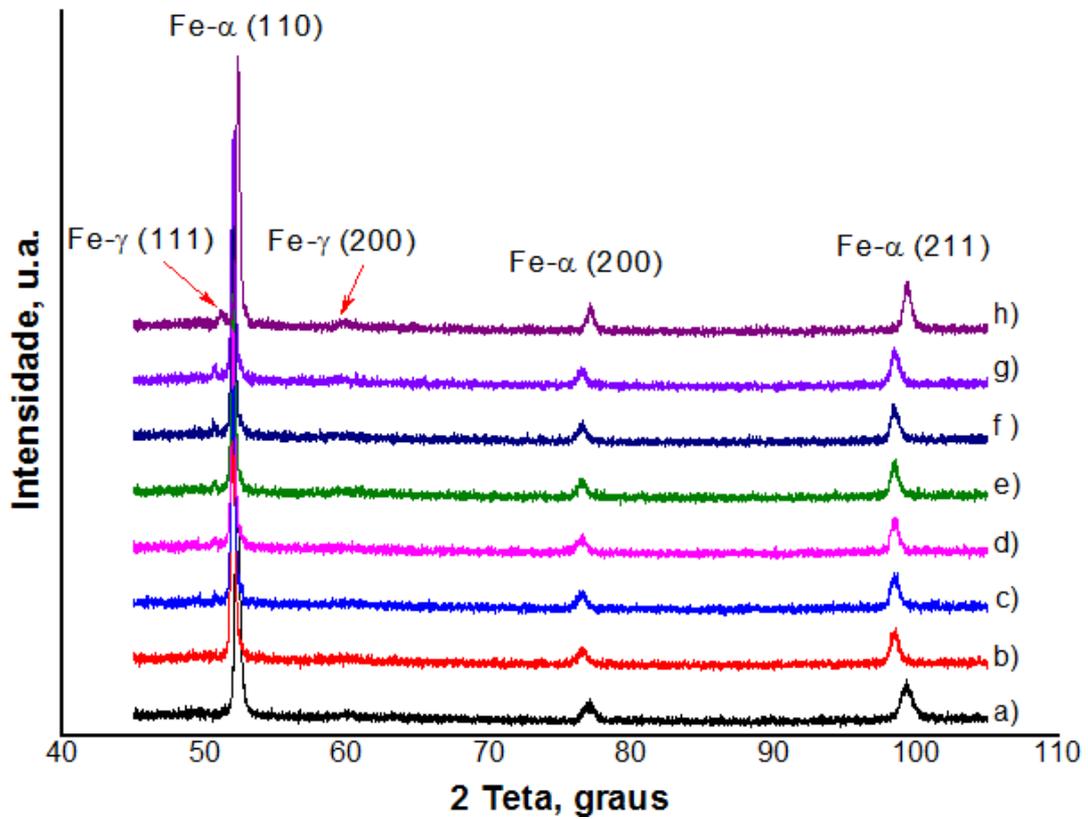


Figura 5.2: Difratoqramas da amostra que foi tratada a 650°C indicando de a) a h) respectivamente a varredura à temperatura ambiente antes do início do tratamento, varredura após 660s, 1.320s, 1.980s, 2.640s, 3.300s, 3.960s e à temperatura ambiente após término do tratamento e subsequente resfriamento.

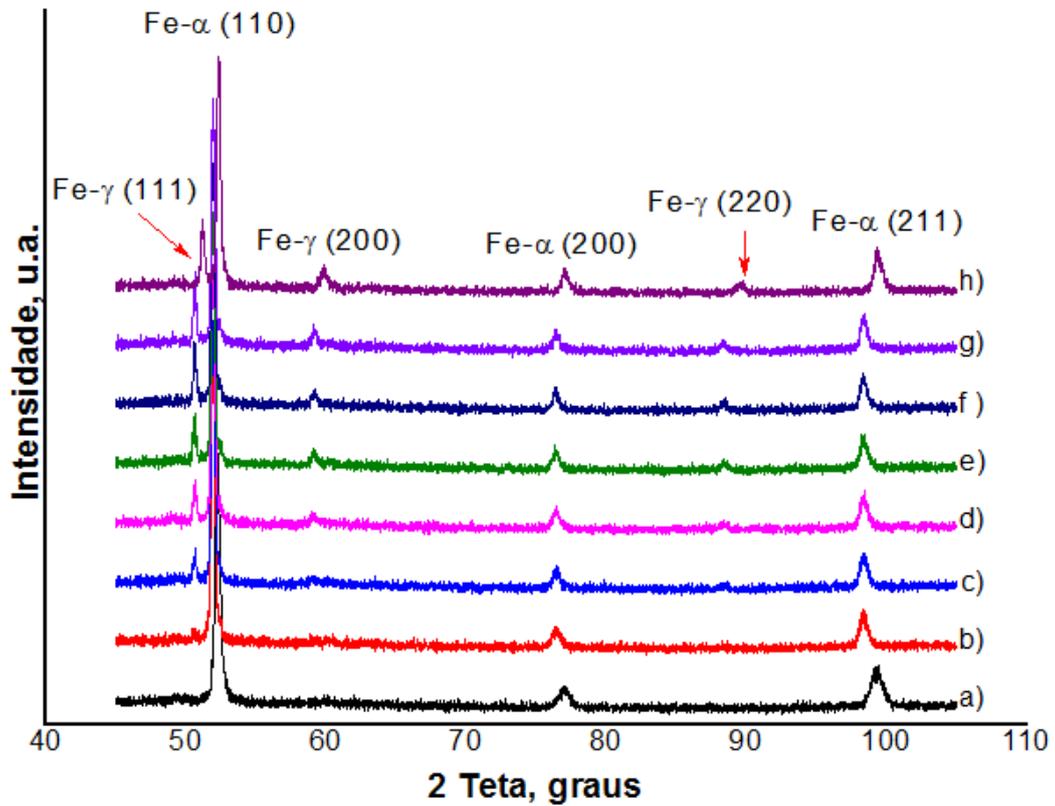


Figura 5.3: Difractogramas da amostra que foi tratada a 675°C indicando de a) a h) respectivamente a varredura à temperatura ambiente antes do início do tratamento, varredura após 660s, 1.320s, 1.980s, 2.640s, 3.300s, 3.960s e à temperatura ambiente após término do tratamento e subsequente resfriamento.

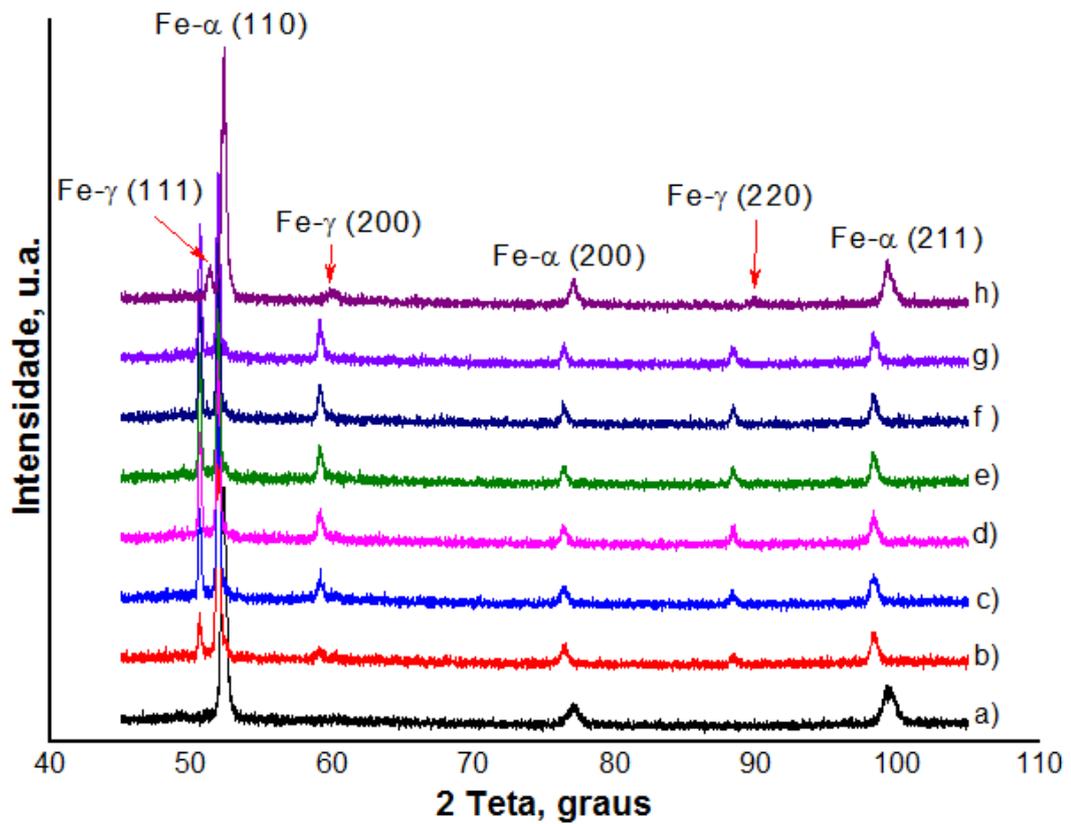


Figura 5.4: Difractogramas da amostra que foi tratada a 700°C indicando de a) a h) respectivamente a varredura à temperatura ambiente antes do início do tratamento, varredura após 660s, 1.320s, 1.980s, 2.640s, 3.300s, 3.960s e à temperatura ambiente após término do tratamento e subsequente resfriamento.

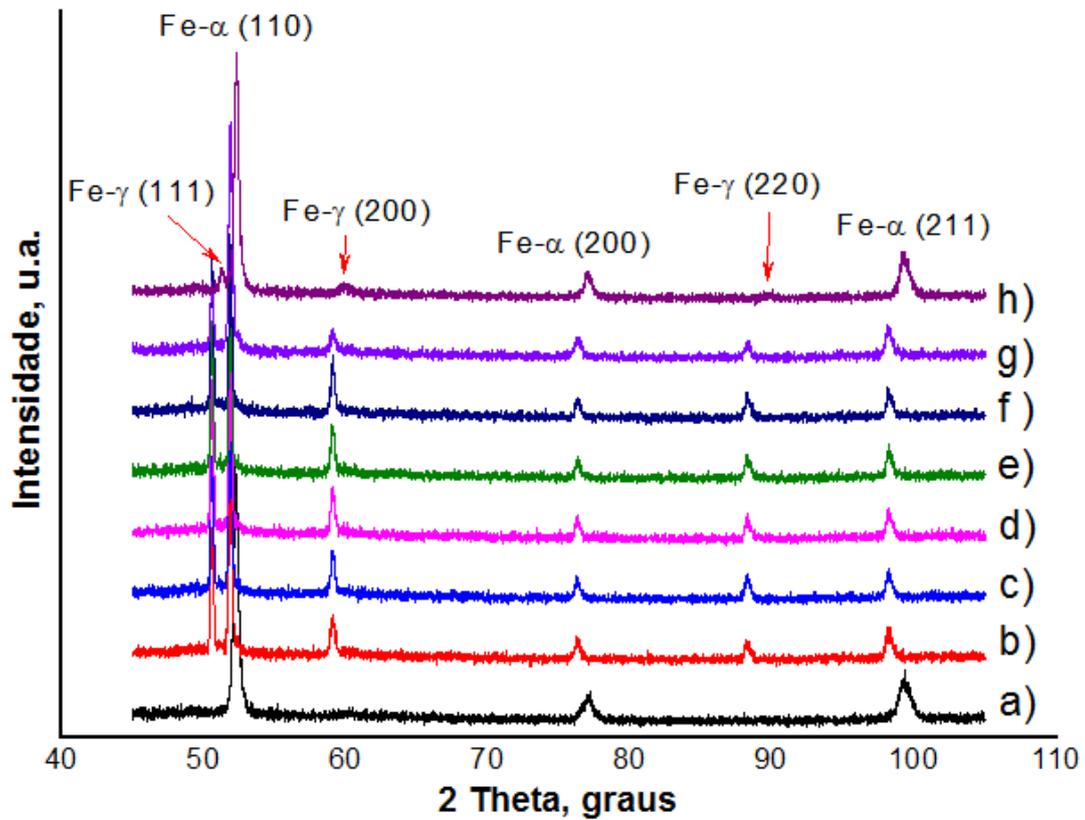


Figura 5.5: Difratoqramas da amostra que foi tratada a 725°C indicando de a) a h) respectivamente a varredura à temperatura ambiente antes do início do tratamento, varredura após 660s, 1.320s, 1.980s, 2.640s, 3.300s, 3.960s e à temperatura ambiente após término do tratamento e subsequente resfriamento.

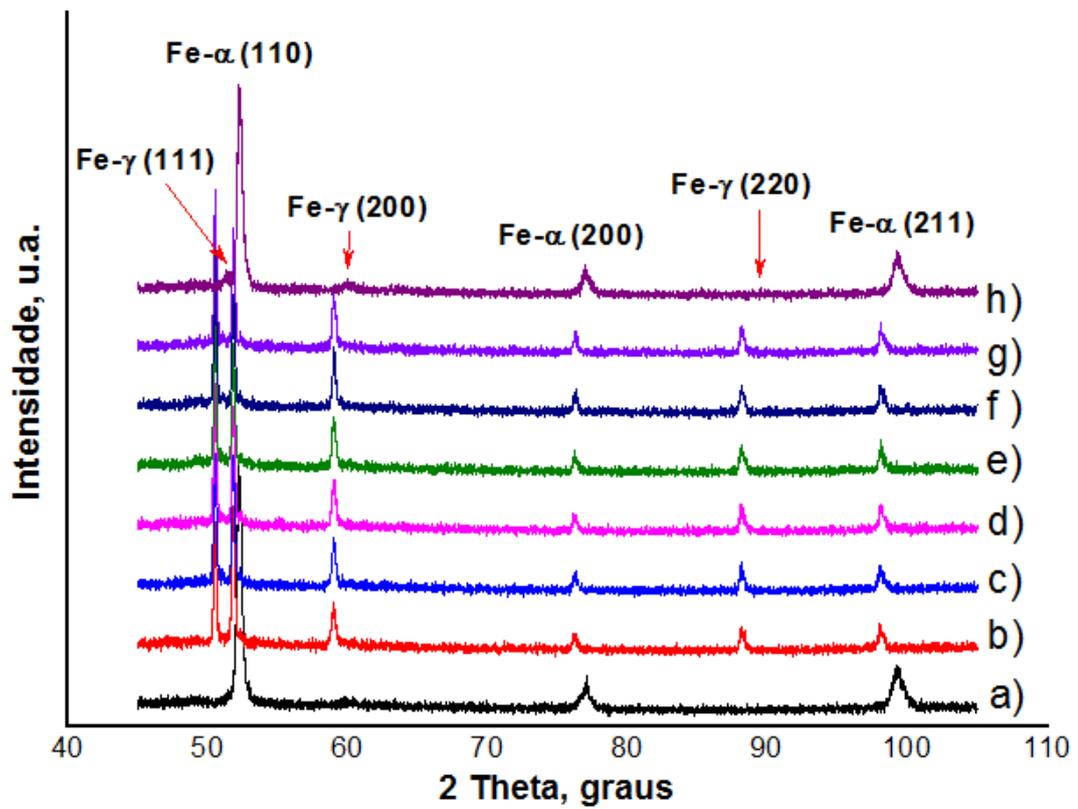


Figura 5.6: Difractogramas da amostra que foi tratada a 750°C indicando de a) a h) respectivamente a varredura à temperatura ambiente antes do início do tratamento, varredura após 660s, 1.320s, 1.980s, 2.640s, 3.300s, 3.960s e à temperatura ambiente após término do tratamento e subsequente resfriamento.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados da quantificação das fases detectadas nas amostras em cada varredura realizada, enquanto que na Figura 5.7 é possível verificar graficamente a evolução da fração volumétrica de austenita durante a realização dos tratamentos. Verifica-se que quanto maior a temperatura de tratamento, maiores são as quantidades de austenita revertida, o que está coerente com os estudos anteriores realizados com o AIS⁽²⁾.

Tabela 5.2: Quantificação das fases de acordo com as temperaturas e tempo de tratamento realizadas nos ciclos de revenimento do DRX *in situ*.

Tempo tratamento, s	Quantidade de fase, % vol.											
	600°C		650°C		675°C		700°C		725°C		750°C	
	CCC	CFC	CCC	CFC	CCC	CFC	CCC	CFC	CCC	CFC	CCC	CFC
Antes tratamento	98,2	1,8	97,8	2,2	97,8	2,2	98,0	2,0	98,4	1,6	98,4	1,6
660	98,5	1,5	99,5	0,5	97,5	2,5	85,4	14,6	69,9	30,1	50,1	49,9
1320	98,0	2,0	98,7	1,3	91,0	9,0	70,9	29,1	57,9	42,1	43,7	56,3
1980	98,0	2,0	97,7	2,3	86,0	14,0	64,0	36,0	52,8	47,2	40,3	59,7
2640	99,3	0,7	97,1	2,9	83,6	16,4	60,2	39,8	49,6	50,4	39,6	60,4
3300	99,7	0,3	96,0	4,0	80,7	19,3	58,1	41,9	48,9	51,1	38,4	61,6
3960	98,8	1,2	95,6	4,4	79,0	21,0	57,8	42,2	47,5	52,5	39,4	60,6
Após tratamento	98,4	1,6	92,6	7,4	76,4	23,6	93,0	7,0	94,2	5,8	95,5	4,5

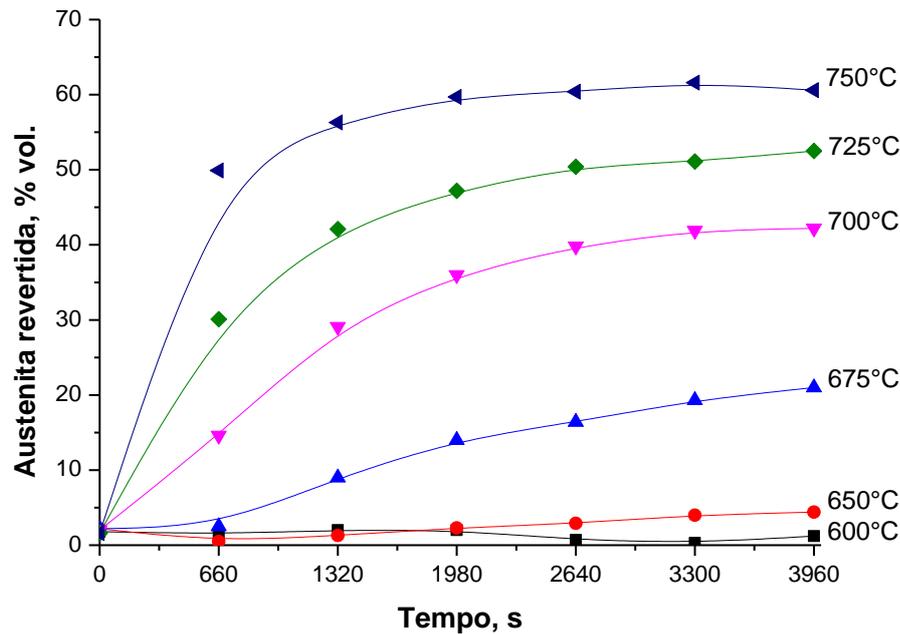


Figura 5.7: Evolução da austenita durante o tratamento entre 600°C e 750°C.

A Figura 5.8 mostra as frações de austenita revertida e austenita retida em função da temperatura de tratamento. É possível verificar que até a temperatura de 675°C a quantidade de austenita retida após o tratamento é crescente até atingir um máximo de 23,6%. Nos tratamentos realizados acima de 675°C há diminuição da quantidade desta fase na microestrutura do material. Este comportamento é similar ao apresentado pelo AIS, mas no AIMF este fenômeno ocorre a temperaturas mais altas, pois enquanto para os AIS^(2, 30) o máximo de austenita retida se dá em torno de 630°C, para o AIMF este máximo ocorreu em torno de 680°C.

É possível observar também que até 675°C a quantidade de austenita revertida é ligeiramente menor do que a quantidade de austenita retida. Isso se deve ao fato de que, dados os parâmetros utilizados, cada varredura do DRX tem duração de 11min para ser executada. Assim, ao longo da última varredura antes do resfriamento houve tempo suficiente para a transformação de uma quantidade adicional de austenita revertida a qual se manteve retida após o resfriamento.

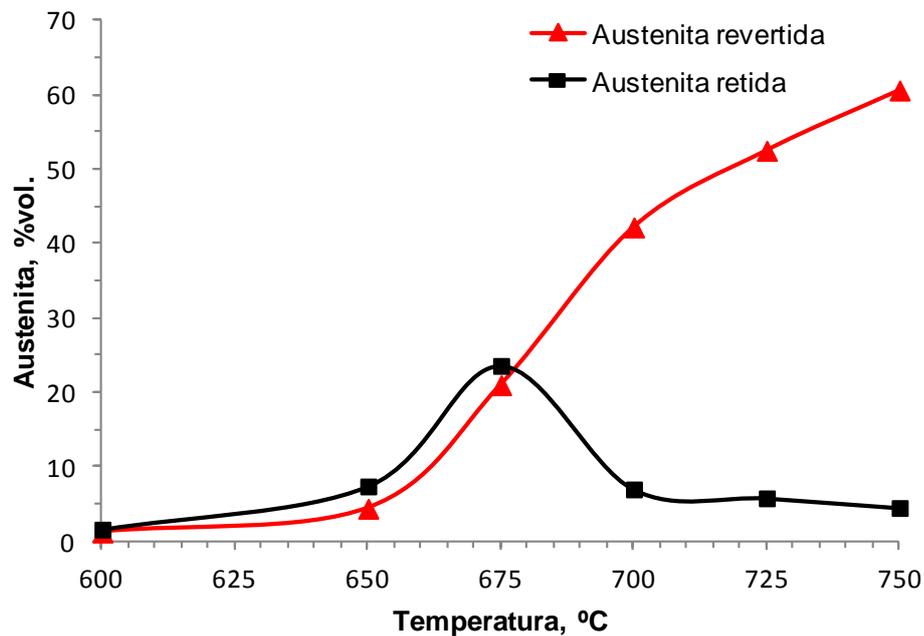


Figura 5.8: Quantidades de austenita revertida e austenita retida para cada temperatura de tratamento.

A ocorrência da diminuição do percentual de austenita retida a partir de determinadas temperaturas é explicada na literatura por diferentes trabalhos^(26, 30-33). Em baixas temperaturas de revenimento, a nucleação de austenita revertida ocorre inicialmente em locais com maior quantidade de elementos de liga, principalmente o níquel, dando origem a uma austenita rica em soluto e por isso com temperatura M_s mais baixa e portanto com elevada estabilidade térmica. Por esse motivo, a austenita revertida em baixas temperaturas tende a se manter estável mesmo após o resfriamento. Já a temperaturas maiores de tratamento, há um favorecimento da nucleação desta fase em diversos sítios e não necessariamente apenas nos de maior concentração de solutos, gerando uma austenita menos estável que se transformará em martensita recém formada (martensita não revenida proveniente da austenita revertida) após o resfriamento.

Para se obter maior conhecimento a respeito deste fenômeno, foi realizado um estudo da cinética de formação da austenita revertida no AIMF. Para tanto, foi considerado que na temperatura de 750°C atingiu-se a fração máxima de austenita revertida,

61,6%. Para cada condição de tempo e temperatura de tratamento, pode-se definir a fração de fase transformada, Y , pela equação abaixo:

$$Y = \frac{\% \gamma(t)}{\% \gamma(\text{máx.})} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde $\% \gamma(t)$ é a quantidade de austenita revertida calculada a partir dos difratogramas para uma dada temperatura e tempo de tratamento e $\% \gamma(\text{máx.})$ é a máxima quantidade de austenita revertida. A variação da fração de austenita revertida Y com a temperatura é mostrada na Figura 5.9 para as temperaturas de tratamento de 600°C a 750°C.

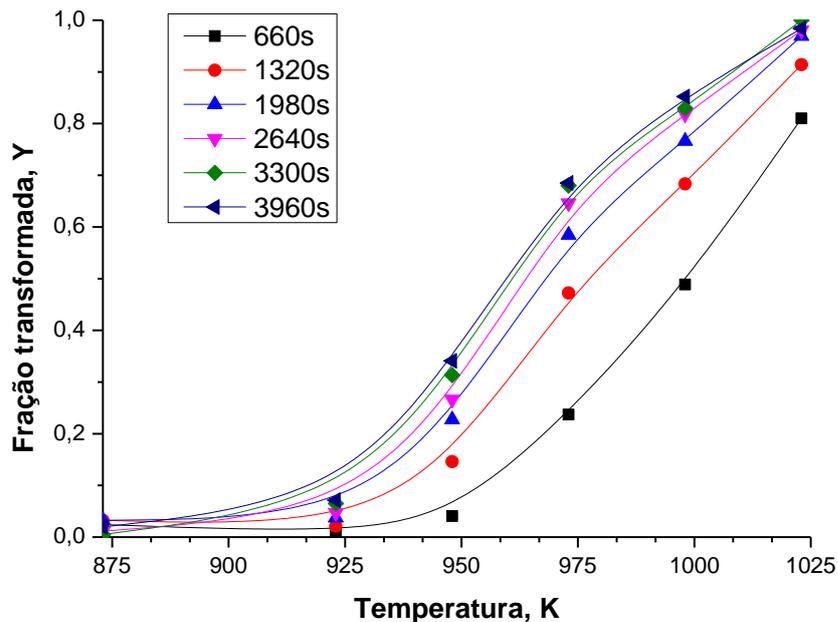


Figura 5.9: Variação da fração de austenita transformada com a temperatura de revenimento.

As curvas de transformação podem ser descritas pela equação (2), que é uma das formas da equação de *Harper e Johnson-Mehl-Avrami*:

$$Y = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad \text{Eq. (2)}$$

onde n é um expoente numérico o qual relacionado ao mecanismo de nucleação e é independente da temperatura. A variável t é o tempo para a transformação à temperatura constante. O parâmetro k depende da taxa de nucleação e crescimento e é muito sensível à variação da temperatura. O cálculo destes parâmetros pode fornecer importantes informações a respeito do mecanismo desta transformação.

A equação (2) é a forma generalizada da equação de Harper, baseada na teoria de *Harper in Kolmogorov*^(34, 35). A equação (2) pode ser re-escrita na forma abaixo:

$$\ln \ln \left[\frac{1}{(1-Y)} \right] = n \ln k + n \ln t \quad \text{Eq. (3)}$$

Construindo o gráfico de $\ln \ln \left[\frac{1}{(1-Y)} \right]$ versus $\ln t$ conforme mostrado na Figura 5.10, são obtidas retas com inclinação n e intercepto $n \ln k$.

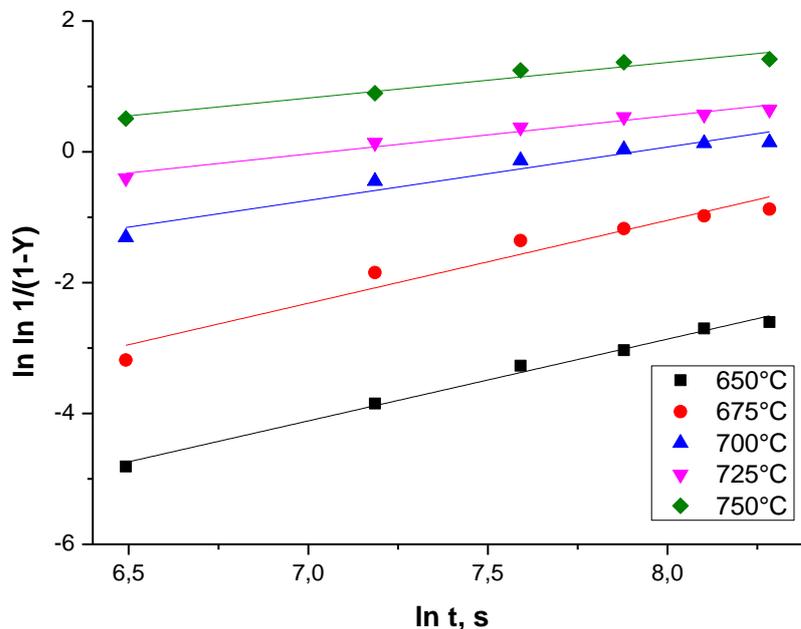


Figura 5.10: Variação da fração de austenita transformada com o tempo de acordo com a equação (3).

A temperatura de 600°C não foi considerada, pois o fenômeno de reversão não foi detectado nesta condição. Os resultados das regressões lineares realizadas são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Resultados da regressão linear.

Equação da regressão	$y = a + b \cdot x$			
	Curva/Temperatura		Valor	Erro
923 K	Intercepto	-12,87	0,42	0,99
923 K	Inclinação	1,25	0,06	
948 K	Intercepto	-11,19	1,12	0,94
948 K	Inclinação	1,27	0,15	
973 K	Intercepto	-6,46	0,78	0,93
973 K	Inclinação	0,82	0,10	
998 K	Intercepto	-4,11	0,38	0,96
998 K	Inclinação	0,58	0,05	
1023 K	Intercepto	-2,99	0,54	0,94
1023 K	Inclinação	0,54	0,07	

Os valores dos parâmetros cinéticos calculados são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Parâmetros cinéticos calculados a partir da equação (3).

Temperatura, K	<i>n</i>	ln k
923	1,25	-10,29
948	1,27	-8,83
973	0,82	-7,91
998	0,58	-7,06
1023	0,54	-5,49

A energia de ativação aparente para o fenômeno de reversão da martensita em austenita pode ser obtida pela equação (4)⁽³⁴⁾:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad \text{Eq. (4)}$$

onde k_0 é uma constante, ΔH é a energia de ativação aparente, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta (Kelvin). Com os dados da Tabela 5.4 pode-se construir o gráfico $\ln k$ versus $1/T$ mostrado na Figura 5.11, a partir do qual é possível obter a energia de ativação por regressão linear das curvas.

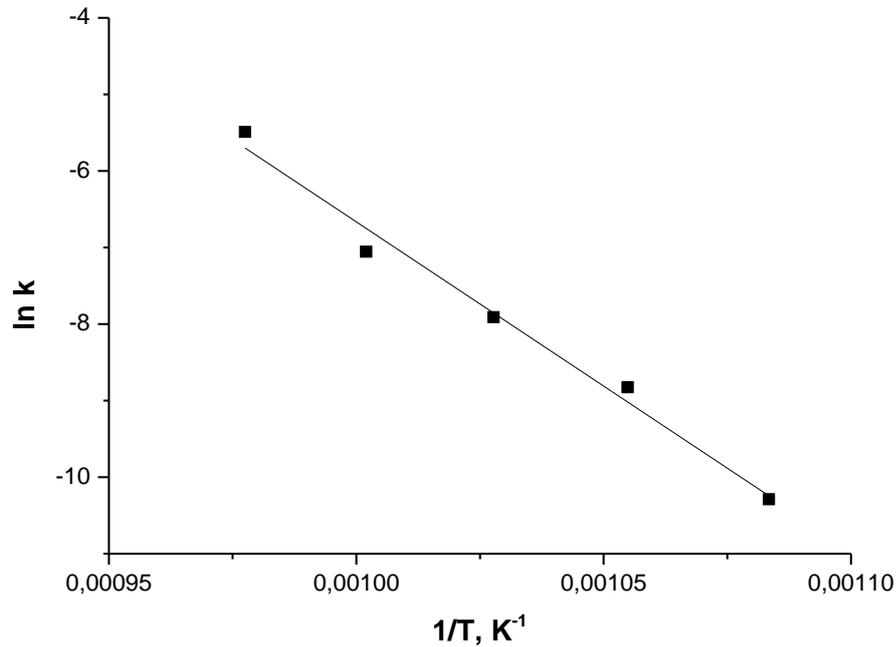


Figura 5.11: Regressão para se obter a energia de ativação de acordo com equação (4).

O resultado da regressão linear realizada é mostrado na Tabela 5.5:

Tabela 5.5: Resultados da regressão linear para cálculo da energia de ativação.

Equação	y = a + b*x		
	Valor	Erro	R ² ajustado
Intercepto	36,24	3,01	0,98
Inclinação	-42908,90	2918,29	

O valor da energia de ativação ΔH calculado é de $356,8 \pm 24,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, que é da ordem de grandeza dos valores de energia de ativação para difusão de solutos substitucionais no Fe- $\gamma^{(36)}$. Este resultado parece indicar que a formação de austenita durante o revenimento do AIMF está associada à difusão de Ni na austenita,

necessária para redistribuição desse elemento durante a reversão da martensita. Considerando que a difusão do Ni na martensita/ferrita deveria ser mais rápida (ΔH da ordem de $246\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), o processo controlador da cinética de reversão deve ser o mais lento. Valores típicos da energia de ativação para difusão de Ni na austenita em ligas Fe-Cr-Ni são da ordem de 300 a $310\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁽³⁷⁾, não muito diferentes dos encontrados aqui.

Caracterização dos corpos de prova após os ciclos de revenimento no DRX in situ

A Figura 5.12 mostra as fotos via microscopia óptica da amostra antes dos ciclos de tratamento térmico no DRX *in situ*. A microestrutura foi revelada com o ataque *Villela III* que atacou a interface martensítica-ferrítica e a estrutura martensítica temperada.

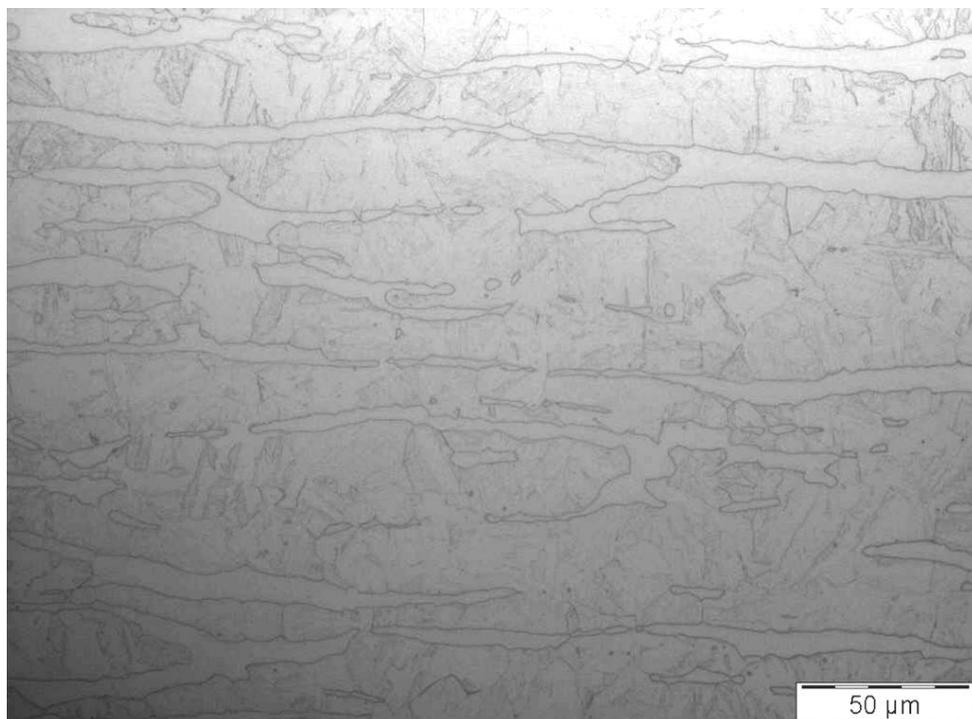
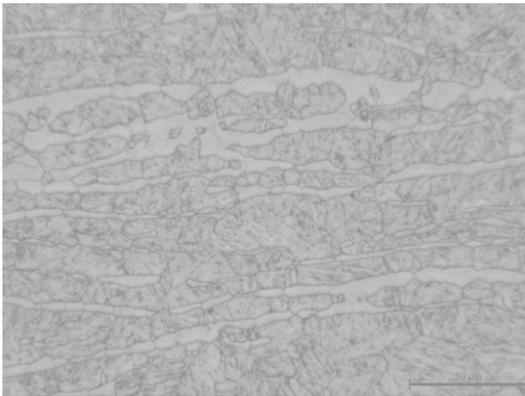
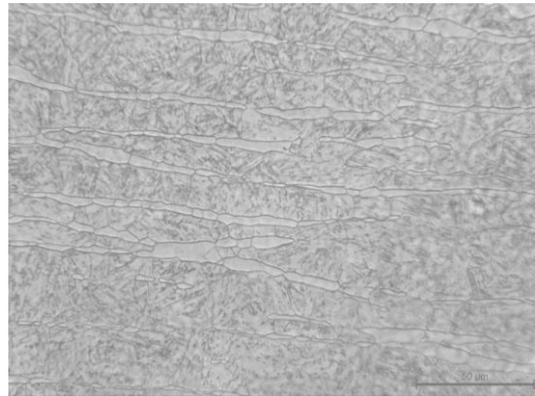


Figura 5.12: Imagens obtidas através de MO da amostra antes da realização dos ciclos de tratamento térmico no DRX *in situ*.

Na Figura 5.13 é possível observar as microestruturas dos corpos de prova após os ciclos de revenimento realizados no DRX *in situ*. Pode-se observar que a matriz é constituída de estrutura martensítica revenida com a presença da estrutura ferrítica alongada. A partir da temperatura de revenimento de 700°C a estrutura martensítica modifica a sua aparência, o que pode estar relacionado à presença majoritária de martensita não revenida proveniente da transformação da austenita revertida no tratamento, esta estrutura é denominada na literatura como martensita recém formada.



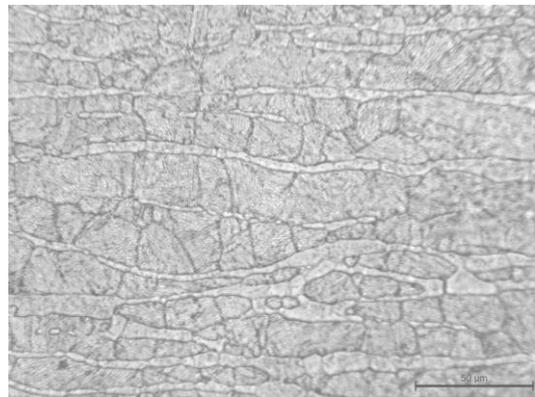
a) T = 600°C



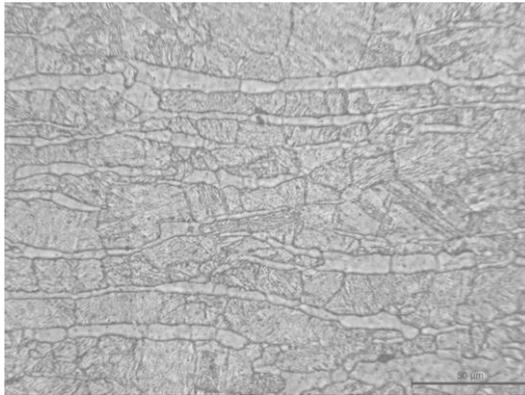
b) T = 650°C



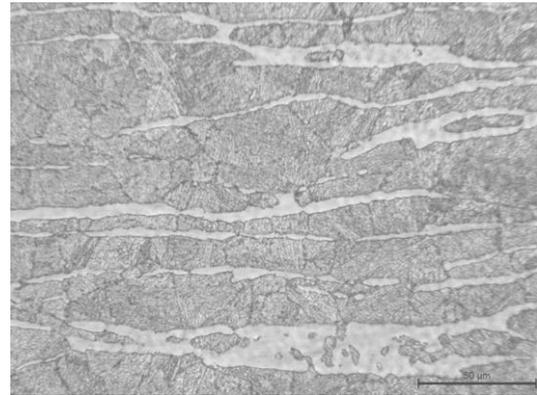
c) T = 675°C



d) T = 700°C



e) T = 725°C



f) T = 750°C

Figura 5.13: Imagens obtidas através de MO das amostras após realização dos ciclos de tratamento térmico no DRX *in situ* em diferentes temperaturas.

Observando-se as amostras em MEV com ataque *Villela III* e *V2A* antes dos ciclos de revenimento é possível confirmar a presença da fase martensita temperada e da fase ferrita alongada (Figura 5.14). Algumas partículas globulares foram encontradas e estão indicadas nas fotos. Estas partículas medem de 500 a 900nm. Análise por EDS dessas partículas indica ter ocorrido enriquecimento de Mo e Cr em relação às estruturas adjacentes, conforme mostrado na Tabela 5.6. De acordo com a literatura^(38, 39), esta partícula enriquecida em cromo e molibdênio poderia ser a fase Chi, de composição $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$. O uso da temperatura de 1000°C durante 30min para austenitização do material usado para este estudo visou possibilitar a dissolução de qualquer fase secundária inicialmente presente. Deste modo, com os indícios de que tais partículas ainda estariam presentes, o tratamento realizado pode não ter sido eficiente na dissolução completa das partículas.

Para verificar as fases presentes no equilíbrio para esta liga em função da temperatura foi utilizada a base de dados TCFE5 do Thermocalc® para se obter o diagrama mostrado na Figura 5.15. De acordo com este diagrama é possível verificar que a liga inicialmente em estado líquido se solidifica na fase ferrita δ BCC_A2 em aproximadamente 1450°C e posteriormente há a formação de carbonitreto de nióbio FCC_A1#2 e da austenita FCC_A1#1 em aproximadamente 1300°C. Então, abaixo de 950°C a fase Chi_A12 pode precipitar a partir da ferrita δ remanescente. Deste modo

observa-se que há possibilidade da presença da fase Chi na microestrutura deste material.

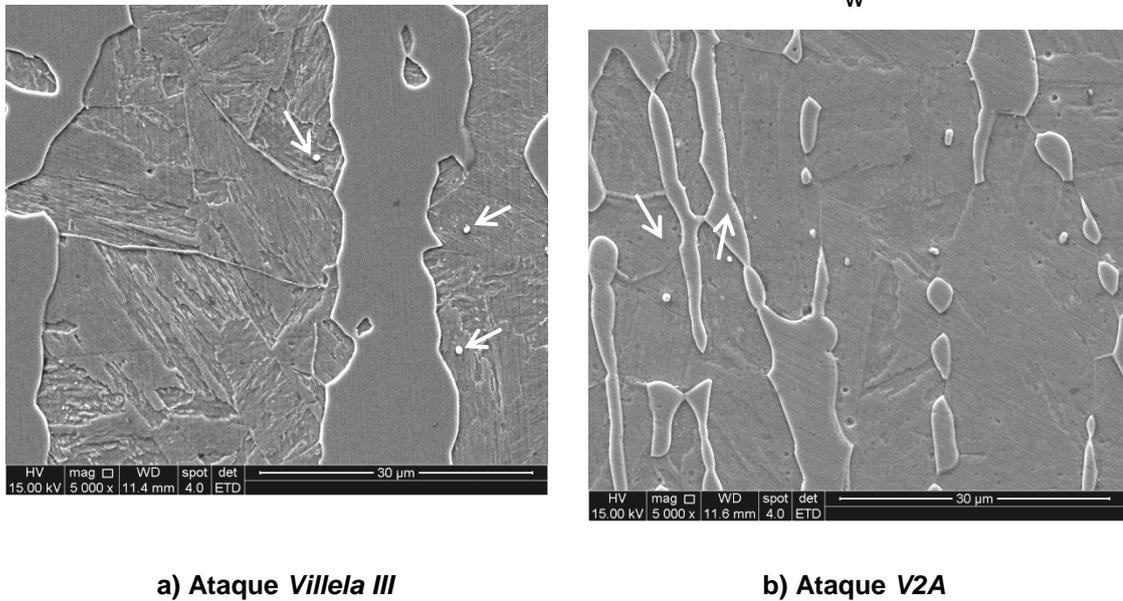


Figura 5.14: Imagens de elétrons secundários da amostra temperada com diferentes ataques apresentando estrutura bifásica martensítica-ferrítica e presença de partículas globulares (setas).

Tabela 5.6: Análise química (% em peso) por EDS da matriz martensítica e ferrítica e das partículas encontradas.

Áreas analisadas	Elementos, % peso		
	Mo	Cr	Ni
Partícula	17,7	19,2	2,7
Ferrita	4,9	17,2	4,3
Martensita	3,6	14,4	5,3

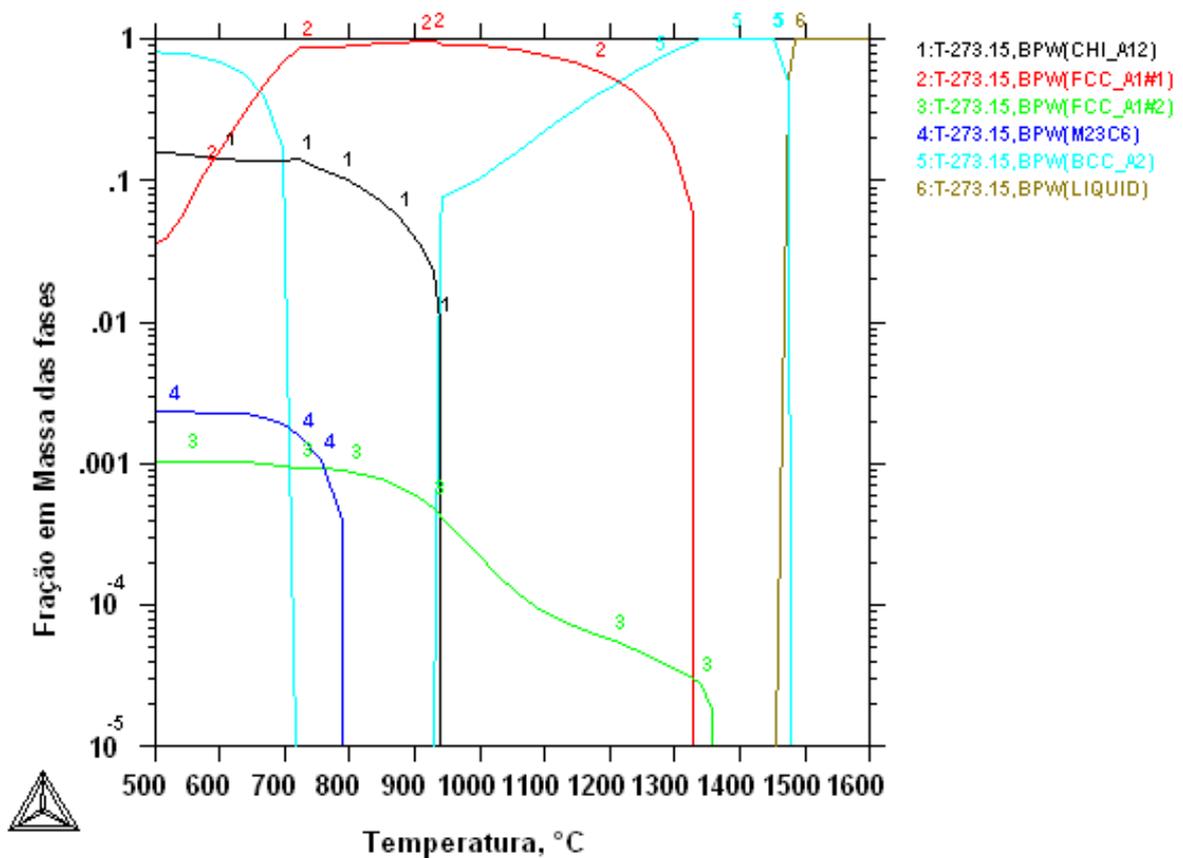


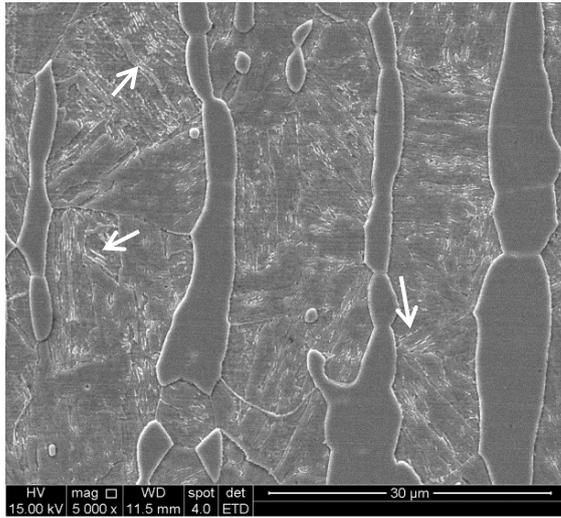
Figura 5.15: Diagrama de equilíbrio de fases (ThermoCalc®) do aço estudado.

Avaliando-se as amostras via MEV após a realização dos ciclos térmicos no DRX *in situ*, verifica-se, conforme mostrado na Figura 5.16 que:

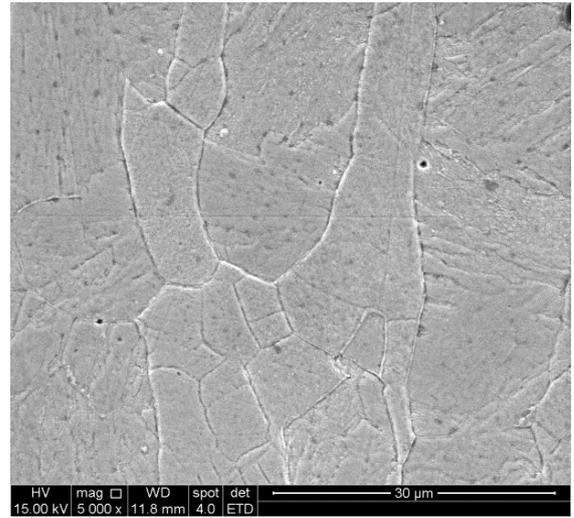
- Nos corpos de prova preparados e atacados com o reativo *Villela III* é possível distinguir a presença da fase austenita nos ciclos realizados a 600 e 650°C, que é identificada como a fase brilhante indicada por seta branca nas imagens e também caracterizada pelo teor mais elevado de Ni em comparação com a matriz martensítica. A Tabela 5.7 mostra os resultados da análise via EDS de todas as amostras em relação à fase identificada como austenita retida e às matrizes ferrítica e martensítica. Na amostra tratada a 675°C houve maior dificuldade na identificação da austenita retida possivelmente devido à ineficiência do ataque, ainda assim foi possível encontrar esta fase principalmente entre as ripas da martensita revenida. Nas amostras tratadas

entre 700 e 750°C não foi possível evidenciar a presença desta fase via MEV e EDS, possivelmente devido à qualidade do ataque e também à menor quantidade de austenita retida detectada via DRX.

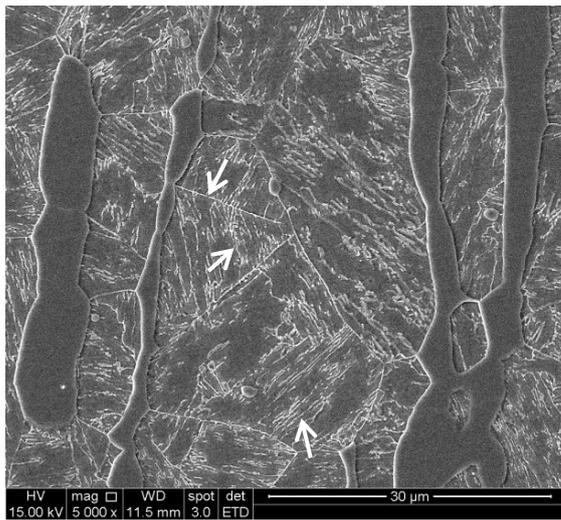
- A partir da amostra tratada à temperatura de 700°C é possível verificar a mudança do aspecto da martensita, não só pela baixa percepção da austenita retida, mas também pela mudança de seu aspecto morfológico. De acordo com os resultados do DRX *in situ* para estas temperaturas a estrutura que estamos visualizando é possivelmente a martensita recém formada.
- Nas imagens das amostras reveladas com o reativo V2A, diferentemente da amostra em estado temperado, se tornam mais evidentes os contornos de grão ferríticos e ferrítico-martensíticos, sendo que estes aparentam apresentar também a presença de uma fase contínua, e que se torna mais visível com o aumento da temperatura. Estes contornos de grão são muito finos e por isso houve maior dificuldade na análise de sua composição através de EDS, ainda assim foi possível realizar esta análise em algumas amostras e o resultado é mostrado na Tabela 5.7. Há um enriquecimento de Mo nestes contornos o que indicaria que há uma fase precipitando nos contornos ferríticos e, dado o alto teor de Mo e Cr, com maior enriquecimento de Cr e presença de Ni em torno de 4%, esta seria poderia ser a fase sigma (σ) citada na literatura como presente em sistemas Fe-Cr-Ni-Mo^(39, 40).
- Além do aumento da visibilidade da fase contínua no contorno de grão ferrítico e ferrítico-martensítico, com o aumento da temperatura aparecem partículas dentro dos grãos ferríticos e sobre os contornos de grão. Estas partículas são muito finas e assim não foi possível realizar a análise química por EDS. De acordo com a literatura elas podem ser correspondentes a fase Chi ou σ ⁽³⁸⁻⁴⁰⁾, porém com diferente sítio de nucleação. A fase Chi está também prevista de acordo com o ThermoCalc® (Figura 5.15) conforme discutido anteriormente.



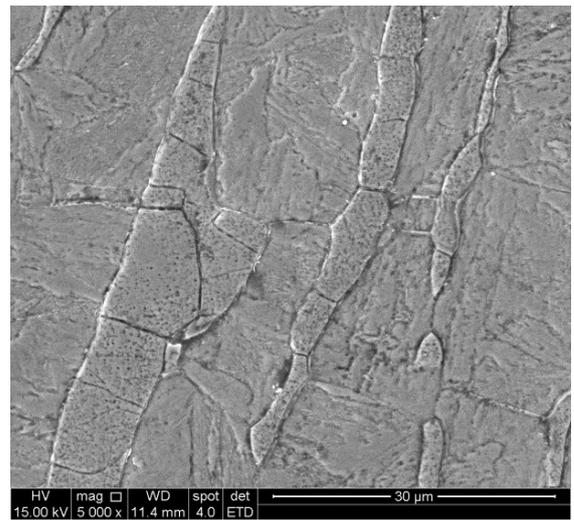
a.1) T = 600°C, ataque *Villela III*



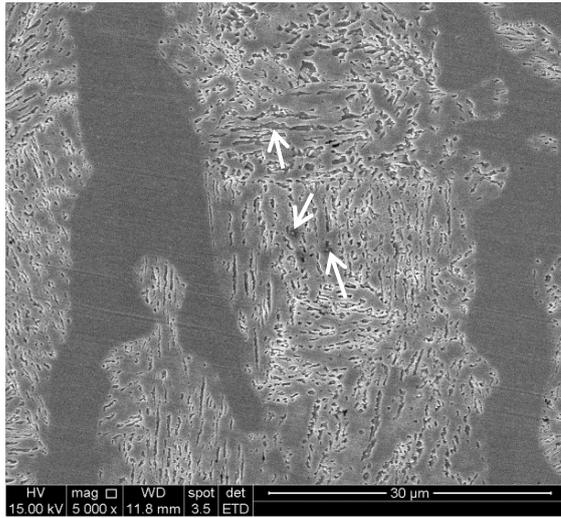
a.2) T = 600°C, ataque V2A



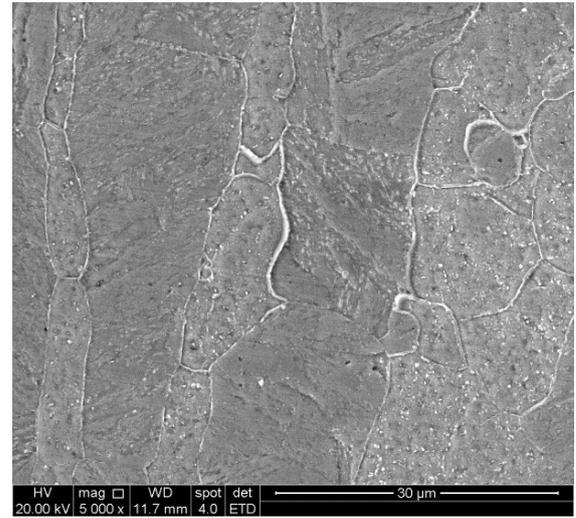
b.1) T = 650°C, ataque *Villela III*



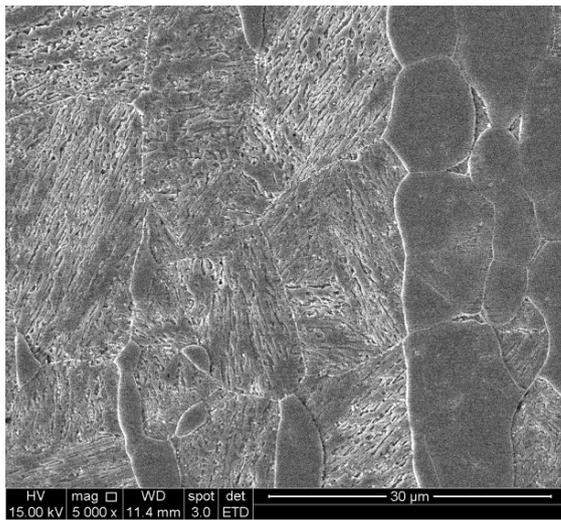
b.2) T = 650°C, ataque V2A



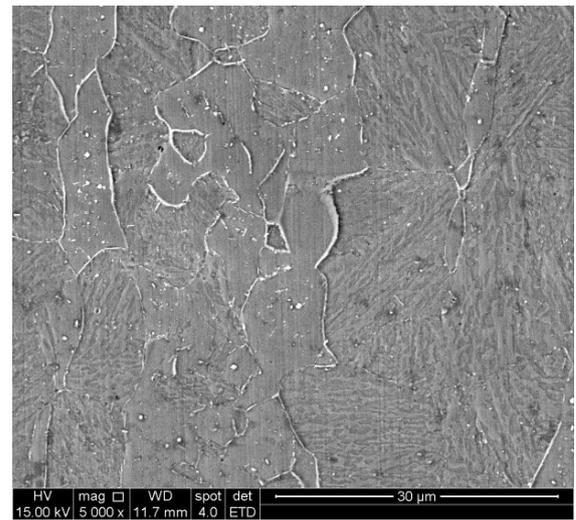
c.1) T = 675°C, ataque *Vilela III*



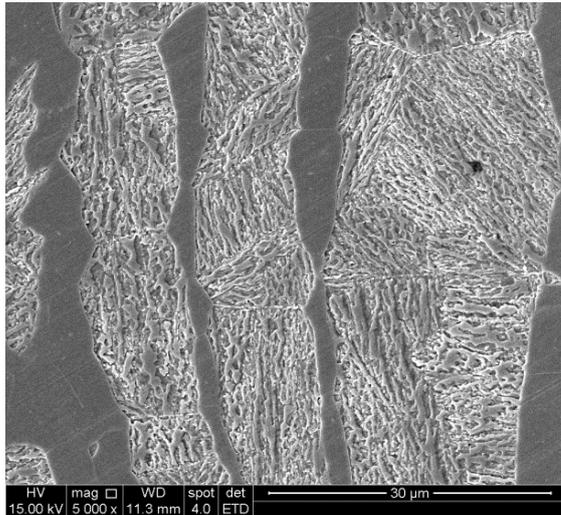
c.2) T = 675°C, ataque V2A



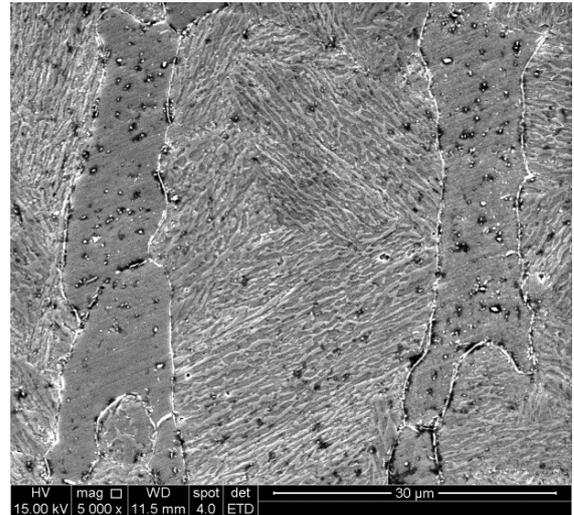
d.1) T = 700°C, ataque *Vilela III*



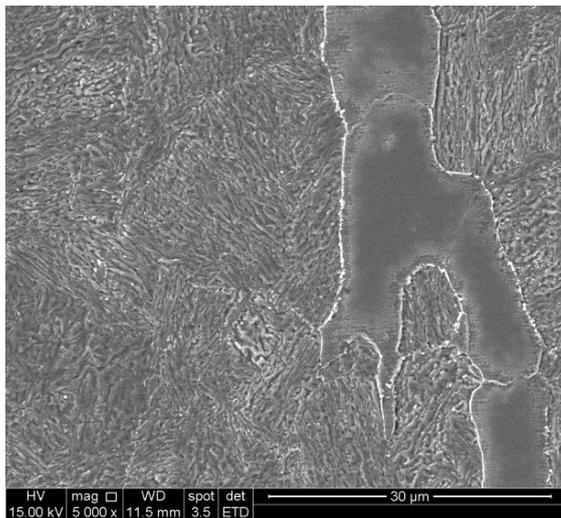
d.2) T = 700°C, ataque V2A



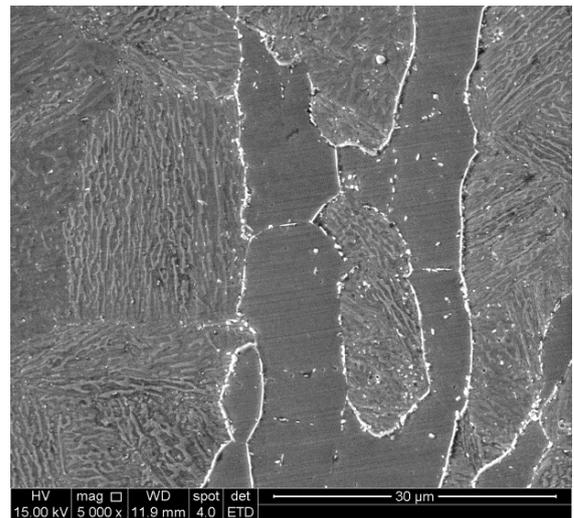
e.1) T = 725°C, ataque *Villela III*



e.2) T = 725°C, ataque *V2A*



f.1) T = 750°C, ataque *Villela III*



f.2) T = 750°C, ataque *V2A*

Figura 5.16: Imagens de elétrons secundários das amostras após realização dos ciclos de tratamento térmico no DRX in situ em diferentes temperaturas com os ataques *Villela III* e *V2A*.

Tabela 5.7: Análise química (% em peso) por EDS da matriz martensítica e ferrítica, da austenita retida e das fases nos CG.

Áreas analisadas	Elementos, % Peso					
	Mo		Cr		Ni	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
CG ferrítico	8,9	4,0	16,0	0,9	4,3	0,9
CG ferrítico-martensítico	9,4	3,4	16,2	1,8	4,4	1,5
Austenita retida	3,2	0,5	14,0	0,7	8,2	0,8
Matriz Ferrítica	4,8	0,8	17,3	0,7	3,9	0,7
Matriz Martensítica	3,2	0,6	14,9	0,8	5,7	0,9

5.2. Efeito da austenita retida nas propriedades do aço

Tratamentos térmicos em laboratório

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios no DRX *in situ*, foram selecionadas as temperaturas para tratamento térmico em laboratório de modo que as microestruturas resultantes fossem diferentes entre si, principalmente no que diz respeito à quantidade de austenita retida. Assim, seria possível avaliar a influência destas microestruturas nas propriedades do material. As temperaturas selecionadas foram 600°C, 675°C e 750°C. Assim, espera-se obter amostras:

- a) Com baixa quantidade de austenita retida (entre 1 e 3%) nos tratamentos realizados a 600°C.

- b) Com a maior quantidade de austenita retida possível (cerca de 20%) nos tratamentos realizados a 675°C.
- c) Com baixa quantidade de austenita retida (cerca de 4%), porém com presença de martensita recém formada nos tratamentos realizados a 750°C.

Entretanto, como pode ser observado nos resultados da análise microestrutural das amostras após os ciclos em DRX *in situ*, além da austenita e martensita esperados, haveria também a presença de fases secundárias, tais como a fase Chi e σ , que podem interferir nos resultados das propriedades do material. Como estas fases secundárias não foram detectadas via DRX, espera-se que estas estejam presentes em níveis abaixo de 3%.

Foram realizados os tratamentos de revenimento e os resultados das medições com termopar da temperatura das amostras durante o tratamento seguem na Tabela 5.8. O tempo de encharque foi contabilizado a partir de 3°C abaixo da temperatura atingida no encharque. A taxa de resfriamento não foi medida, sendo o mesmo realizado ao ar.

Tabela 5.8: Dados medidos durante o tratamento térmico realizado em laboratório.

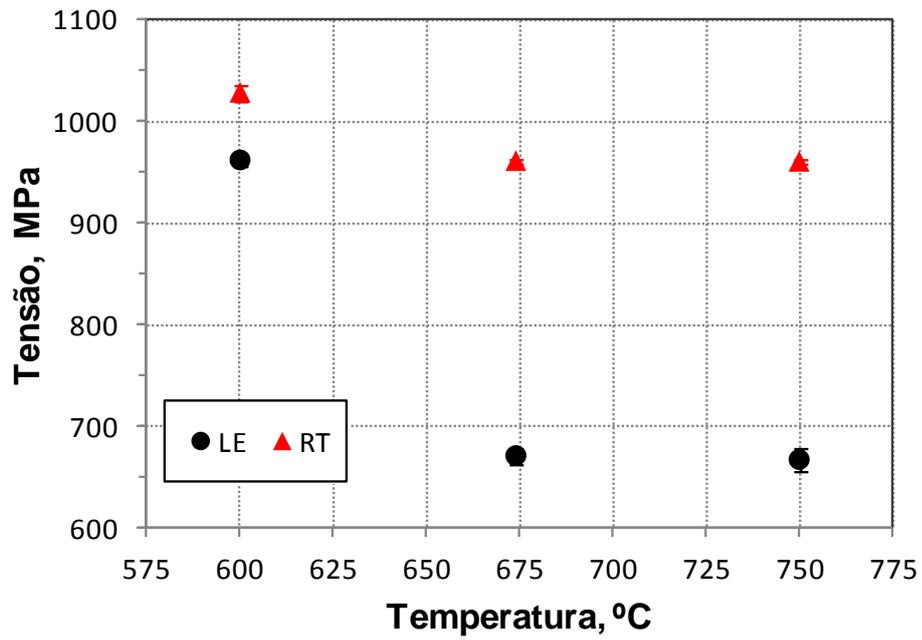
Temperatura, °C	Tempo de encharque, s	Taxa de aquecimento, °C.s⁻¹
600 +/- 1	3.960	0,22
674 +/- 1	3.840	0,32
650 +/- 1	3.720	0,40

Ensaaios mecânicos

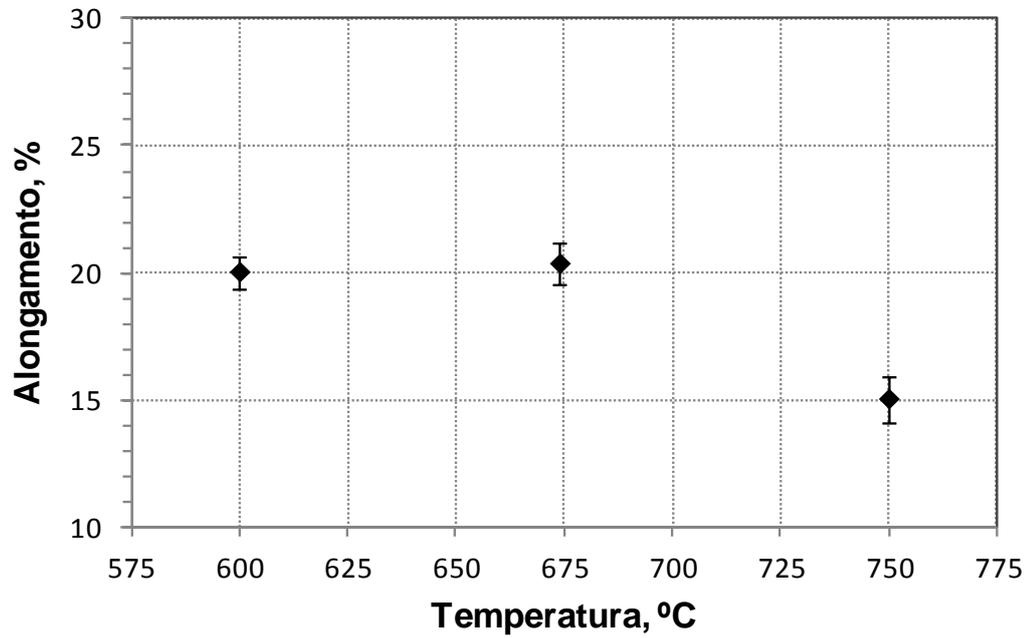
As médias e os desvios das medidas obtidas nos ensaios de tração para cada temperatura de tratamento são mostrados na Figura 5.17. A variação dos resultados para cada temperatura é baixa, e com o aumento da temperatura de revenimento, verifica-se uma queda do limite de escoamento em cerca de 300MPa e da resistência à tração em cerca de 70MPa. De acordo com estes resultados, verifica-se que o aumento da temperatura de revenimento teve também o efeito de diminuir a razão elástica LE/RT, aumentando a diferença entre LE e RT. Tanto a presença da austenita retida quanto a presença da martensita recém formada contribuíram para o aumento desta diferença.

Considerando as diferenças microestruturais esperadas entre as amostras revenidas a 674°C e a 750°C, verifica-se que tanto a presença da austenita retida quanto a presença da martensita recém formada têm efeito equivalente na resistência mecânica do material. Os resultados de dureza Vickers mostrados na Figura 5.18 apresentam a mesma tendência.

Os resultados de alongamento mostram que há uma pequena variação desta propriedade com o aumento da temperatura, sendo que os valores mais baixos são apresentados para a condição de revenimento à temperatura mais alta, podendo indicar que a presença da martensita recém formada poderia diminuir a ductilidade do material.



a) Limite de escoamento (LE) e Resistência à tração (RT)



b) Alongamento

Figura 5.17: a) e b) Resultados do ensaio de tração versus as temperaturas de revenimento.

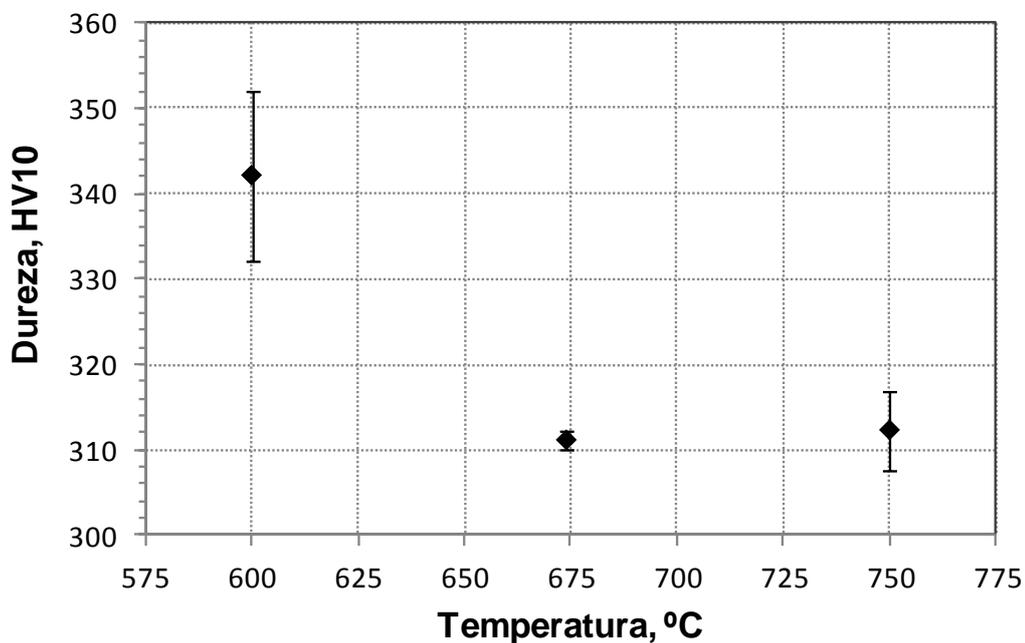


Figura 5.18: Resultados do ensaio de dureza versus as temperaturas de revenimento.

Os resultados de impacto mostram que com o aumento da temperatura de revenimento os valores de energia absorvida diminuem de 30J para 10J em média e isso é o contrário do que a literatura indica que deve ocorrer com a presença de austenita retida. Este resultado pode estar associado à presença de martensita recém formada e a eventual precipitação de fases secundárias, que não puderam ser claramente detectadas no presente trabalho. É importante ressaltar que mesmo para temperaturas de revenimento mais baixas o valor de energia absorvida já se apresenta em níveis abaixo do esperado em comparação com os AIS, que apresentam valores de energia absorvida maiores que 60J.

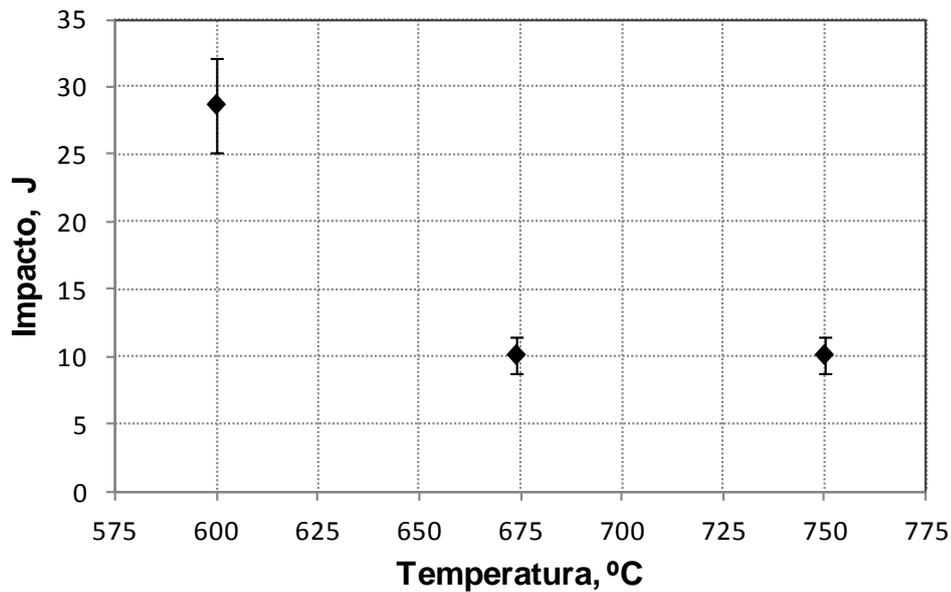


Figura 5.19: Resultados do ensaio de impacto Charpy-V-notch versus as temperaturas de revenimento.

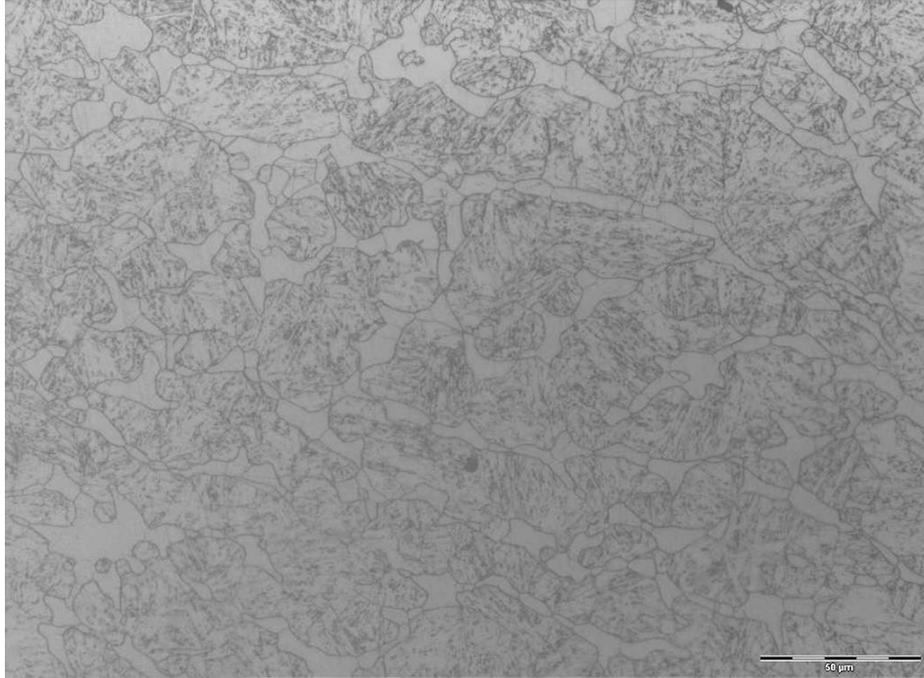
Caracterização microestrutural

A análise microestrutural após tratamento térmico de revenimento em laboratório foi realizada em uma amostra retirada da cabeça do corpo de prova de tração e a seção observada corresponde à seção transversal do tubo.

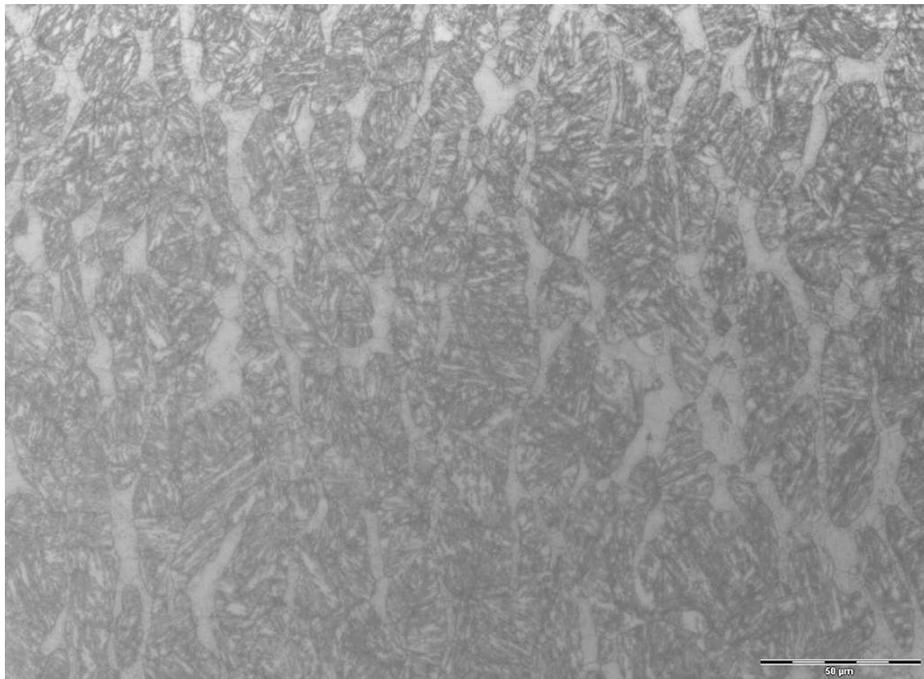
As microestruturas apresentaram o aspecto esperado com o revenimento a 600°C mostrando a estrutura bifásica constituída de ferrita e martensita revenida.

Analisando-se a amostra tratada a 674°C, o ataque revelou além da estrutura bifásica com ferrita e martensita revenida, algumas estruturas finas de coloração clara em meio à microestrutura martensítica as quais correspondem provavelmente à austenita retida.

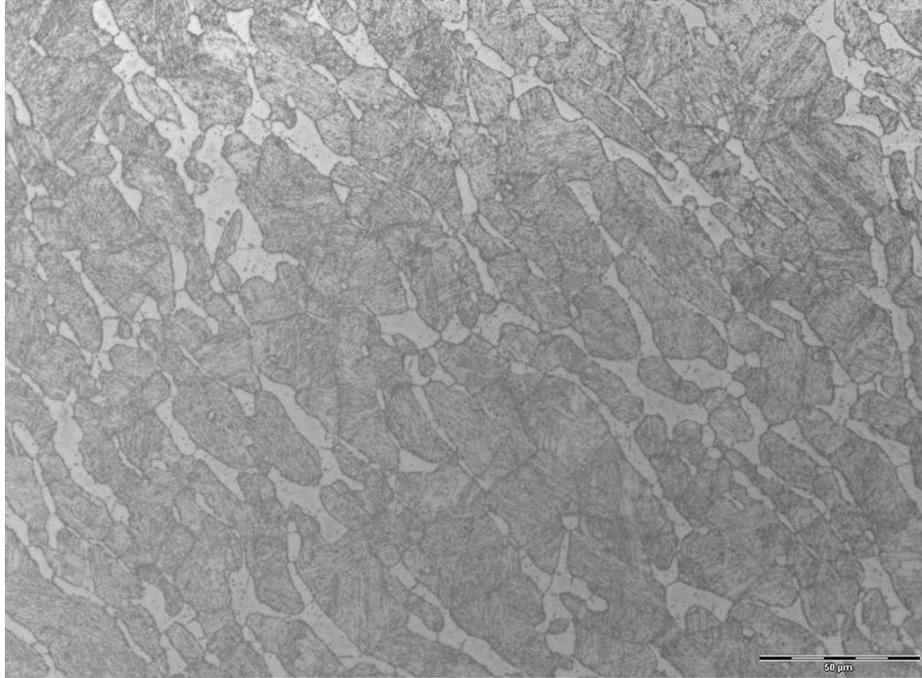
Já a amostra revenida a 750°C apresentou novamente um aspecto diferenciado que não se assemelha à martensita revenida, possivelmente é o aspecto da martensita recém formada.



a) T = 600°C



b) T = 674°C

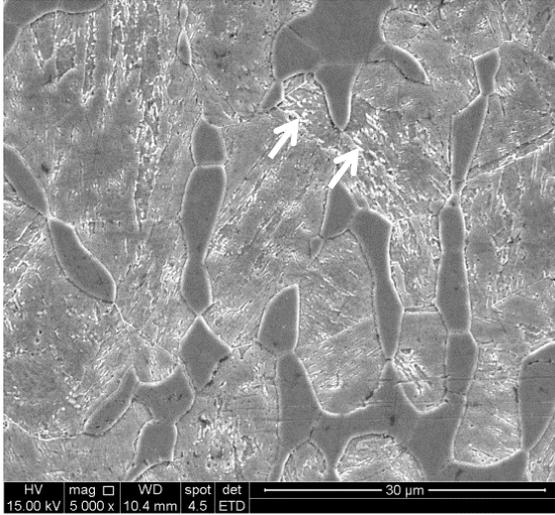


c) T = 750°C

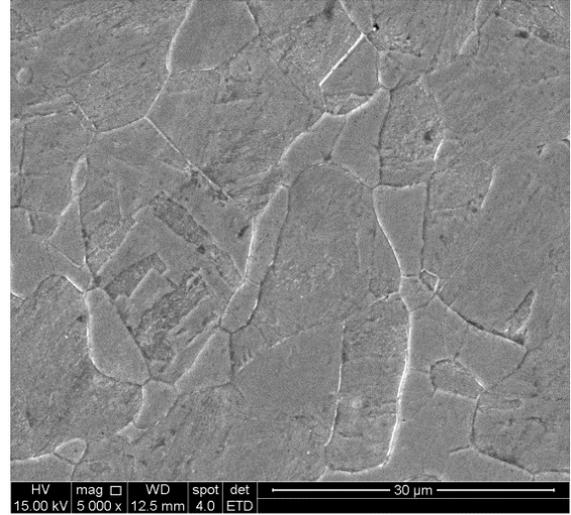
Figura 5.20: Micrografias via MO das amostras após tratamentos térmicos realizados em laboratório nas temperaturas de 600, 674 e 750°C.

Observando-se as imagens obtidas por MEV (Figura 5.21), verifica-se que as microestruturas são similares às das amostras após os ciclos de DRX *in situ*, com destaque para a amostra revenida a 674°C, onde agora é mais evidente a presença da fase brilhante caracterizada como austenita retida (indicada pela seta branca sobre as imagens). Foram realizadas análises por EDS da matriz martensítica, ferrítica e da austenita retida encontrada nas amostras (

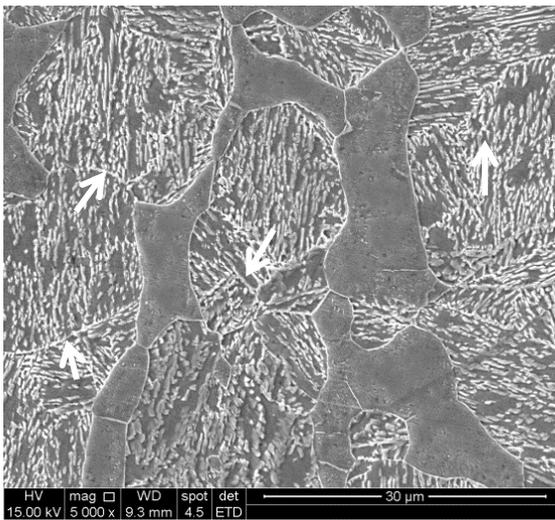
Tabela 5.9) e novamente houve enriquecimento de Ni na austenita retida. Nas micrografias referentes à amostra tratada a 750°C novamente a martensita aparece com aspecto diferente das micrografias de amostras tratadas a temperaturas mais baixas, e inclusive é ressaltado pelo ataque V2A seu aspecto diferenciado possivelmente relacionado à martensita recém formada.



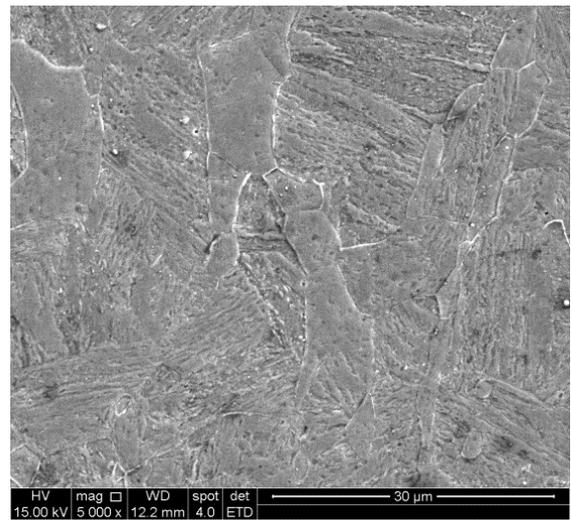
a.1) Ataque *Vilella III*



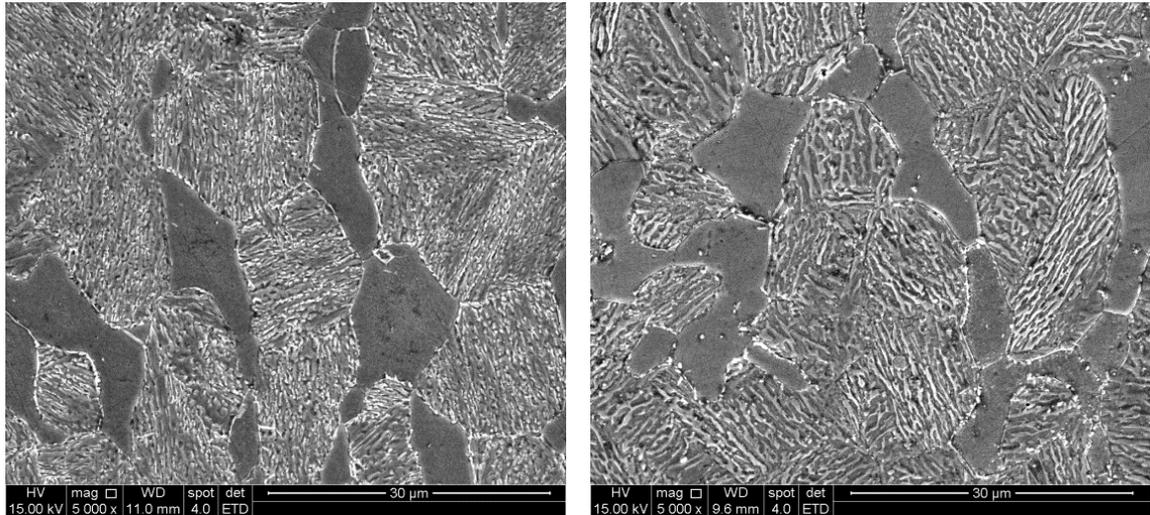
a.2) Ataque V2A



b.1) Ataque *Vilella III*



b.2) Ataque V2A



c.1) Ataque *Villela III*

c.2) Ataque *V2A*

Figura 5.21: Imagens de elétrons secundários das amostras com tratamento de revenimento em laboratório realizado a a) 600°C, b) 674°C e c) 750°C.

Tabela 5.9: Análise química (% em peso) por EDS da matriz martensítica e ferrítica e da austenita retida.

Áreas analisadas	Elementos, % Peso					
	Mo		Cr		Ni	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Austenita retida	3,0	0,5	13,7	0,3	8,2	0,94
Matriz Ferrítica	4,5	0,7	16,9	0,7	3,9	0,75
Matriz Martensítica	3,5	0,6	14,6	1,0	5,5	1,14

6. Conclusões

Neste trabalho foram realizadas análises da evolução microestrutural de uma liga de AIMF através de DRX *in situ*, onde se constatou a ocorrência do fenômeno da reversão da austenita durante o revenimento.

A reversão austenita ocorre em quantidades mais significativas a partir da temperatura de 650° e a quantidade de austenita retida na microestrutura após o resfriamento é crescente de acordo com o aumento da temperatura. Na temperatura de 675°C ocorre o pico da quantidade de austenita retida sendo esta de 24% e após esta temperatura os valores são decrescentes. Este comportamento pode estar relacionado a diferentes mecanismos para a reversão da austenita, a qual se daria em baixas temperaturas em sítios mais ricos em elementos estabilizadores desta fase. Já para o revenimento a altas temperaturas, a força motriz para a reversão da austenita seria tão alta que a transformação ocorreria também em locais não enriquecidos em elementos estabilizadores desta fase.

De acordo com os cálculos dos parâmetros cinéticos desta transformação, a energia de ativação para a ocorrência deste fenômeno é de $356,8 \pm 24,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, levando-se em consideração as imprecisões da técnica utilizada para a medição, este valor indica que a energia de ativação corresponderia à energia necessária para a difusão de elemento substitucional, possivelmente o Ni, na austenita.

Ao analisar a influência da microestrutura nas propriedades mecânicas do material deve-se levar em consideração que, além da presença da austenita retida e martensita recém formada no material, pode haver também a presença de fases deletérias tais como a fase Chi e σ , ricas em cromo e molibdênio. Não foi possível evidenciar a melhoria das propriedades do material com a presença da fase austenita retida.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

As sugestões para a realização de trabalhos futuros são citadas a seguir:

- Avaliar o fenômeno de reversão da austenita para a liga de AIS onde seria possível obter combinações microestruturais interessantes uma vez que os tratamentos realizados para a promoção do aumento da austenita retida não produzem quantidade significativa de fase deletéria.
- Realizar ensaios de corrosão nas amostras deste estudo e correlacionar esta propriedade com a microestrutura presente.
- Caracterização da morfologia das fases presentes através da microscopia eletrônica de transmissão, procurando identificar a morfologia da austenita retida e da martensita recém formada em maior aumento e assim descrever com maior precisão as características estruturais destas fases.
- Estudar as fases secundárias enriquecidas em cromo e molibdênio presentes neste aço buscando identificá-las, conhecer a evolução das mesmas com a temperatura de tratamento térmico e também entender melhor seu efeito em relação às propriedades desta liga.

8. Referências Bibliográficas

- [1] CARROUGE, D. "Transformations in Supermartensitic Stainless Steels." Tese (PHD), Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, 2002.
- [2] BOJACK, A., ZHAO, L., MORRIS, P.F., SIETSMA, J. "In-situ Determination of Austenite and Martensite formation in 13Cr6Ni2Mo Supermartensitic Stainless Steel" *Materials Characterization* 71, p. 77-86, 2012.
- [3] HAYNES, A.G. "Some Factors Governing the Metallurgy and Weldability of 13 %Cr and Newer Cr-Ni Martensitic Stainless Steels". *Supermartensitic Stainless Steels*, Bélgica, 1999.
- [4] BIAGIOTTI, P.E., REICHMAN, J.S. "Justifying the Use of 13Cr Steels For Corrosive CO₂ Operations." *CORROSION* 1995, Artigo 81, NACE International, 1995.
- [5] SONG, Y.Y., PING, D.H., YIN, F.X., LI, X.Y., LI, Y.Y. "Microstructural Evolution and Low Temperature Impact Toughness of a Fe-13%Cr-4%Ni-Mo Martensitic Stainless Steel." *Materials Science and Engineering A* 527, p. 614-618, 2010.
- [6] 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* 46, p. 285-296, 2001
- [7] NAKADA, N., TSUCHIYAMA, T., TAKAKI, S., MIYANO, N. "Temperature Dependence of Austenite Nucleation Behavior from Lath Martensite". *ISIJ International*, Vol. 51, nº 2, p. 299-304, 2011.
- [8] KIMURA, M., SHIMAMOTO, K. "Development of New 17Cr Stainless Steel OCTG With Superior Corrosion Resistance" *EUROCORR* 2011, Artigo nº 4538, Suécia, 2011.

- [9] SUMITOMO METAL INDUSTRIES LTD. United States Patent Application Publication: Stainless Steel for Oil Well, Stainless Steel Pipe for Oil Well, and Method of Manufacturing Stainless Steel for Oil Well. Publicação 2012. Número da patente US 2012/0031530 A1.
- [10] JFE Steel Corporation (JP). United States Patent Application Publication: High Strength Stainless Steel Pipe for Use in Oil Well Having Superior Corrosion Resistance and Manufacturing Method Thereof. Publicação 2010. Número da patente US 7 767 037 B2.
- [11] DELEU, E., DHOOGHE, A., DUFRANE, J.J. "Weldability and Hot Deformability of Different Supermartensitic Stainless Steel Grades by Weld Simulation testing." Supermartensitic Stainless Steels, p. 232-240, Bélgica, 1999.
- [12] SMITH, L., CELANT, M. "Martensitic Stainless Steel pipelines in Context." Supermartensitic Stainless Steels 2002 conference, Artigo 19, 2002.
- [13] KIMURA, M., MIYATA, Y., YASUYOSHI, Y., TAKAAKI, T., YOSHIFUMI, N. "Corrosion Resistance of High Strength Modified 13Cr Steel." CORROSION 1997, Artigo 22, NACE International, 1997.
- [14] KONDO, K, UEDA, M, AMAYA, H., HIRATA, H., TAKABE, H. "Alloy Design of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel (Development of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Line Pipe-1)". Supermartensitic Stainless Steels, p. 11-18, Bélgica, 1999.
- [15] ASAHI, H., MURAKI, T., INOUE, H., TAMEHIRO, H. "High Chromium Martensitic Stainless Linepipes." Pipeline Technology ASME 1996, V: 223-230, 1996.
- [16] ASAHI, H., HARA, T., KAWAKAMI, A., TAKAHASHI, A. "Development of Sour Resistant Modified 13Cr OCTG." CORROSION 1995, Artigo 79, NACE International, 1995.

- [17] FOLKHARD, E. "Welding Metallurgy of Stainless Steels." Springer-Verlag, Wien, Nova York, 1988.
- [18] CASTRO, R, DE CADENEY, J.J. "Welding Metallurgy of Stainless and Heat-Resisting Steels." Cambridge University Press, Cambridge, 1974
- [19] TOUSSAINT, P., DUFRANE, J. "Advances in the Making and Base Material Properties of Supermartensitic Stainless Steels (AIS)." Supermartensitic Stainless Steel 2002, p. 23-27, 2002.
- [20] RODRIGUES, C.A.D., LORENZO, P.L.D., SOKOLOWSKI, A., BARBOSA, C.A., ROLLO, J.M.D.A. "Titanium and Molybdenum Content in Supermartensitic Stainless Steel." Materials Science and Engineering A 460-461, p. 149-152, 2007.
- [21] SUMITOMO METAL INDUSTRIES LTD. European Patent Specification: Martensitic Stainless Steels for Use in Oil Wells. Boletim 1997/30, 1997. Número da patente EP 0 565 117 B1.
- [22] MIYATA, Y., KIMURA, M., KOSEKI, T., TOYOOKA, T., MURASE, F. "Martensitic Stainless Steel Seamless Linepipe With Superior Weldability and CO₂ Corrosion resistance." CORROSION 1997, Artigo 19, NACE International, 1997.
- [23] MIYASAKA, A., OGAWA, H. "Influence of Metallurgical Factors on Corrosion Behaviors of Modified 13%Cr Martensitic Stainless Steels." CORROSION 1990, Artigo 67, NACE International, 1990.
- [24] SILVA, R.R. "Avaliação da Zona Termicamente Afetada de um Aço Inoxidável Supermartensítico." Dissertação, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- [25] GOOCH, T.G. "Welding Martensitic Stainless Steels." Welding Institute Research Bulletin, 18:343-349, 1977.

- [26] MA, X.P., WANG, L.J., LIU, C.M., SUBRAMANIAN, S.V. "Role of Nb in Low Interstitial 13Cr Super Martensitic Stainless Steel." *Material Science and Engineering A* 528, p. 6812-6818, 2011.
- [27] KONDO, K., OGAWA, K., AMAYA, H., UEDA, M., OHTANI, H. "Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Flowline." *Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference*, p. 303-309, 2002.
- [28] KONDO, K., AMAYA, H., OHMURA, T., MORIGUCHI, K. "Effect of Cold Work on Retained Austenite and on Corrosion Performance in Low Carbon Martensitic Stainless Steels." *CORROSION 2003. Artigo 03094. NACE International*, 2003.
- [29] CARROUGE, D., BHADESHIA, H.K.D.H., WOOLIN, P. "Effect of Delta-Ferrite on Impact Properties of Supermartensitic Stainless Steel Heat Affected Zones." *Science and Technologie Welding and Joining. Vol. 9, n° 2*, p. 377-389, 2004.
- [30] PARK, J.Y, PARK, Y.S. "The Effects of Heat Treatment Parameters on Corrosion Resistance and Phase Transformations of 14Cr-3Mo Martensitic Stainless Steel." *Material Science and Engineering A* 449-451, p. 1131-1134, 2007.
- [31] LEEM, D.S, LEE, Y.D., JUN, J.H., CHOI, C.S. "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* 45, p. 767-772, 2001.
- [32] LEE, Y.K., SHIN, H.S., LEEM, D.S., CHOI, J.Y., JIN, W., CHOI, C.S. "Reverse Transformation Mechanism of Martensite to Austenite and Amount of Retained Austenite After Reverse Transformation in Fe-3Si-13Cr-7Ni (wt-%)." *Material Science and Technology, Vol. 19*, 393-398, 2003.
- [33] SONG, Y, LI, X., RONG, L., LI, Y. "The Influence of Tempering Temperature on the Reversed Austenite Formation and Tensile Properties in Fe-13%Cr-4%Ni-Mo Low

Carbon Martensite Stainless Steels.” *Material Science and Engineering A*, 528, p. 4075-4079, 2011.

[34] BUONO, V.T.L., GONZALEZ, B.M., ANDRADE, M.S. “Strain aging of AISI 430 ferritic stainless steel.” *Scripta Materialia*, Vol. 38, n° 2, p. 185-190, 1998.

[35] HARPER, S. “Precipitation of Carbon and Nitrogen in Cold-Worked Alpha-Iron.” *Physical Review*, Vol. 83, n° 4, p. 709-712, 1951.

[36] HIRANO, K., COHEN, M., AVERBACH, B.L. “Diffusion of Niquel into Iron.” *Acta Metallurgica*, Vol. 9, p. 440-445, 1961.

[37] ROTHMAN, S.J., NOWICKI, L.J., MURCH, G.E. “Self-Diffusion in austenitic Fe-Cr-Ni Alloys.” *Journal of Physics F: Metal Physics*, Vol. 10, p. 383-398, 1980.

[38] XU, W., MARTIN, D.S., RIVERA, D.D.C., VAN DER SWAAG, S. “Modelling and Characterization of Chi-phase Grain Boundary Precipitation During Aging of Fe-Cr-Ni-Mo Stainless Steels.” *Materials Science & Engineering A* 467, p. 23-2, 2007.

[39] ESCRIBA, D.M., MATERNA-MORRIS, E., PLAUT, R.L., PADILHA, A.F. “Chi-Phase Precipitation in a Duplex Stainless Steel.” *Materials Characterization* 60, p. 1214-1219, 2009.

[40] VILLANUEVA, D.M.E., JUNIOR, R.L., PLAUT, R.L., PADILHA, A.F. “Comparative Study on Sigma Phase Precipitation of Three Types of Stainless Steel: Austenitic, Superferritic and Duplex.” *Materials Science and Technology*, Vol. 22, n° 9, p. 1098-1104, 2006.

9. Dados Biográficos do Autor



Tatiane Augusta Almeida dos Santos nasceu em 19 de junho de 1987 em Belo Horizonte-MG, filha de Eustáquio Antônio dos Santos (in memoriam) e Maria Rosália Almeida dos Santos. cursou ensino médio profissionalizante no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais-CEFET formando-se no curso técnico em Química Industrial em 2005. Graduiu-se em Engenharia Metalúrgica pela UFMG em 2011. Iniciou a carreira como estagiária na Vallourec Tubos do Brasil S.A. em outubro de 2008 e atualmente é Engenheira no setor de Qualidade, Pesquisa e Desenvolvimento da linha de Laminação Contínua.