

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Avaliação da formação da austenita no revenimento do aço inoxidável
supermartensítico e seu efeito nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão
localizada

Autora: Dayanna Moreira Duarte
Orientador: Prof. Dagoberto Brandão Santos

Dezembro - 2017

Dayanna Moreira Duarte

Avaliação da formação da austenita no revenimento do aço inoxidável
supermartensítico e seu efeito nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão
localizada

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de
Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como
requisito parcial para obtenção do Grau de Mestranda em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Física.

Orientador: Prof. Dagoberto Brandão Santos.

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
Dezembro - 2017

Aos meus pais que me ensinaram a nunca desistir de um sonho.

Ao Matheus, meus familiares e amigos por todo incentivo.

Agradecimentos

Gostaria de deixar meus sinceros e carinhosos agradecimentos a todos aqueles que contribuíram para este projeto.

Em especial, agradeço ao Prof. Dagoberto, Luiz Fernando, Ricardo Nolasco, Marília Lima, Luciana Lima, Daniela Garcia, Manuela Capobiango e Patrícia Azevedo.

Agradeço também à Vallourec pela oportunidade de realização do mestrado em conjunto com minhas atividades na empresa.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivo	3
3. Revisão Bibliográfica	4
3.1 Aços inoxidáveis	4
3.2 Aços inoxidáveis martensíticos.....	8
3.3 Aços inoxidáveis supermartensíticos	13
3.3.1 Aplicação dos aços inoxidáveis supermartensíticos.....	14
3.3.2 Composição química e efeito dos elementos de liga.....	16
3.3.3 Tratamentos térmicos, fases e constituintes principais.....	23
3.3.3.1 Formação da austenita no revenimento	28
3.3.3.2 Quantificação de austenita retida	31
3.4 Corrosão	33
3.4.1 Processos eletroquímicos de corrosão	33
3.4.2 Camada passiva	36
3.4.3 Corrosão localizada	37
3.4.4 Características corrosivas do meio em aplicações E&P.....	38
3.4.5 Influência da austenita retida na fragilização por hidrogênio	40
4. Metodologia.....	42
4.1 Predição das fases do aço em estudo.....	42
4.2 Tratamentos térmicos	42
4.3 Caracterização microestrutural.....	45
4.4 Caracterização das propriedades mecânicas	46
4.5 Difração de raios X	47
4.6 Caracterização da resistência à corrosão localizada.....	48
5. Resultados e discussão	51
5.1 Predição das fases do aço em estudo.....	51
5.2 Tratamentos térmicos	52
5.3 Efeito da preparação da amostra para difração de raios X.....	53
5.4 Caracterização microestrutural e propriedades mecânicas	56

5.4.1	Efeito da temperatura de revenimento.....	59
5.4.2	Efeito do tempo de encharque	68
5.4.3	Efeito do duplo revenimento	78
5.5	Caracterização da superfície de fratura de tração	86
5.6	Caracterização da resistência à corrosão localizada.....	92
6.	Conclusões.....	98
7.	Sugestões para trabalhos futuros	99
8.	Referências	100
9.	Anexo I: Ciclos térmicos dos tratamentos térmicos realizados.....	106
10.	Anexo II: Resultado de tração adicionais: alongamento e resistência à tração.	113
11.	Anexo III: Resultados adicionais da fratura do corpo de prova de tração.....	114

Lista de figuras

Figura 3.1 – Diagrama de fase Fe-Cr ^(1, 2)	5
Figura 3.2 – Gama <i>loop</i> formado em vários sistemas binários ⁽¹⁾	6
Figura 3.3 – Diagrama de fase Fe-Ni ⁽¹⁾	7
Figura 3.4 – Diagrama Shaeffler ⁽¹⁾	8
Figura 3.5 – Efeito do carbono e nitrogênio no campo gama em ligas Fe-Cr ⁽¹⁾	10
Figura 3.6 – Efeito da temperatura na taxa de corrosão ⁽³⁾	14
Figura 3.7 – Esquema de revestimento dos poços de petróleo ⁽¹¹⁾	15
Figura 3.8 – Efeito do teor de Mo na formação das fases chi e sigma em sistemas Fe-28%Cr-Mo ⁽²⁾	26
Figura 3.9 – Diagrama TTT esquemático mostrando a precipitação de fase sigma, alfa prime e outras fases presentes nos aços inoxidáveis superduplex ⁽²⁾	27
Figura 3.10 – Efeito da condição de revenimento na formação e retenção da austenita. P corresponde ao parâmetro P de Larson-Miller – equação (3.2) ⁽³⁾	29
Figura 3.11 – Fração de austenita retida (% volume) estimada pelas técnicas de difração de raios X e medidas de magnetização em saturação em função da temperatura de revenimento secundário dos aços inoxidáveis supermartensíticos ⁽³⁶⁾	32
Figura 3.12 – Célula eletroquímica ilustrando as reações de corrosão e os movimentos de íons e elétrons ⁽¹²⁾	35
Figura 3.13 – Ilustração dos três tipos diferentes de iniciação do pite ⁽³⁷⁾	38
Figura 4.1 – Fluxograma dos ciclos de tratamentos térmicos.....	43
Figura 4.2 – Seção longitudinal da amostra avaliada (seção hachurada).....	45
Figura 4.3 – Montagem utilizada para ensaio de polarização cíclica: célula de três eletrodos conectada ao potenciostato.....	49
Figura 4.4 – Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido ⁽⁴⁴⁾ (adaptado).....	50
Figura 4.5 – Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto ⁽⁴⁴⁾ (adaptado).	50
Figura 5.1 – Simulação no Thermo-Calc das fases presentes no aço em estudo.....	51
Figura 5.2 – Espectros de difração de raios X para diferentes condições de preparação (polimento e decapagem).....	54
Figura 5.3 – Exemplo de segregação observada. Amostra 650°C - 15 min + 615°C - 15 min. Ataque reativo Vilella.....	57
Figura 5.4 – Resultado da análise pontual via EDS na região segregada.	57
Figura 5.5 – Exemplo de precipitado de TiN ou Ti(C,N) encontrado nas amostras. Amostra 650°C 15 min + 615°C 15 min.	58
Figura 5.6 – Resultado da análise pontual via EDS no precipitado.....	58
Figura 5.7 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura para as diferentes condições estudadas: (a) estado temperado “Q”, (b) revenimento a 615°C 15	

min, (c) revenimento a 650°C 15 min, (d) revenimento a 700°C 15 min. Ataque com reativo Vilella.	59
Figura 5.8 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura para as diferentes condições estudadas: (a) estado temperado “Q”, (b) revenimento a 615°C 15 min, (c) revenimento a 650°C 15 min, (d) revenimento a 700°C 15 min. Ataque com reativo Vilella.	60
Figura 5.9 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura para as diferentes condições estudadas: (a) estado temperado “Q”, (b) revenimento a 615°C 15 min, (c) revenimento a 650°C 15 min, (d) revenimento a 700°C 15 min. Ataque com reativo Vilella.	61
Figura 5.10 – Espectros da difração de raios X de acordo com a condição de tratamento: estado temperado “Q”, revenimento a 615°C 15 min, revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 700°C 15 min.	62
Figura 5.11 – Resultados de microdureza para as condições de tratamento: estado temperado “Q”, revenimento a 615°C 15 min, revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 700°C 15 min.	66
Figura 5.12 – Resultados do limite de escoamento para as condições de tratamento: estado temperado “Q”, revenimento a 615°C 15 min, revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 700°C 15 min.	68
Figura 5.13 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura para as diferentes condições estudadas: revenimento a 650°C 15 min (a), revenimento a 650°C 2 h (b), revenimento a 650°C 24 h (c). Ataque com reativo Vilella.	69
Figura 5.14 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura para as diferentes condições estudadas: revenimento a 650°C 15 min (a), revenimento a 650°C 2 h (b), revenimento a 650°C 24 h (c). Ataque com reativo Vilella.	70
Figura 5.15 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura para as diferentes condições estudadas: revenimento a 650°C 15 min (a), revenimento a 650°C 2 h (b), revenimento a 650°C 24 h (c). Ataque com reativo Vilella.	71
Figura 5.16 – Espectros da difração de raios X de acordo com a condição de tratamento: estado temperado “Q”, revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 650°C 2 h, revenimento a 650°C 24 h.	72
Figura 5.17 – Resultado do mapeamento de Mo para amostra 650°C 2 h.	74
Figura 5.18 – Resultado do mapeamento de Mo para amostra 650°C 24 h.	75
Figura 5.19 – Microdureza Vickers para as condições de tratamento: revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 650°C 2 h, revenimento a 650°C 24 h.	77
Figura 5.20 – Limite de escoamento para as condições: revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 650°C 2 h, revenimento a 650°C 24 h.	78
Figura 5.21 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura nas condições de revenimento simples e duplo: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min. Ataque com reativo Vilella.	80

Figura 5.22 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura nas condições de revenimento simples e duplo: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min. Ataque com reativo Vilella.	81
Figura 5.23 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura nas condições de revenimento simples e duplo: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min. Ataque com reativo Vilella.	82
Figura 5.24 – Espectros da difração de raios X de acordo com a condição de tratamento: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min.	83
Figura 5.25 – Microdureza nas condições de revenimento simples e duplo: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min.	85
Figura 5.26 – Limite de escoamento nas condições de revenimento simples e duplo: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min.	86
Figura 5.27 – Superfície de fratura dos corpos de prova utilizados no ensaio de tração. Visão macrográfica.	88
Figura 5.28 – Superfície de fratura dos corpos de prova utilizados no ensaio de tração. Detalhe da superfície de fratura na região central.	90
Figura 5.29 – Potencial de circuito aberto (OCP) das amostras.	92
Figura 5.30 – Curvas de polarização cíclica para as diferentes condições testadas.	93
Figura 5.31 – Caracterização da superfície das amostras após ensaio de polarização cíclica.	96
Figura 9.1 – Perfil térmico: austenitização a 910°C 10 min e têmpera em água.	106
Figura 9.2 – Perfil térmico: austenitização a 910°C 10 min e têmpera em água, detalhe do monitoramento durante encharque.	106
Figura 9.3 – Perfil térmico: austenitização a 910°C 10 min e têmpera em água, detalhe do monitoramento durante realização da têmpera em água.	107
Figura 9.4 – Perfil térmico: revenimento a 615°C 15 min.	107
Figura 9.5 – Perfil térmico: revenimento a 615°C 15 min, detalhe do monitoramento no encharque.	108
Figura 9.6 – Perfil térmico: revenimento a 650°C 15 min.	108
Figura 9.7 – Perfil térmico: revenimento a 650°C 15 min, detalhe do monitoramento no encharque.	109
Figura 9.8 – Perfil térmico: revenimento a 650°C 2 h.	109
Figura 9.9 – Perfil térmico: revenimento a 650°C 2 h, detalhe do monitoramento no encharque.	110

Figura 9.10 – Perfil térmico: revenimento a 650°C 24 h. Obs. Não foi possível registrar a temperatura durante as 24 h de encharque, pois, o número de dados excedeu a memória do instrumento. O registro foi feito nas primeiras 17 h de tratamento.....	110
Figura 9.11 – Perfil térmico: revenimento a 650°C 24 h, detalhe do monitoramento durante encharque.	111
Figura 9.12 – Perfil térmico: revenimento a 700°C 15 min.....	111
Figura 9.13 – Perfil térmico: revenimento a 700°C 15 min, detalhe do monitoramento durante encharque.	112
Figura 11.1 – Superfície da fratura dos corpos de prova de tração. Detalhe da região central.....	115
Figura 11.2 – Superfície de fratura. Detalhe dos <i>dimples</i> grandes na região central....	117
Figura 11.3 – Superfície de fratura. Detalhe dos <i>dimples</i> grandes na região central....	119
Figura 11.4 – Superfície de fratura. Detalhe da borda com aumento menor.....	121
Figura 11.5 – Superfície de fratura. Detalhe da borda com aumento maior.....	123

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Composição dos aços inoxidáveis martensíticos AISI série 400 ⁽¹⁾	10
Tabela 3.2 – Composição química típica dos aços inoxidáveis supermartensíticos.....	17
Tabela 3.3 – Efeito dos elementos de liga.	19
Tabela 3.4 – Falhas relacionadas à corrosão na Indústria de Petróleo ⁽¹²⁾	40
Tabela 5.1 – Resultados dos perfis térmicos para as condições de tratamento térmico.	52
Tabela 5.2 – Fração volumétrica de austenita retida para diferentes condições de preparação (polimento e decapagem)	54
Tabela 5.3 – Fração volumétrica de austenita retida para as condições de tratamento: estado temperado “Q”, revenimento a 615°C 15 min, revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 700°C 15 min.	62
Tabela 5.4 – Parâmetros P de Larson-Miller para as condições: revenimento a 615°C 15 min, revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 700°C 15 min.....	64
Tabela 5.5 – Fração volumétrica de austenita retida para as condições de tratamento térmico: revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 650°C 2 h, revenimento a 650°C 24 h.	72
Tabela 5.6 – Parâmetros P de Larson-Miller para as condições: revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 650°C 2 h, revenimento a 650°C 24 h.	76
Tabela 5.7 – Fração volumétrica de austenita retida para as condições de tratamento: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min.	83
Tabela 5.8 – Resultado do potencial em circuito aberto (OCP) após 1 h de medição para cada condição empregada.	93
Tabela 5.9 – Resultados do ensaio de polarização cíclica	95
Tabela 10.1 – Resultados adicionais do ensaio de tração: resistência à tração (RT) e alongamento (Al).	113

RESUMO

Incentivado pela indústria de óleo e gás, os aços inoxidáveis supermartensíticos foram desenvolvidos a partir de uma evolução dos aços inoxidáveis martensíticos. Eles se caracterizam como uma alternativa intermediária entre os aços inoxidáveis martensíticos e os aços inoxidáveis duplex em termos de resistência à corrosão e ao custo de fabricação. Neste trabalho, foi avaliada a influência da formação da austenita durante o revenimento nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão localizada através da realização de tratamento térmico em diferentes condições de revenimento, variando a temperatura, o tempo de encharque e o número de ciclos (revenimento simples e duplo). Foi feita a caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). As propriedades mecânicas foram caracterizadas via microdureza e ensaios de tração e as superfícies de fratura de tração foram analisadas no MEV. A resistência à corrosão localizada foi caracterizada via polarização anódica potenciodinâmica cíclica. Os resultados mostraram que, o aumento da temperatura de revenimento na faixa entre 615 e 700°C faz com que ocorra cada vez mais formação de austenita durante o revenimento, porém a fração de austenita retida aumenta, passando por uma fração máxima e depois diminui. Com o aumento do tempo de encharque de 15 min para 24 h a 650°C, também ocorre o aumento da formação de austenita, porém observa-se pouca diferença na fração de austenita retida, principalmente, entre 2 h e 24 h de encharque. Com a aplicação do segundo revenimento, a quantidade de austenita retida cresce significativamente. Não foi constatada influência da formação da austenita durante o revenimento na corrosão por pites, considerando a técnica e os parâmetros utilizados neste trabalho.

ABSTRACT

Encouraged by the oil and gas industry, supermartensitic stainless steels were developed as an evolution of martensitic stainless steel. They are characterized as an intermediate alternative between martensitic and duplex stainless steels in terms of corrosion resistance and manufacturing cost. In this work, the influence of the austenite formation during tempering in the mechanical properties and resistance to localized corrosion was evaluated by performing heat treatment in different tempering conditions, varying its temperature, its soaking time at 650°C and the number of tempering cycles (single and double tempering). Microstructural analyses were performed by scanning electron microscopy (SEM) and X ray diffraction (XRD). The mechanical properties were evaluated by microhardness and tensile tests. The tensile fracture surfaces were also evaluated. The localized corrosion resistance was investigated by cyclic potentiodynamic anodic polarization. The results showed that the increase of the tempering temperature in the range of 615 to 700°C causes the rise and reduction of retained austenite fraction according to tempering temperature, even the austenite formation is always increasing. In the other hand, increasing the soaking time from 15 min to 24 h at 650°C also enlarges the austenite formation, but lower difference in terms of retained austenite fraction was observed, mainly between 2 h and 24 h. Furthermore, with the double tempering, the retained austenite fraction has a significant growth. No influence of austenite formation during tempering on localized corrosion was observed, considering the technique and conditions used in this work.

1. Introdução

Os aços inoxidáveis são ligas especiais desenvolvidas basicamente para maior resistência à corrosão. Esse aumento da resistência à corrosão, em comparação com outros aços, é atribuído à habilidade do cromo em produzir uma camada de óxido firmemente aderida à superfície dos aços inoxidáveis. Essa camada fina, da ordem de apenas algumas camadas de átomos de espessura, é capaz de proteger de forma efetiva, ou passivar, os aços inoxidáveis em diversos meios corrosivos aumentando tanto a resistência à corrosão generalizada quanto a do tipo localizada, sendo essa última de grande relevância no desempenho dos aços inoxidáveis.

Entre as diferentes famílias de aços inoxidáveis, os aços inoxidáveis ferríticos/austeníticos (duplex) com suas altas concentrações de níquel e cromo não os tornam econômicos. Por outro lado, os aços inoxidáveis martensíticos, mais baratos, tais como AISI 410 ou 420 possuem maior limite de escoamento, mas menor resistência à corrosão, tenacidade e soldabilidade. No entanto, essas propriedades podem ser melhoradas adicionando níquel e molibdênio em quantidades adequadas e reduzindo o teor de carbono. Essas últimas modificações levaram à introdução dos chamados aços inoxidáveis supermartensíticos.

A maioria dos problemas de corrosão na produção de óleo e gás está associada à tubulação utilizada em *casings* e *tubings*. A razão para isso é o grande volume desses componentes utilizados por poço de petróleo. Desse modo, a melhoria da resistência à corrosão do aço inoxidável supermartensítico para utilização na indústria de óleo e gás tornou-se objeto de estudo de diversas pesquisas desde o desenvolvimento dessa liga.

Nos aços inoxidáveis supermartensíticos, a ocorrência de pites (regiões localizadas que sofrem ataque corrosivo) pode servir como um ponto de nucleação de trincas. Não está claro na literatura qual o efeito da formação da austenita durante o revenimento (presença de austenita retida em diferentes teores e ou martensita fresh) na corrosão localizada desses aços.

Nesse contexto, o estudo dessa formação, bem como sua influência na corrosão localizada, associado às características microestruturais e propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos é de grande relevância para novos desenvolvimentos dessa liga.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da formação da austenita durante o revenimento na microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão localizada por pite dos aços inoxidáveis supermartensíticos.

Para tal, foram realizados diferentes tipos de tratamentos térmicos em laboratório com a finalidade de promover a formação da austenita no revenimento.

A partir das diferentes condições de tratamentos térmicos obtidas, foram realizadas:

- Caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X;
- Caracterização das propriedades mecânicas via microdureza e ensaio de tração;
- Caracterização da superfície de fratura dos corpos de prova de tração via MEV;
- Caracterização da resistência da corrosão localizada através do ensaio de polarização anódica potenciodinâmica cíclica.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Aços inoxidáveis

Nos aços inoxidáveis, o cromo é o elemento chave para transmitir a desejada resistência à corrosão. Teores de cromo superiores a 12% (em peso) são requeridos para permitir a característica inoxidável desses aços. O aumento da resistência à corrosão, em comparação com outros aços, é atribuído à habilidade do cromo de produzir uma camada de óxido firmemente aderida à superfície dos aços inoxidáveis. Essa camada fina, da ordem de apenas algumas camadas de átomos de espessura, é capaz de proteger de forma efetiva, ou passivar, os aços inoxidáveis em diversos meios corrosivos ⁽¹⁻⁴⁾.

O fenômeno de passivação consiste na formação de uma camada de óxido de cromo e a estabilização ou dissolução dessa camada no meio corrosivo. A formação, impermeabilidade e a taxa de dissolução dessa camada no meio corrosivo controlam a resistência à corrosão tanto do tipo generalizada quanto do tipo localizada, sendo essa última de grande relevância no desempenho dos aços inoxidáveis ⁽⁵⁾.

Os aços inoxidáveis são comumente classificados de acordo com a sua microestrutura predominante, conforme listado a seguir ^(2, 4, 5):

- Aços inoxidáveis austeníticos;
- Aços inoxidáveis ferríticos;
- Aços inoxidáveis martensíticos;
- Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação;
- Aços inoxidáveis duplex.

A microestrutura apresentada pelos aços inoxidáveis é um fator chave para determinar sua propriedade mecânica e, sendo assim, os aços inoxidáveis apresentam uma extensa variedade de propriedades mecânicas, porém é a resistência à corrosão a característica mais significativa e responsável por determinar a aplicação desses materiais ⁽⁴⁾.

A Figura 3.1 mostra o diagrama de fase Fe-Cr. Assim como no diagrama Fe-C, a forma alotrópica do ferro está representada na parte inferior do diagrama. O cromo é o elemento que estabiliza a estrutura da ferrita, cúbica de corpo centrado (CCC). Portanto, com o aumento do teor de cromo ocorre expansão dos campos de alta e baixa temperatura correspondentes à ferrita delta e à ferrita alfa, respectivamente. Em torno de 12% de Cr, a ferrita é completamente estável em temperatura ambiente até o ponto de fusão. À medida que o campo da ferrita expande, o campo da austenita (estrutura cúbica de face centrada, CFC) contrai, produzindo o que é frequentemente chamado de gama *loop*⁽¹⁾.

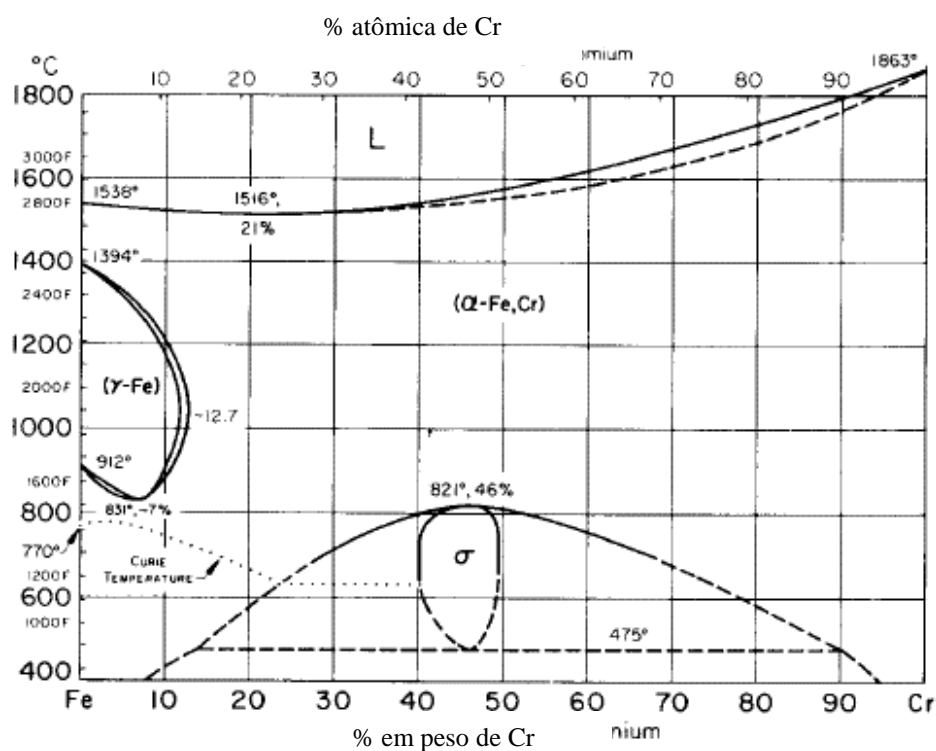


Figura 3.1 – Diagrama de fase Fe-Cr^(1,2).

Conforme ilustrado na Figura 3.2, outros elementos estabilizadores de ferrita como o vanádio e o molibdênio agem de forma similar ao cromo quando ligado ao ferro, formando também o gama *loop*⁽¹⁾.

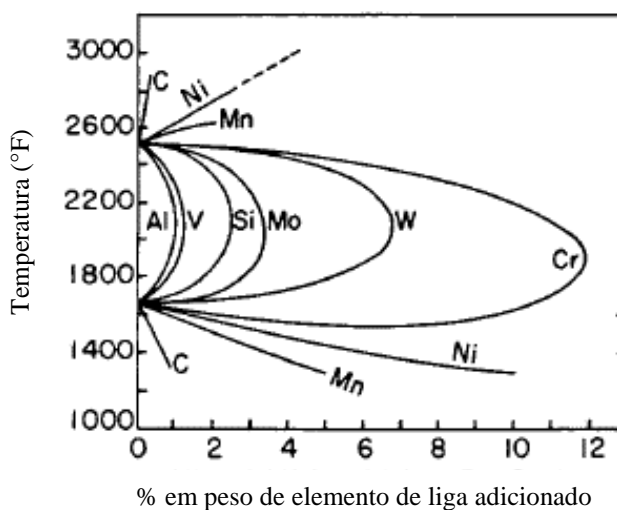


Figura 3.2 – Gama loop formado em vários sistemas binários ⁽¹⁾.

O níquel é o segundo elemento de liga que mais influencia o projeto de liga dos aços inoxidáveis. O Ni estabiliza a estrutura CFC do ferro e, logo, expande o campo da austenita ou da fase gama. O diagrama de fase de equilíbrio da liga Fe-Ni, apresentado na Figura 3.3, mostra que para quantidades suficientes de níquel, a austenita é estável em todas as temperaturas acima da temperatura ambiente. Ou seja, cerca de 30% de Ni em peso é suficiente para estabilizar completamente a austenita, uma vez que próximo à temperatura ambiente a difusão do ferro e do níquel é muito lenta para formar uma mistura de ferrita e austenita. Entretanto, se o Cr também está presente, em quantidades suficientes para tornar o aço inoxidável, uma quantidade de Ni menor é necessária para estabilizar a austenita. Com isso, ligas contendo 18% de Cr e 8% de Ni são totalmente austeníticas desde temperaturas bem abaixo da ambiente até a temperatura de fusão. Essas ligas constituem o grupo de aços inoxidáveis austeníticos ⁽¹⁾.

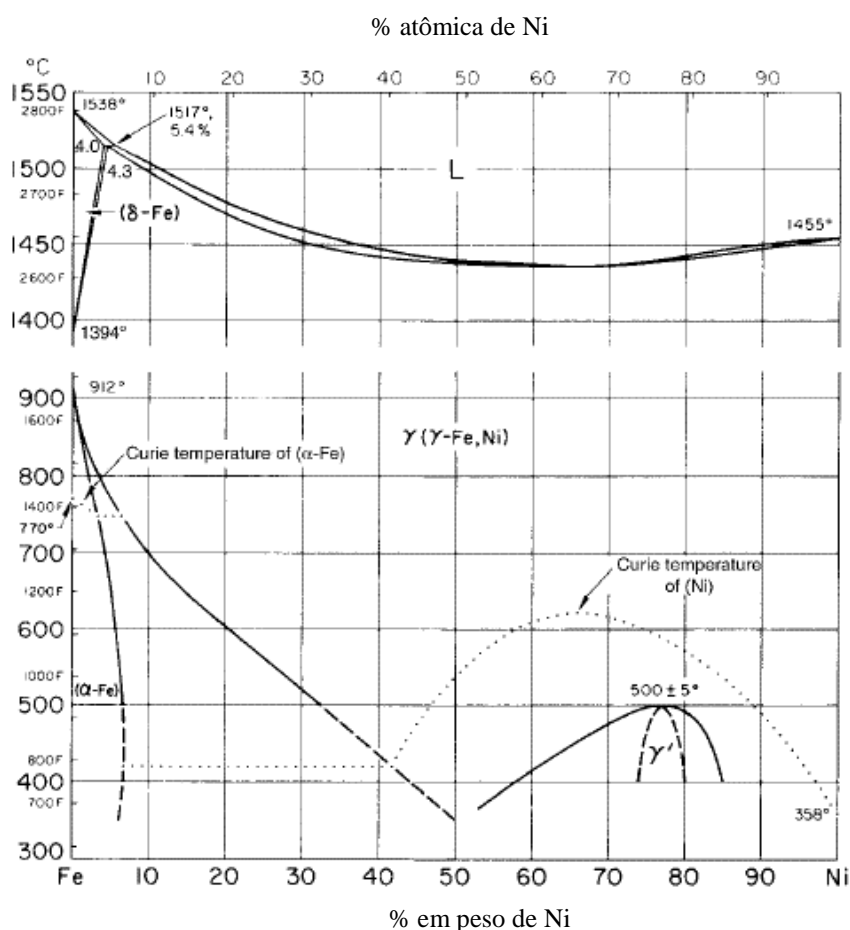


Figura 3.3 – Diagrama de fase Fe-Ni ⁽¹⁾.

Praticamente todos os aços inoxidáveis possuem três ou mais componentes e assim a correlação entre fases, temperatura e composição são representadas em diagramas de fase ternários. Em caso de sistemas com mais do que três componentes, diagramas que combinam vários elementos estabilizantes de ferrita e austenita são estabelecidos e as fases presentes em temperatura ambiente são relacionadas com dois elementos de liga principais ⁽¹⁾.

Especialmente para soldagem de aços austeníticos, vários diagramas têm sido desenvolvidos para mostrar o efeito das combinações de elementos estabilizadores de austenita e ferrita com as fases presentes. Os elementos estabilizadores de ferrita similar ao cromo são: molibdênio, silício e nióbio, enquanto os elementos estabilizadores de austenita similares ao níquel são manganês, carbono e nitrogênio.

Assim, cromo e níquel equivalentes são calculados de acordo com os vários teores de elementos estabilizadores da ferrita ou austenita ^(1,2).

A Figura 3.4 mostra o diagrama de Schaeffler. As equações utilizadas para calcular o cromo e o níquel equivalentes são apresentadas nos eixos dos diagramas e a composição que produz austenita, martensita, ferrita, ou misturas de várias fases são indicadas ^(1,2).

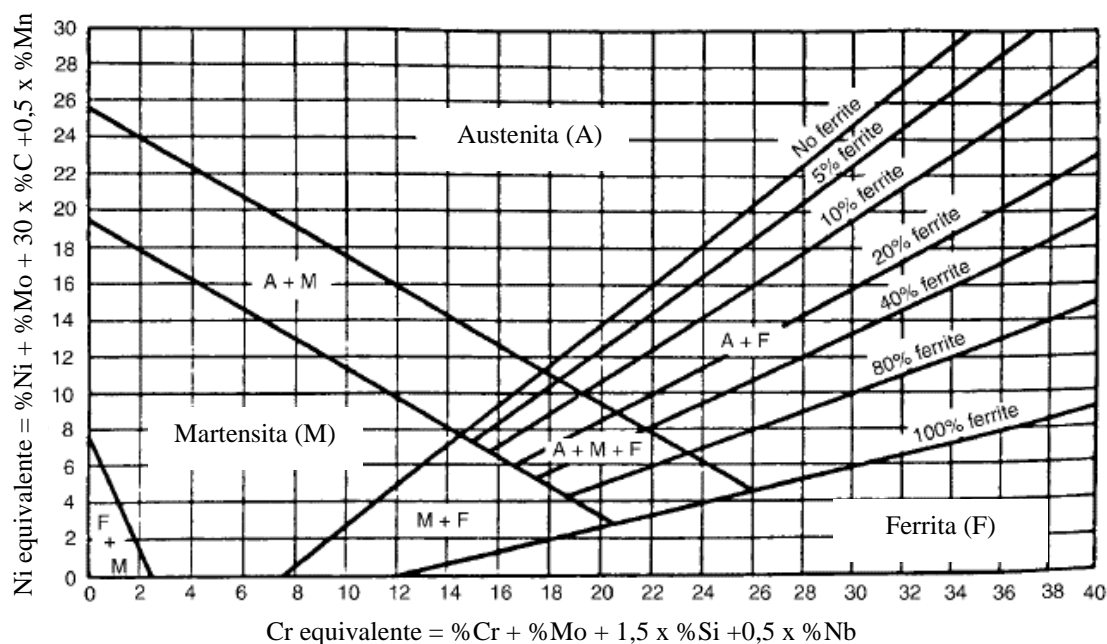


Figura 3.4 – Diagrama Schaeffler ⁽¹⁾.

3.2 Aços inoxidáveis martensíticos

Esses aços foram desenvolvidos para satisfazer a necessidade da indústria por ligas que apresentem relativa resistência à corrosão e que sejam capazes de atingir alta resistência mecânica através de tratamentos térmicos. São ligas com teor de cromo entre 11,5 e 18% e até 0,6% de carbono capazes de serem totalmente austeníticas em alta temperatura de tal forma que a austenita formada possa se transformar em martensita na têmpera ou resfriamento até a temperatura ambiente ⁽⁶⁾.

Os aços inoxidáveis martensíticos são bastante usados em aplicações de produção e exploração (E&P) de óleo e gás devido aos principais motivos ⁽⁴⁾:

- A estrutura martensítica produz uma liga resistente e tenaz;
- Os aços inoxidáveis martensíticos possuem menores teores de elementos de liga e, conseqüentemente, custos mais baixos em relação aos outros tipos de aços inoxidáveis;
- Podem ser tratados termicamente para atingir aproximadamente o mesmo nível de propriedade mecânica dos aços carbono usados em tubulações.

Dados de 2011 apontam os aços inoxidáveis martensíticos como os mais utilizados do que qualquer outro tipo de liga resistente à corrosão (*Corrosion Resistant Alloys – CRA*) em aplicações E&P (produção *upstream* e *pipeline*) ⁽⁴⁾.

Os aços inoxidáveis do tipo martensíticos possuem a característica de formar a austenita em altas temperaturas para se transformar em martensita no resfriamento. Assim sendo, conseguem aliar alta resistência mecânica com resistência à corrosão ⁽¹⁾.

Devido ao teor limitado de elementos de liga, os aços inoxidáveis martensíticos, apesar de oferecerem maior resistência à corrosão do que os aços carbono, não suportam ambientes agressivos, sendo assim são aplicados na indústria de óleo e gás em ambientes onde a corrosão por CO₂ é problema e o H₂S, quando presente, está em baixas concentrações ⁽⁴⁾.

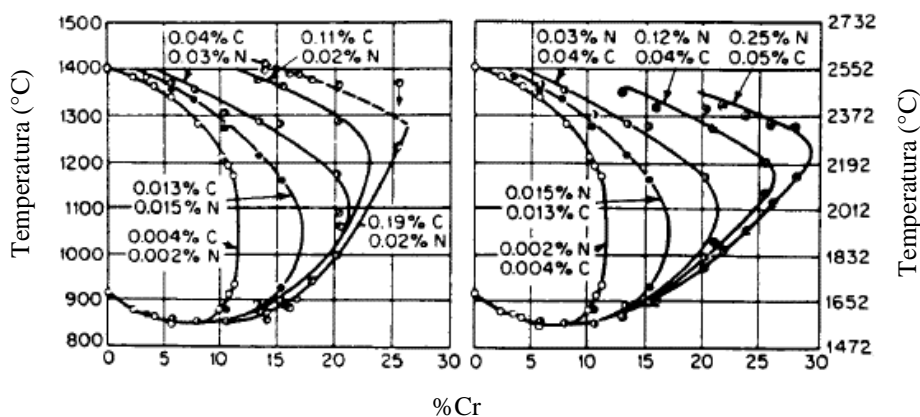
Uma lista das composições dos aços inoxidáveis martensíticos comumente utilizados, AISI 400 estão apresentadas na Tabela 3.1. Teores de carbono e cromo são equilibrados para assegurar que a austenitização completa possa ser alcançada. Vários desses aços possuem baixo teor de carbono e, portanto, estão limitados a uma dureza máxima de cerca de 45 HRC. Os graus do tipo 440 possuem dureza mais elevada, 60 HRC, devido aos maiores teores de carbono. São necessários maiores teores de cromo nos aços inoxidáveis martensíticos de alto carbono para compensar o cromo presente nas partículas de carboneto de cromo ⁽¹⁾.

Tabela 3.1 – Composição dos aços inoxidáveis martensíticos AISI série 400 ⁽¹⁾.

AISI	Composição nominal (%)				
	C	Mn	Cr	Ni	Outros
403	0.15 max	1.0	11.5–13
410	0.15 max	1.0	11.5–13
416	0.15 max	1.2	12–14	...	0.15S min
420	0.15 min	1.0	12–14
431	0.20 max	1.0	15–17	1.2–2.5	...
440A	0.60–0.75	1.0	16–18	...	0.75Mo max
440B	0.75–0.95	1.0	16–18	...	0.75Mo max
440C	0.95–1.20	1.0	16–18	...	0.75Mo max

Os aços inoxidáveis martensíticos são utilizados em muitas aplicações que requerem não só resistência à corrosão, mas também boa retenção de borda (para aplicações em ferramentas), alta resistência, alta dureza e resistência ao desgaste ⁽¹⁾.

O teor de Cr deve ser equilibrado entre o requerido para propriedades de corrosão inoxidável e o necessário para assegurar a transformação completa para austenita dentro do campo gama *loop* durante o aquecimento. Esse campo é expandido pelos elementos estabilizadores da austenita, C e N, como mostrado na Figura 3.5. Assim, maiores teores de carbono e nitrogênio requerem maiores teores de cromo nos aços inoxidáveis martensíticos ⁽¹⁾.

Figura 3.5 – Efeito do carbono e nitrogênio no campo gama em ligas Fe-Cr ⁽¹⁾.

Os aços inoxidáveis martensíticos são endurecidos por austenitização entre 925 e 1065°C e por resfriamento em óleo ou mesmo em ar. A temperatura de austenitização

selecionada depende do grau de dissolução de carboneto desejado e da necessidade de evitar a formação de ferrita delta por sobreaquecimento ⁽¹⁾. Devido ao elevado teor de cromo, todos os aços inoxidáveis martensíticos têm boa temperabilidade e podem ser temperados com óleo ou resfriamento ao ar ^(1, 2, 6). Nesses aços a têmpera em água é comumente evitada devido à formação de trincas de têmpera. Em caso de peças de larga seção, a têmpera em óleo é comumente aplicada (como alternativa a têmpera em ar) para garantir a transformação martensítica ⁽⁶⁾.

Na condição temperada, esses aços são duros e frágeis e podem conter austenita retida. Dessa forma, a têmpera é seguida de revenimento para reduzir a fragilidade e as tensões residuais e aumentar a ductilidade e a tenacidade. Os aços AISI são revenidos em temperatura de 550°C. O endurecimento secundário devido à precipitação dos carbonetos pode aumentar a dureza durante o revenimento ⁽⁶⁾.

A microestrutura típica dos aços inoxidáveis martensíticos temperados, como o AISI 403, é constituída inteiramente por ripas de martensita. As ligas com maiores teores de Cr e C, como os aços inoxidáveis do tipo 440, podem conter frações volumétricas significativas de carbonetos de liga e austenita retida após têmpera. A dureza no estado temperado e a resistência mecânica são mantidas depois de revenir até 450°C e depois cai rapidamente. Temperaturas mais elevadas de austenitização dissolvem mais Cr e, portanto, o pico de endurecimento secundário é acentuado nas amostras austenitizadas a 1010°C. A fragilização do revenimento desenvolve-se entre 425 e 565°C. Logo, para aplicações sensíveis ao impacto, essa faixa de temperatura deve ser evitada ^(1, 7). A microestrutura final do aço AISI 420 é dependente dos tratamentos térmicos prévios e consiste tipicamente de martensita e carbonetos reprecipitados e ou não dissolvidos, além de austenita retida. A fração volumétrica e o tamanho dos precipitados de carbonetos, bem como a fração de austenita retida desempenham um papel principal na determinação da dureza, resistência mecânica, tenacidade, resistência à corrosão e resistência ao desgaste ⁽⁶⁾.

A temperatura de austenitização aplicada no tratamento térmico determina a partição do carbono e dos elementos de liga entre a austenita e os carbonetos de tal forma que um

aumento na temperatura de austenitização signifique um aumento na dissolução dos carbonetos e dos elementos de liga na austenita, bem como um indesejado crescimento de grão ^(6, 8).

O crescimento de grão com o aumento da temperatura de austenitização também pode ser intensificado pela dissolução de carbonetos responsáveis pelo controle do tamanho de grão austenítico. O aumento do grão austenítico prévio gera um aumento da ripa da martensita formada ⁽⁸⁾.

Além disso, temperaturas de austenitização mais elevadas resultam em maior dissolução de carboneto e melhor resistência mecânica e resistência à corrosão. A condutividade térmica dos aços inoxidáveis martensíticos contendo cromo é consideravelmente menor do que a dos aços carbono e, portanto, pode ser desejável o pré-aquecimento de peças com formas complexas entre 760 e 790°C para igualar a temperatura e assim minimizar a distorção ou rachaduras por aquecimento até a temperatura final de austenitização ^(1, 2).

O carbono e os demais elementos formadores de carbonetos, quando em solução sólida em temperaturas acima da temperatura de dissolução dos carbonetos, afetam a transformação martensítica reduzindo as temperaturas de início e final da transformação martensítica, M_i e M_f , respectivamente. Quanto maior a redução da temperatura M_f , maior a fração de austenita retida presente na microestrutura após têmpera. Além disso, quanto maior o teor de carbono (e elementos de liga) dissolvido na austenita, maior será a dureza da martensita formada ^(6, 8).

A presença da austenita retida está associada ao aumento da ductilidade e redução da resistência mecânica ⁽⁸⁾.

A precipitação dos carbonetos é dependente do tempo, sendo que o M_3C precipita primeiro, seguido do M_7C_3 e só então ocorre a formação do $M_{23}C_6$, M consiste principalmente de Fe e Cr ⁽⁶⁾.

3.3 Aços inoxidáveis supermartensíticos

Os aços inoxidáveis supermartensíticos, também denominados SMSS, foram introduzidos nas indústrias de óleo e gás na década de 90 com o objetivo de substituir os aços inoxidáveis duplex, mais caros, em aplicações de tubings *onshore* e *offshore* ⁽³⁾.

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis supermartensíticos foi incentivado pela indústria de óleo e gás com objetivo obter um produto para aplicações de tubulações *onshore* e *offshore* capaz de associar resistência à corrosão e baixo custo, com as seguintes características principais ⁽³⁾:

- Resistência à corrosão adequada aos compostos que são extraídos juntamente com o óleo e o gás, tais como CO₂, Cl⁻ e H₂S, e também temperaturas de até 150°C e pH baixos até o nível de 3;
- Alta resistência mecânica (cerca de 550 MPa) para permitir o uso de tubos mais leves reduzindo peso e custo;
- Boa tenacidade em baixa temperatura (necessário em caso de fechamento emergencial da cabeça do poço);
- Boa soldabilidade permitindo a fácil conexão da tubulação e com rápido ou nenhum tratamento térmico após soldagem (PWHT).

Comparados aos seus antepassados (aços inoxidáveis martensíticos), os aços inoxidáveis supermartensíticos aumentaram a resistência à corrosão geral e localizada e melhoraram a resistência à corrosão sob tensão em meio contendo sulfetos à temperatura ambiente (Figura 3.6). Adicionalmente, os aços inoxidáveis supermartensíticos possuem maior limite de escoamento e resistência à tração do que os aços inoxidáveis duplex e são cerca de 25% mais baratos. Essa combinação de fatores torna esses aços extremamente atrativos para o mercado ⁽³⁾.

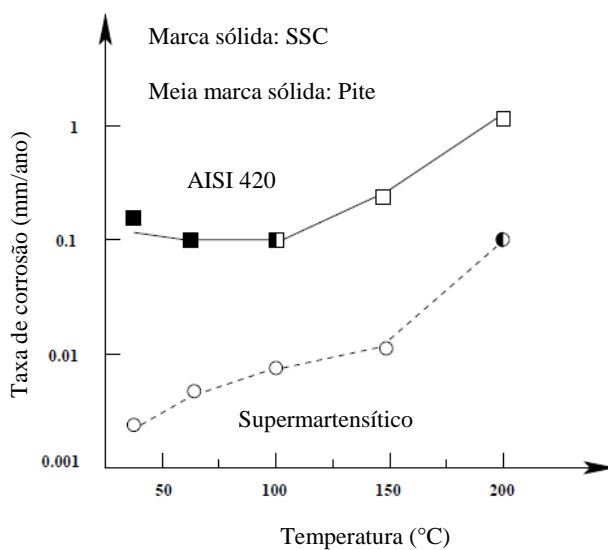


Figura 3.6 – Efeito da temperatura na taxa de corrosão ⁽³⁾.

Dessa maneira, os aços inoxidáveis supermartensíticos foram desenvolvidos apresentando, em relação aos aços inoxidáveis martensíticos, maior resistência mecânica e resistência à corrosão ^(9, 3), principalmente em meios contendo H₂S, CO₂ e Cl⁻ ^(3, 10).

A seguir, serão apresentados os aços inoxidáveis supermartensíticos em mais detalhes por meio dos itens:

- Aplicação na área de E&P;
- Composições químicas típicas;
- Os efeitos dos elementos de liga principais;
- Tratamentos térmicos, fases e constituintes típicos;
- Estudo sobre a formação de austenita durante o revenimento.

3.3.1 Aplicação dos aços inoxidáveis supermartensíticos

A Figura 3.7 é uma representação esquemática de um poço de petróleo. Por meio dela, pode-se notar que a perfuração é realizada em fases, cujo número depende das características das zonas a serem perfuradas e da profundidade final prevista.

Geralmente, o número de fases de um poço é de 3 ou 4. Cada uma das fases é realizada com a descida de uma coluna de revestimento, seguida de sua cimentação correspondente. O cimento é colocado na parte anular entre a perfuração no solo e o tubo adicionado ⁽¹¹⁾.

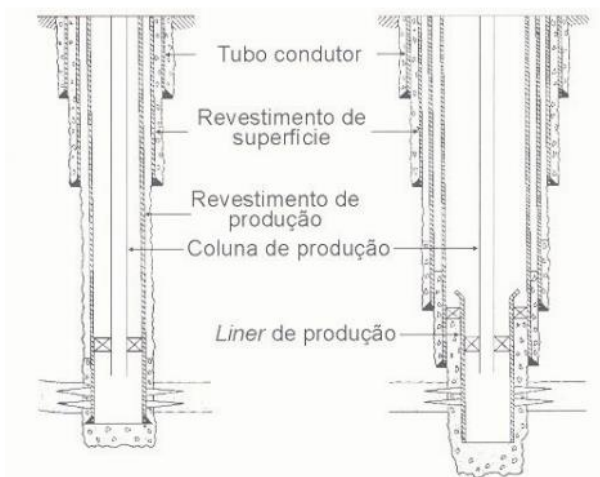


Figura 3.7 – Esquema de revestimento dos poços de petróleo ⁽¹¹⁾.

O tubo utilizado como revestimento é denominado *casing* e possui a função de garantir a resistência à sustentação da coluna de produção. Por outro lado, o tubo utilizado na coluna de produção, denominado *tubing*, garante resistência frente à corrosão do meio em que o petróleo é extraído. No passado, esses tubos eram constituídos de aços carbono, entretanto, com a exploração de petróleo em condições cada vez mais severas, tubos de aços inoxidáveis, como os supermartensíticos, vêm sendo empregados ⁽¹²⁾.

O petróleo, ao ser extraído, entra diretamente em contato com a coluna de produção e, em seguida, com os dutos que irão transportá-los até as refinarias para que seja devidamente processado. Do ponto de vista da corrosão, o que torna o petróleo agressivo aos materiais utilizados na confecção das colunas de produção e dos dutos de transporte é a fase aquosa. Essa fase, conhecida como água de produção, solubiliza gases como o CO_2 e o H_2S , além de ácidos orgânicos, tais como o ácido fórmico e o acético e sais orgânicos e inorgânicos que afetam diretamente a durabilidade dos materiais ao longo do tempo. Fatores como temperatura, pressões parciais dos gases e fluxo dos fluídos dentre outros, também afetam a corrosividade da fase aquosa ⁽¹²⁾.

3.3.2 Composição química e efeito dos elementos de liga

Entre as diferentes famílias de aços inoxidáveis, os aços inoxidáveis duplex (ferríticos-austeníticos) combinam todos os critérios de projeto, porém suas altas concentrações de níquel e cromo não os tornam econômicos. Por outro lado, as ligas de aço inoxidável martensítico, mais baratas, como o AISI 410 ou 420 (Tabela 3.1) possuem alto limite de escoamento, mas menor tenacidade, resistência à corrosão e resistência e soldabilidade. No entanto, essas propriedades podem ser aumentadas pela adição de níquel e molibdênio em quantidades adequadas e pela redução do teor de carbono. Essas modificações levaram à introdução dos aços inoxidáveis supermartensíticos⁽³⁾.

Dessa forma, comparado com os aços inoxidáveis martensíticos convencionais, os aços inoxidáveis supermartensíticos possuem composição química com menores teores de carbono e adições de níquel e molibdênio. Essas alterações foram essenciais para atingir maiores valores de resistência mecânica e também maior resistência frente à corrosão, especialmente SSC – Corrosão sob tensão por sulfeto^(13, 14).

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são caracterizados por teores muito baixos de carbono (inferiores a 0,02%) e composições em torno de 12%Cr, 2-6%Ni, 0-3%Mo. A adição de níquel (média de 5%) é responsável por aumentar a tenacidade, a adição de molibdênio (média de 1%) melhora a resistência à corrosão e a redução do teor de carbono conduz a uma melhor soldabilidade^(5, 3).

A Tabela 3.2 apresenta um compilado realizado para as composições químicas típicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos encontrados na literatura. Observam-se os teores típicos de 0,1 a 0,2%C, 0,1-0,2%Si, 0,4-0,6%Mn, máx. 0,02%P, máx. 0,006%S, 12%Cr, 5%Ni, 0,5-2,2%Mo, Ti normalmente até 0,1%, V e Nb normalmente até 0,05%.

Tabela 3.2 – Composição química típica dos aços inoxidáveis supermartensíticos.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	V	N	Nb	Al	Outros	Referência
0,029	0,2	0,38	0,020	0,001	12,87	5,12	2,23						Cu 0,06	YAN 2016 ⁽¹⁵⁾
0,02	0,2	0,4			15	6,5	2						W 1.0% Cu 1,5	Jiang 2014 ⁽¹⁶⁾
0,027	0,18	0,47	0,022	0,004	12,87	5,32	2,2							Lei 2016 ⁽¹⁷⁾
0,01	0,11	0,66	0,017	0,002	12	5,6	2,2	<0,01	0,02		0,01	0,03	Co 0.09%	Tolchard 2015 ⁽¹⁸⁾
0,013	0,18	0,59			12,97	4,92	2,04		0,01	0,06	0,024	0,024		Zou 2014 ⁽¹⁰⁾
0,01	0,26	0,46			12,2	6,46	2,48	0,09		0,007			Cu 0,03	Carrouge 2004 ⁽¹⁹⁾
0,011	0,12	0,55	0,017	0,002	11,9	5,9	2,5	0,01						Karlsen 2008 ⁽²⁰⁾
0,022	0,3	0,57	0,022	0,001	12,84	4,44	0,69	0		0,01				Ma 2011 ⁽²¹⁾
0,008	0,39	0,63	0,010	0,007	13,35	5,1	1,08	0,008		0,01	0,11			Ma 2011 ⁽²¹⁾
0,03	0,31	0,58			12,87	5,26	0,94	0,01	0,089	0,058	0,025			Ma 2012 ⁽²²⁾
0,017	0,3	0,3	0,005	0,003	12,5	5,39	2,09	0,13						Rodrigues 2007 ⁽²³⁾
0,013	0,18	0,3	0,005	0,001	12,5	5,05	2,12	0						Rodrigues 2007 ⁽²³⁾
0,041	0,36	0,66	0,019	<0,005	15,2	4,67								Sanctis 2015 ⁽²⁴⁾
0,037	0,35	0,71	0,015	<0,005	15,5	4,65								Sanctis 2015 ⁽²⁴⁾
0,02	0,22	0,42			12,27	5,62	2,01	0,01	0,18	0,016				Bojack 2014 ⁽²⁵⁾
0,006	0,12	0,44	0,013	0,002	12	6,4	2,5	0,11	0,04		<0,01	0,03	Co 0,04%	Solheim 2013 ⁽²⁶⁾
0,01	0,11	0,66	0,0170	0,0020	12	5,6	2,2	<0,01	0,02		<0,01	0,03	Co 0,09%	Solheim 2013 ⁽²⁶⁾

Tabela 3.2 – Composição química típica dos aços inoxidáveis supermartensíticos (continuação).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	V	N	Nb	Al	Outros	Autor
0,019	0,16	0,4			11,69	4,94	2,04							Yu-rong 2011 ⁽²⁷⁾
0,022	0,17	0,41			11,86	5,14	2,17						W 1,0% Cu 1,39	Yu-rong 2011 ⁽²⁷⁾
0,019	0,16				11,69	4,94	2,04							Ye 2012 ⁽²⁸⁾
0,021	0,27				14,78	6,5	2,04						W 0,8% Cu 1,44%	Ye 2012 ⁽²⁸⁾
0,02	0,26				14,78	6,6	2,05						W 0,88% Cu 2,74%	Ye 2012 ⁽²⁸⁾
0,021	0,30	0,82		0,0018	15,31	4,51	0,216			0,034	0,202		Cu 3,104%	Mesquita 2014 ⁽²⁹⁾
0,037	0,37	0,86		0,0016	15,43	4,79	0,086			0,048	0,007		Cu 0,198%	Mesquita 2014 ⁽²⁹⁾
0,02	0,42	0,51	0,0160	0,0040	12,59	5,01	1,9	0,0062		0,013	0			Oliveira 2017 ⁽³⁰⁾
0,022	0,41	0,48	0,0160	0,0060	12,91	5,16	2,05	0,0043		0,01	0,11			Oliveira 2017 ⁽³⁰⁾
0,028		0,52	0,0112	0,0019	12,21	5,8	1,95	0,28		0,013				Silva 2011 ⁽³¹⁾
0,028		0,52	0,0110	0,0010	12,21	5,8	1,95			0,01				Tavares 2017 ⁽³²⁾
0,01	0,17	0,47	0,0120	0,0010	12,01	6,4	2,42	0,1	0,05	0,006			Cu 0,02%	Camillo 2010 ⁽³³⁾
<0,03	0,7	0,7			13	4,7	0,5							Bilmes 2006 ⁽³⁴⁾
0,03	0,3	0,6	0,0100	0,0018	12,74	3,71	0,53							Bilmes 2009 ⁽³⁵⁾
0,02	0,27	0,44			11,6	6,24	1,88	0,13	0,4	0,03	0,02	0,02	Cu 0,08%	Sicupira 2016 ⁽³⁶⁾

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são essencialmente ligas à base de ferro que contêm como principais elementos de liga cromo, níquel e molibdênio. Eles devem seu nome à sua microestrutura martensítica a temperatura ambiente. Para entender a metalurgia dessa família de aços, deve-se atentar aos efeitos que os principais elementos de liga têm sobre a estabilidade de fase e propriedades ⁽³⁾. Um resumo desses efeitos é apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Efeito dos elementos de liga.

Elemento	Resumo
Cr	<p>O Cr é um elemento estabilizador da ferrita e possui a característica de formar um filme passivo constituído de óxidos de cromo que se formam rapidamente na superfície do metal, uma vez formado, esse filme protege o metal reduzindo drasticamente a taxa de corrosão, atuando como uma barreira ⁽³⁾.</p> <p>Devido ao elevado teor de Cr, todos os aços inoxidáveis martensíticos têm boa temperabilidade e podem ser temperados com óleo ou resfriamento ao ar ^(1, 6).</p>
C, N	<p>Apesar de serem fortes estabilizadores de austenita (característica necessária devido aos teores de Cr e Mo desses aços), os teores de C e N são mantidos o mais baixo possível, usualmente 0,01%, por dois motivos principais ⁽³⁾:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Aumentam a dureza da martensita, reduzindo a resistência à corrosão SSC; • Podem levar a formação de precipitados como $M_{23}C_6$ e M_2X, reduzindo os teores efetivos de Cr e Mo em solução sólida e consequentemente a resistência à corrosão.

Tabela 3.3 – Efeito dos elementos de liga (continuação).

Mo	<p>O Mo é um elemento estabilizador da ferrita e atua em suas ligas aumentando a resistência à corrosão generalizada, localizada e também à corrosão SSC. Sendo assim, é essencial a sua utilização como uma forma de aumentar a resistência à corrosão em aços utilizados nas aplicações de óleo e gás. A quantidade de molibdênio usual em aços supermartensíticos encontra-se entre 0 e 3% ⁽³⁾.</p> <p>O aumento da resistência à corrosão localizada através da adição de Mo é atribuído ao aumento da deformação da estrutura cristalina provocada pela presença do Mo, devido ao tamanho do átomo em comparação com o Fe. Este aumento faz com que seja mais difícil a saída dos átomos de ferro para a superfície ⁽³⁷⁾.</p> <p>O Mo aumenta a temperabilidade, a resistência mecânica (por solução sólida ou precipitados), a resistência a quente da liga e, assim como o Si e o Mn, retarda o amaciamento proveniente do revenimento ^(6, 8, 38).</p> <p>A precipitação fina de precipitados de Mo₂C promove aumento da resistência mecânica ⁽⁸⁾.</p> <p>Mo e W podem formar fase Laves (Fe₂W, Fe₂Mo) ^(8, 23, 10) quando o envelhecimento é realizado na temperatura entre 550°C e 650°C por um longo tempo ⁽⁸⁾.</p>
Mn	<p>É adicionado em teores de até 2% para substituir parte do Ni (que é um elemento caro). Além disso, é usado como desoxidante ⁽³⁾.</p>

Tabela 3.3 – Efeito dos elementos de liga (continuação).

Ni	<p>O Ni é o elemento substitucional com maior poder de estabilizar a austenita. Nos aços inoxidáveis esse papel é fundamental devido aos teores altos de Cr e Mo e baixos de C e N ⁽³⁾.</p> <p>O teor de Ni contribui para a formação de austenita retida nos processos de têmpera e revenimento ⁽³⁶⁾.</p>
Cu	<p>O cobre aumenta o limite de escoamento e reduz a tenacidade se adicionado em concentrações superiores a 1-2%. O efeito do Cu na corrosão é controverso, alguns autores acreditam que ele aumenta a resistência à corrosão em ambientes com CO₂ e CO₂/H₂S, outros autores discordam ⁽³⁾.</p>
W	<p>O tungstênio, com um tamanho atômico muito maior do que o do solvente Fe, proporciona um forte endurecimento por solução sólida que varia proporcionalmente com a incompatibilidade no tamanho atômico entre os átomos de soluto e de solvente. Um alto teor de W pode reduzir a tenacidade ao impacto devido à precipitação de fases ricas em W em condições de revenimento de 650-750°C. Um limite incoerente entre uma partícula rica em W e uma matriz pode servir como um sítio de nucleação de trinca ^(8,38).</p> <p>Uma série de diferentes tipos de carbonetos é possível quando W é o elemento de liga predominantes e muitas delas são metaestáveis em baixas temperaturas ⁽³⁸⁾.</p>

Tabela 3.3 – Efeito dos elementos de liga (continuação).

Nb, V	<p>Podem formar carbonetos (Nb,V)C devido à alta afinidade com carbono. Os carbonetos formados são finos, esféricos e estáveis em alta temperatura, restringindo o crescimento de grão ⁽⁸⁾.</p> <p>Nb pode promover a formação de austenita no revenimento ⁽²¹⁾.</p>
Ti	<p>Forma precipitados estáveis de carbonitretos, limitando a combinação desses com Cr, Mo e V como M_2X e MX, o que reduz a resistência à corrosão e causa endurecimento secundário no revenimento ⁽³⁾.</p> <p>O teor mínimo de Ti para prevenir essa combinação é $4x(\%C + \%N)$ devido à estequiometria do $Ti(C,N)$. Entretanto, adições excessivas levam a formação de compostos intermetálicos como o $TiNi$. Ti também é efetivo no refino da microestrutura devido ao efeito de ancoramento (<i>pinning</i>) dos precipitados de $Ti(C,N)$ ⁽³⁾.</p> <p>O tamanho das partículas de $Ti(C,N)$, pode mudar de acordo com processamento aplicado: durante o processo de reaustenitização ocorre a dissolução do $Ti(C,N)$ e conseqüentemente mudança do tamanho do precipitado de micro para nanométrico ⁽²³⁾.</p> <p>Partículas finas de $Ti(C,N)$ são efetivas para controle do tamanho de grão em aços inoxidáveis supermartensíticos ⁽²³⁾.</p>
Si	<p>É um forte elemento formador de ferrita e essencial como desoxidante durante refino do aço. Para manter a estrutura 100% austenítica em altas temperaturas, seu teor não pode exceder 0,7% ⁽³⁾.</p>

Tabela 3.3 – Efeito dos elementos de liga (continuação).

S, P	<p>Os teores de impurezas devem ser o menor possível para garantir boa deformação a quente e reduzir a susceptibilidade SSC. Os teores são mantidos abaixo de 50 e 200 ppm respectivamente ⁽³⁾.</p> <p>Segregação de P no contorno de grão austenítico prévio pode levar ao comprometimento das propriedades mecânicas e da resistência à corrosão ^(38,39). A fragilização no revenimento devido à segregação de P no contorno de grão foi reportada na literatura para os aços inoxidáveis supermartensíticos a -46°C ⁽⁷⁾, entretanto aspectos positivos do efeito do P também foram recentemente reportados ⁽³⁹⁾, os autores observaram que alto teor de fósforo (0,017% em peso) é eficaz em produzir nanoprecipitados de CrP₄ entre a austenita retida e uma estrutura martensítica. Esses precipitados seriam benéficos para melhoria do desempenho das propriedades mecânicas e da resistência à corrosão para temperatura de revenimento de 620°C.</p>
------	--

3.3.3 Tratamentos térmicos, fases e constituintes principais

Os tratamentos térmicos típicos dos aços inoxidáveis supermartensíticos consistem em austenitização, resfriamento suficientemente rápido para formar martensita e revenimento, podendo haver duplo revenimento ⁽⁴⁰⁾.

Por meio da dilatometria, foi verificada a transformação da austenita a partir da martensita na faixa entre 580-650°C (AC_1 – temperatura de início da formação da austenita no aquecimento) e 690-750°C (AC_3 – temperatura de término da formação da austenita no revenimento) ^(3, 23, 25, 39, 40).

O efeito da temperatura de austenitização nas propriedades mecânicas e na microestrutura é complexo. Esse efeito pode ser dividido em 3 faixas ⁽¹⁰⁾:

- De 940°C a 1000°C

À medida que a temperatura de austenitização aumenta nessa faixa, ocorre a redução da resistência à tração e da dureza devido à redução da tensão residual e da densidade de deslocamentos, a redução do alongamento devido à redução da quantidade de austenita retida e o aumento do limite de escoamento devido à esferoidização da ferrita.

- De 1000°C a 1100°C

Nessa faixa de temperatura, à medida que a temperatura aumenta, o limite de escoamento, a resistência à tração e a dureza aumentam devido à formação de uma microestrutura fina de martensita revenida e uma pequena quantidade de austenita retida. Já o alongamento diminui.

- Acima de 1100°C

O aumento da temperatura de austenitização acima de 1100°C gera crescimento do grão austenítico e, em consequência, há promoção de uma estrutura martensítica com pacotes maiores e então há uma redução dos sítios para nucleação da austenita durante revenimento, gerando respectivamente, redução do limite de escoamento, resistência à tração, dureza e alongamento.

Com a significativa redução do teor de carbono (em relação aos convencionais aços inoxidáveis martensíticos), os supermartensíticos podem ser temperados em água sem a ocorrência de trincas de têmpera, a temperabilidade ainda alta é suficiente para permitir a têmpera mesmo em ar.

No processo de têmpera, os grãos austeníticos são divididos em pacotes de martensita, sendo que, uma pequena quantidade de ferrita delta pode permanecer nos grãos austeníticos prévios ⁽¹⁰⁾.

A temperatura de início da formação martensítica, M_i , está apresentada na equação 3.1, o controle dessa temperatura é importante, pois à medida que a temperatura M_i abaixa, podendo chegar inclusive a valores abaixo da temperatura ambiente, a fração de

austenita retida após têmpera aumenta, uma vez que a transformação adifusional da austenita em martensita, não pode ser completada ⁽³⁾.

$$M_i(^{\circ}\text{C}) = 540 - 497C - 6,3\text{Mn} - 36,3\text{Ni} - 10,8\text{Cr} - 46,6\text{Mo} \quad (3.1)$$

A transformação da martensita ocorre em temperaturas entre 225°C e 150°C ⁽²³⁾.

A taxa de resfriamento no processo de têmpera influencia a microestrutura após têmpera, sendo que taxas de resfriamento mais rápidas (50°C/s) levam a uma microestrutura mais refinada do que taxas lentas (0,2°C/s) ⁽²³⁾.

O revenimento acima de AC₁, tipicamente realizado nos aços inoxidáveis supermartensíticos, promove o amaciamento da martensita e também a formação de austenita presente como partículas finamente distribuídas ao longo dos contornos das ripas de martensita e também nos contornos de grão da austenita anterior. Após o revenimento, essa austenita pode permanecer não transformada e sabe-se que essas partículas são responsáveis pela alta tenacidade dessa liga ⁽⁴¹⁾.

Sendo assim, a martensita revenida, a martensita nova e a austenita retida são as principais fases e constituintes encontrados nos aços inoxidáveis supermartensíticos.

A formação da austenita durante revenimento dos aços inoxidáveis supermartensíticos será mencionada no item 3.3.3.1. Outras fases e constituintes que podem ser encontrados nos aços inoxidáveis supermartensíticos serão apresentados primeiramente a seguir.

Uma precipitação de Fe₂Mo, fase Laves, pode acontecer no revenimento, quando ocorre duplo revenimento. A formação da fase Laves é consequência do alto teor de Mo na liga e provoca redução da resistência mecânica ⁽²³⁾.

Precipitados como M₂₃C₆ e M₂X MX (sendo M principalmente o Cr e o Mo) podem ser encontrados nos aços inoxidáveis supermartensíticos quando não há proteção do C e N.

Conforme previamente mencionado, o Ti é a principal forma de proteção da ocorrência desses precipitados ⁽³⁾. Microligantes como V e Nb também podem ajudar nessa proteção.

Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, quando formados, podem empobrecer a matriz no entorno em cromo comprometendo a corrosão. Quando localizados no contorno de grão, favorecem a ocorrência de corrosão intergranular e a fragilização do aço por serem regiões preferenciais para propagação de trincas ⁽²⁾.

A fase Chi (χ) foi identificada pela primeira vez em 1949 em resíduos extraídos de aços Cr-Ni-Mo. Mais tarde, ela foi obtida propositalmente em aços $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ para estudo da sua estrutura cristalina em que foi observado ser uma fase rica em Mo e pobre em Cr e frequentemente associada a efeitos negativos na propriedade ^(2, 42). Mais recentemente, esta fase foi caracterizada como uma fase anterior à fase sigma (σ), como pode ser verificada na Figura 3.8 ⁽²⁾.

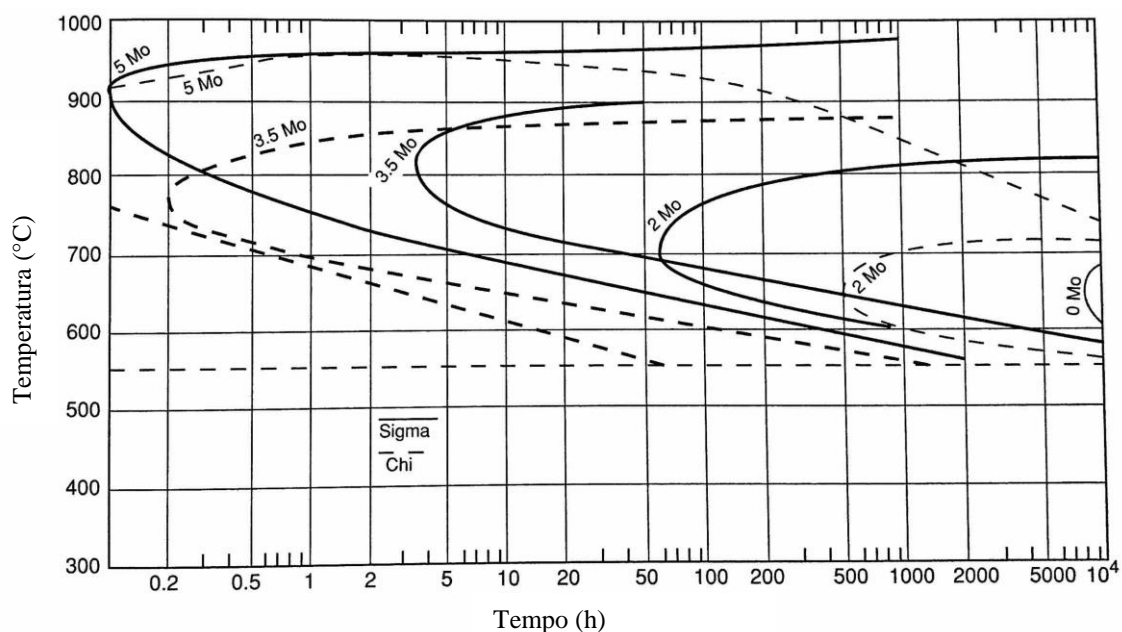


Figura 3.8 – Efeito do teor de Mo na formação das fases chi e sigma em sistemas Fe-28%Cr-Mo ⁽²⁾.

A fase sigma (σ) é um composto intermetálico, com característica de alta dureza e fragilidade, de ocorrência relativamente comum nos aços inoxidáveis duplex em contornos de grão, especialmente os do tipo triplos ⁽²⁾.

Adições de Al, Nb e Cu podem ser um recurso para evitar a formação dessas duas fases deletérias (χ e σ), adições de Ti e Zr podem favorecer sua formação ⁽²⁾.

A precipitação de alfa prime (α') em torno de 475°C nos aços inoxidáveis duplex é responsável por aumentar a dureza e reduzir a ductilidade e a tenacidade. Essa fase também pode ser encontrada nos aços inoxidáveis ferríticos. É uma fase rica em Cr e sua fragilização é caracterizada na superfície de fratura por clivagem ⁽²⁾.

A Figura 3.9 apresenta o diagrama TTT para os tipos de fases deletérias que podem ser formadas principalmente nos aços inoxidáveis duplex ⁽²⁾.

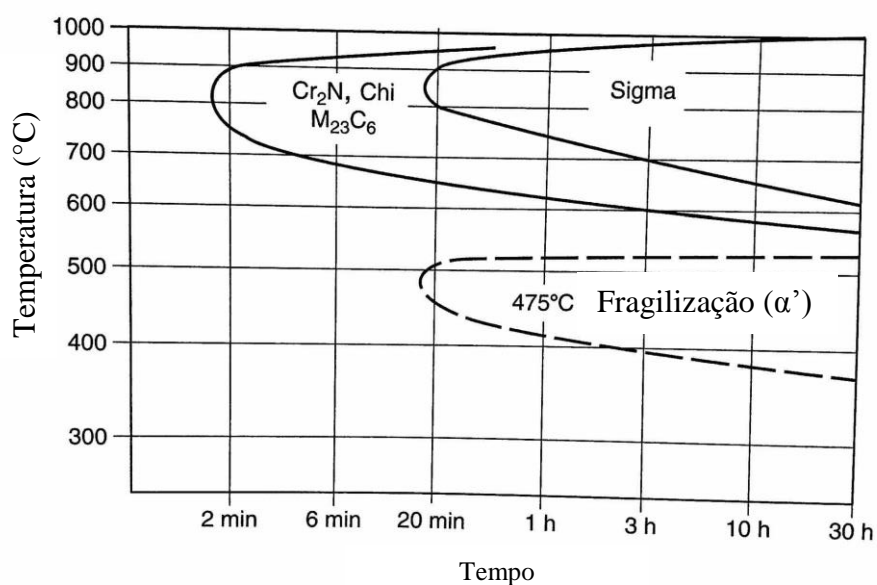


Figura 3.9 – Diagrama TTT esquemático mostrando a precipitação de fase sigma, alfa prime e outras fases presentes nos aços inoxidáveis superduplex ⁽²⁾.

3.3.3.1 Formação da austenita no revenimento

Conforme mencionado anteriormente, a temperatura de revenimento exerce um papel significativo na fração de austenita transformada no revenimento e retida após o resfriamento do revenimento. À medida que a temperatura de revenimento aumenta, a fração de austenita retida aumenta até atingir o pico na temperatura de 630°C, a partir dessa temperatura, a fração cai, com o aumento da temperatura ⁽¹⁰⁾, uma vez que a partir dessa temperatura, a austenita formada não se mantém estável (retida) após o revenimento se transformando em nova martensita ou martensita não revenida após esse processo ⁽³⁾.

A formação da austenita no revenimento foi modelada utilizando o parâmetro P de Larson Miller, equação (3.2). Ela começa usualmente quando o parâmetro P ultrapassa o valor 16, o que corresponde a um revenimento de aproximadamente 16 minutos a 550°C ou 75 segundos a 600°C. Grande parte da austenita formada quando P está entre 16 e 17,5 permanece estável no resfriamento. Para valores de P acima de 18, a austenita formada se torna altamente instável e se transforma em martensita no resfriamento ⁽³⁾.

$$P = T(20 + \log(t))/1000 \quad (3.2)$$

T corresponde a temperatura em Kelvin e t ao tempo em horas;

Conforme ilustrado na Figura 3.10, nos aços inoxidáveis supermartensíticos, à medida que o parâmetro P aumenta, a fração de austenita retida aumenta até atingir o pico em torno de $P = 18$, a partir deste valor, a fração reduz ⁽³⁾. Já a fração de austenita formada no revenimento apenas cresce com o aumento do parâmetro P até atingir a formação completa (acima de AC_3).

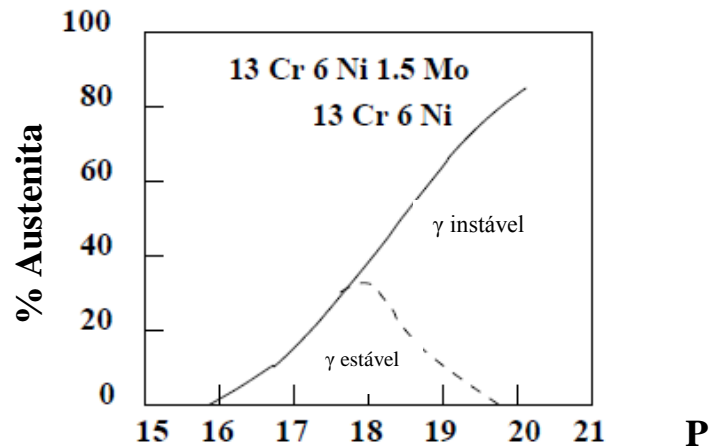


Figura 3.10 – Efeito da condição de revenimento na formação e retenção da austenita. P corresponde ao parâmetro P de Larson-Miller – equação (3.2) ⁽³⁾.

A austenita formada no revenimento se forma nos pacotes de martensita e durante o resfriamento em ar até a temperatura ambiente, pode se manter como austenita retida ou se transformar em martensita ⁽¹⁰⁾.

A decomposição da austenita retida pode levar à formação de carbonetos $M_{23}C_6$ em forma de filmes nos contornos de grãos, conforme observação para aços P92 modificados. A cinética global de transformação da austenita retida para filmes de $M_{23}C_6$ é controlada pela difusão lenta de tais elementos substitucionais como Cr e W. Essa conclusão é suportada pelo fato da largura dessas películas (~ 50 nm) ser maior do que a largura entre as ripas da austenita (~ 40 nm à temperatura ambiente e ~ 20 nm após revenimento a 450°C), isto é, a nucleação dos filmes de carboneto ocorre dentro da austenita, e a espessura do filme consome toda austenita retida e continuam a crescer em matriz com estrutura CCC ⁽³⁸⁾.

A variação do limite de escoamento, limite de resistência, alongamento e dureza em função da temperatura de revenimento nos aços inoxidáveis supermartensíticos estão apresentados a seguir ⁽¹⁰⁾:

- Pode ser observado que a resistência à tração e a dureza reduzem pouco com o aumento da temperatura na faixa entre 525 e 550°C, enquanto o limite de

escoamento e o alongamento aumentam. Isso se deve à transformação das ripas de martensita em finos pacotes de ripas de martensita revenida, o que amacia a martensita e resulta em alívio das tensões formadas no processo de têmpera reduzindo a densidade de deslocações. Além disso, nessa faixa de temperatura, a fração de austenita retida aumenta, levando a uma redução da resistência à tração e dureza, assim como um aumento no alongamento.

- Entre 550 e 630°C, a resistência à tração e dureza reduzem gradualmente atingindo um valor mínimo a 630°C. A variação do limite de escoamento de 550 a 630°C é semelhante à apresentada pela resistência à tração. O alongamento aumenta, atingindo um pico máximo a 630°C. Nessa faixa de temperatura, a fração de austenita retida aumenta significativamente devido ao aumento da energia de ativação para a nucleação. A austenita retida se distribui na matriz martensítica na forma de faixas ou blocos e a sua fração máxima é responsável pelo valor mínimo de dureza e resistência à tração, bem como máximo de alongamento.
- A partir de 630°C, parte da austenita que se forma no revenimento começa a se transformar em nova martensita no resfriamento após o revenimento, o que leva ao pequeno aumento da resistência à tração e na dureza observada, bem como a redução significativa no alongamento. A redução no limite de escoamento parece estar relacionada ao aumento no tamanho de grão da austenita e nas ripas de martensita ⁽⁹⁾.

A austenita retida presente após o revenimento confere aos aços inoxidáveis supermartensíticos um bom desempenho mecânico ⁽¹⁴⁾.

3.3.3.2 Quantificação de austenita retida

A quantificação da austenita retida é essencial para a avaliação da microestrutura nos aços inoxidáveis supermartensíticos e pode ser realizada por várias técnicas, incluindo difração de raios X, medições magnéticas, microscopia óptica, difração de elétrons retroespalhados (EBSD), teste de difusividade térmica, teste ultrassônico a laser e espectroscopia Mössbauer. A difração de raios X é a técnica mais comum para quantificar a fração volumétrica da austenita retida ⁽³⁶⁾.

O método Rietveld foi desenvolvido por Hugo Rietveld em 1969, e hoje, é uma das técnicas mais poderosas para análise estrutural ⁽⁴¹⁾.

Esse método é usado para tratar os dados fornecidos pela difração de raios X e é baseado no refino do padrão de difração de raios X, usando uma abordagem dos mínimos quadrados. O ajuste é realizado a partir da forma de cada pico medido ou de parâmetros básicos, visando refinar um perfil de linha teórico para combinar o perfil medido. Quanto ao primeiro, as funções estatísticas como Gauss, Lorentz, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII podem ser usados para modelar picos de difração. O método Rietveld considera o difratômetro de raios X (natureza da radiação e largura instrumental) e amostras características sem orientação preferencial ⁽³⁶⁾.

Além da difração de raios X, as medidas magnéticas também são amplamente usadas para quantificação da austenita retida. Ao planejar a magnetização (M) como função do campo magnético aplicado (H), podemos obter a magnetização de saturação (M_s) do material. O valor M_s é proporcional para a fração volumétrica da fase ferromagnética. A martensita é uma fase ferromagnética (metaestável) com grande e positiva susceptibilidade. A austenita retida, por outro lado, é uma fase paramagnética e o aumento da quantidade está relacionado a diminuir a magnetização de saturação nos aços inoxidáveis supermartensíticos. Uma vantagem importante desta técnica é fornecer informações quantitativas da matriz. A magnetização de saturação depende tanto da composição química quanto da natureza das fases presentes no material ⁽³⁶⁾. A capacidade de detecção da austenita retida através desta técnica é em torno de 1% ⁽⁴¹⁾.

A presença de elementos de liga como Cr, Ni, Mo contribui para diminuir o momento magnético do ferro e, conseqüentemente, o valor da magnetização de saturação ⁽³⁶⁾.

Sicupira *et al.* ⁽³⁶⁾ avaliaram a quantificação da austenita pelos métodos de difração de raios X e medidas magnéticas em aços inoxidáveis supermartensíticos. Os resultados mostraram que a quantidade de austenita retida obtida por medições magnéticas é ligeiramente superior à obtida por difração de raios X, conforme pode ser ilustrado na Figura 3.11.

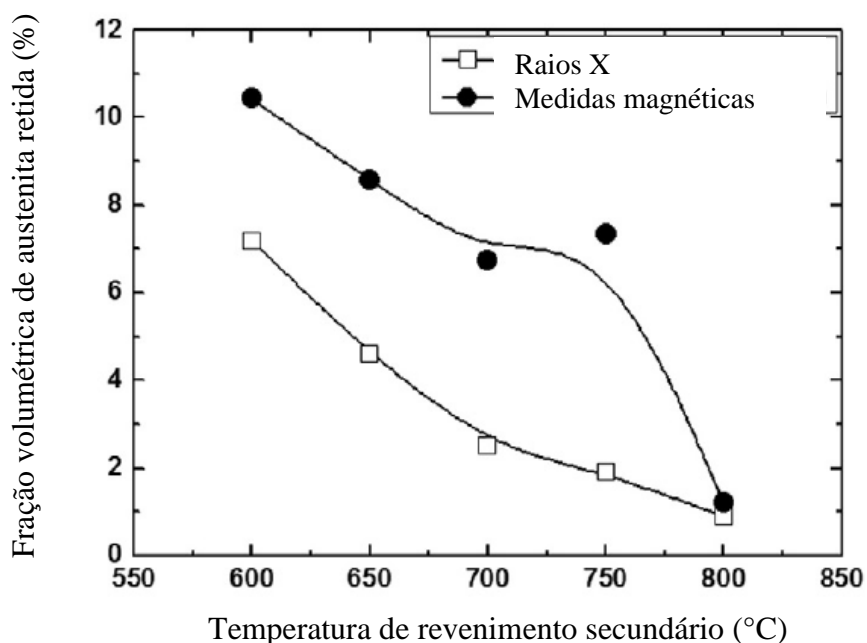


Figura 3.11 – Fração de austenita retida (% volume) estimada pelas técnicas de difração de raios X e medidas de magnetização em saturação em função da temperatura de revenimento secundário dos aços inoxidáveis supermartensíticos ⁽³⁶⁾.

De acordo com o trabalho ⁽³⁶⁾, esse resultado pode ser explicado pelas seguintes limitações atribuídas à técnica de difração de raios X:

- A textura cristalográfica pode influenciar os resultados da difração de raios X, porque a intensidade do pico é calculada assumindo que os grãos policristalinos estão aleatoriamente orientados.

- O tamanho de grão do material está associado a efeitos de microabsorção, causando diferenças na intensidade do feixe devido aos diferentes coeficientes de adsorção de fase.
- As condições da amostra, tais como tensão superficial, rugosidade superficial e instrumental são limitações que também exercem influência nos resultados.
- Pequenas quantidades de austenita retida são bastante difíceis para serem quantificadas por difração de raios X, porque os picos da austenita se fundem com o ruído de fundo.
- Além disso, a penetração de raios X é limitada a alguns micrômetros, desfocando a obtenção de informações da matriz.

Nesse contexto, a influência da preparação da amostra para raios X (acabamento com pasta de diamante x decapagem) foi estudada neste trabalho para garantir maior precisão dos resultados de austenita retida da difração de raios X.

3.4 Corrosão

A corrosão dos metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio, o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo ⁽⁴³⁾.

3.4.1 Processos eletroquímicos de corrosão

Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Essa passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons ou ambos. Dessa forma, na maioria das reações que se manifestam em presença de uma

superfície metálica ocorre essa passagem de corrente através do metal e a reação é eletroquímica em sua natureza ⁽⁴³⁾.

Quando a corrosão de um metal ocorre, íons metálicos (M^+) deixam a superfície do metal e vão para o meio reacional. Para cada íon M^+ liberado, um elétron é deixado para trás na superfície metálica, formando assim sítios catódicos (ocorrência da redução). Estes sítios são eliminados pela absorção desse elétron por espécies eletricamente ativas presentes no meio reacional. Dessa maneira, de acordo com a composição do meio, diferente é o processo catódico que ocorrerá. Os sítios anódicos são a região metálica que perde o M^+ para o meio (ocorrência da oxidação). Em meios isentos de oxigênio, os elétrons se combinam com os íons de hidrogênio, produzindo hidrogênio molecular. Já na presença de oxigênio, os elétrons se combinam com o oxigênio e o hidrogênio produzindo água⁽¹²⁾.

A Figura 3.12 mostra esquematicamente uma das mais simples reações de corrosão presentes em meios isentos de oxigênio. Pode-se notar que há a formação de uma célula eletroquímica com a presença das seguintes semi-reações anódicas e catódicas:

- Reação anódica (oxidação: há produção de elétrons):



- Reação catódica (redução: há absorção de elétrons):



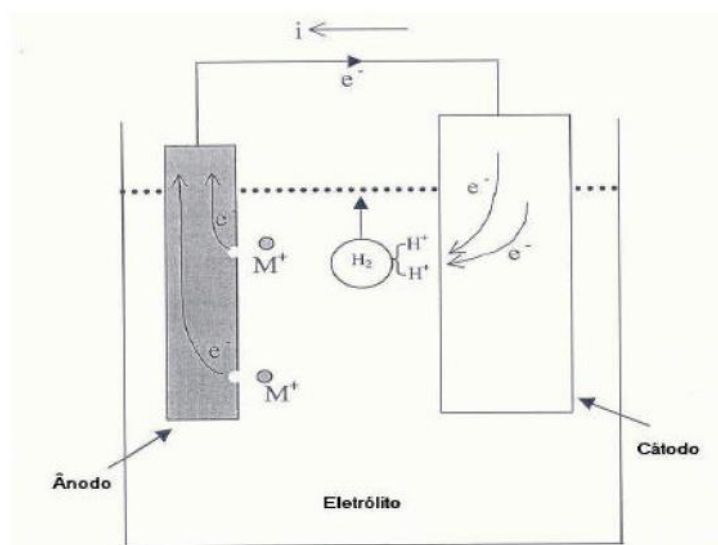


Figura 3.12 – Célula eletroquímica ilustrando as reações de corrosão e os movimentos de íons e elétrons ⁽¹²⁾.

Pela Figura 3.12, pode-se notar que as reações eletroquímicas que ocorrem na célula de corrosão produzem tanto um fluxo de elétrons quanto a migração de espécies químicas através do eletrólito. Para que haja uma célula eletroquímica, quatro processos devem ocorrer simultaneamente ⁽¹²⁾:

- Oxidação na superfície do anodo;
- Redução na superfície do catodo;
- Fluxo de elétrons entre eles através de uma conexão metálica;
- Fluxo de íons através de um eletrólito.

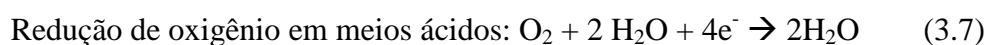
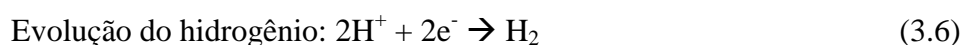
Qualquer interferência em algum desses itens influenciará diretamente a razão de corrosão do metal. Além disso, se algum deles não se estabelecer, a corrosão não ocorre ⁽¹²⁾.

Nos aços, as principais reações eletroquímicas consistem em ⁽⁴⁾:

- Reação anódica:



- Reações catódica:



Os sítios anódicos e catódicos podem coexistir em uma mesma peça metálica, por exemplo, em diferentes fases ou microestruturas na superfície do metal, ou ainda em duas ou mais peças, estando estas conectadas entre si por um fio metálico e possuindo diferentes potenciais de oxidação/redução. Quando esse último caso ocorre, o metal considerado mais nobre passa-se pelo catodo, sediando as reações catódicas, e o menos nobre passa-se pelo anodo, suportando as reações anódicas. Dessa maneira, pode-se ressaltar que esses processos de corrosão são caracterizados por semireações anódicas e catódicas dependentes entre si ^(4, 12).

3.4.2 Camada passiva

A maioria dos metais forma filmes óxidos na maior parte dos ambientes corrosivos. Esses filmes passivos podem ser protetivos e retardar ou até interromper a corrosão de forma efetiva, mas eles também podem levar a uma corrosão localizada bastante intensa em situações em que o filme protetivo foi removido ou danificado. Exceto em raras circunstâncias, os filmes óxidos formados nos aços carbonos não são adequadamente protetivos e outras formas de corrosão são mais comuns. Por outro lado, nos aços inoxidáveis, titânio e alumínio (metais comumente utilizados na aplicação de óleo e gás) formam filmes passivos protetivos e, portanto, sujeitos a corrosão localizada. Na maioria das ligas resistentes à corrosão (CRA) como os aços inoxidáveis, os filmes passivos são de apenas dezenas de átomos de espessura, o que significa que os filmes passivos nesses aços são muito frágeis e estão susceptíveis a danos mecânicos, que podem levar à corrosão localizada ⁽⁴⁾.

A camada passiva torna mais difícil o encontro do ferro com a solução corrosiva, o que proporcionará ao metal uma melhor proteção contra a corrosão. Para que a liga possa se passivar, o oxigênio precisa estar presente. O cromo atinge a superfície, oxida espontaneamente no ar e forma óxido de cromo (III) (Cr_2O_3), que é a camada protetora. Se a camada é destruída na presença de oxigênio, ela pode ser reconstruída. Isto é o que torna os aços inoxidáveis mais resistentes à corrosão em comparação com outras ligas. Apesar dessa camada protetora, o aço inoxidável não é imune à corrosão. Alguns

ambientes, por exemplo, onde os íons de cloreto estão presentes, farão com que o aço sofra corrosão de qualquer maneira ⁽³⁷⁾.

3.4.3 Corrosão localizada

A corrosão localizada, ou por pite, pode ser definida como um ataque corrosivo local na superfície do metal de tal forma que a superfície ao entorno esteja praticamente intacta e protegida por filmes passivos ⁽⁴⁾.

A corrosão por pite ocorre onde existe, por exemplo, uma quebra local do filme passivo na superfície metálica. Essa ruptura pode acontecer por causa dos íons no eletrólito. Para o aço inoxidável, esses íons são frequentemente íons de cloreto. A ruptura também tem uma dependência das heterogeneidades na estrutura atômica do metal. O pite geralmente não ocorre em superfícies sem uma camada protetora forte, nestes casos, a corrosão uniforme é mais comum. Para que os pites iniciem, deve-se atingir um potencial de pite crítico, pois esse é o potencial quando o processo eletroquímico atravessa a camada protetora. O pite também pode ser iniciado se a camada protetora estiver riscada ou se houver heterogeneidades na composição dos átomos. A corrosão localizada ou por pites é um tipo de corrosão muito perigosa para os materiais. Embora não se espalhe por toda a superfície, os pites podem causar danos profundos ao material que não se pode ver facilmente ⁽³⁷⁾.

A iniciação do pite inclui três teorias: penetração, adsorção e quebra de filme. O mecanismo de penetração é quando os íons estão penetrando no filme passivo, causando deslocamentos entre o metal e o filme de óxido. O mecanismo de adsorção da camada passiva começa com íons de cloreto que se adsorvem na camada e formam complexos com o filme de óxido, o que leva à dissolução do filme. A dissolução do filme passivo torna-o mais fino nas áreas locais até o metal ser atingido e o pite poder iniciar. O mecanismo de quebra de filme evolui a partir do princípio de que os íons de cloreto entram através de rachaduras já existentes no filme ⁽³⁷⁾. A Figura 3.13 mostra as três iniciações de pite diferentes.

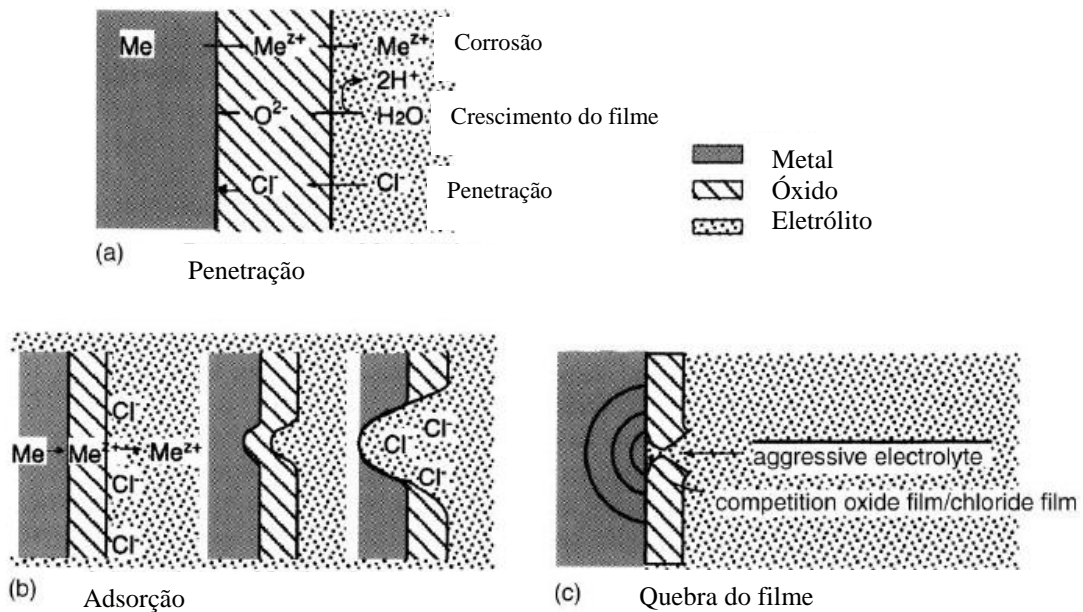


Figura 3.13 – Ilustração dos três tipos diferentes de iniciação do pite ⁽³⁷⁾.

O número de pite equivalente (*pitting resistant equivalente number*, PREN) é utilizado para estimar a resistência à corrosão por pite relativa de diferentes ligas de acordo com os teores (em massa) de cromo, molibdênio e nitrogênio. Embora esse número tenha sido criado inicialmente para os aços inoxidáveis austeníticos, é comum sua aplicação em outros tipos de aços inoxidáveis como os supermartensíticos, possuindo faixa típica do PREN entre 12 e 20 ⁽³⁾.

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (3.8)$$

3.4.4 Características corrosivas do meio em aplicações E&P

O limitado teor de liga dos aços inoxidáveis supermartensíticos permite que eles sejam utilizados em aplicações onde existe maior concentração de CO_2 em relação ao H_2S , que está presente apenas em baixas quantidades. Essas condições são encontradas em explorações no mar, denominadas *offshore*, onde o uso de aços inoxidáveis supermartensíticos cresce ⁽³⁾.

O Instituto Americano de Petróleo (API) classifica os tipos de corrosão que as tubulações podem sofrer de acordo com o componente corrosivo majoritário no meio ⁽⁴⁾:

- *Sweet* corrosão – corrosão causada por CO₂;
- *Sour* corrosão – corrosão causada por H₂S, neste caso 2 tipos de corrosão são comuns ⁽³⁾:
 - Trincas em meio sour contendo H₂S (trincas sob tensão e sulfeto ou *sulphide stress-cracking*, SSC, tipicamente em associação com os componentes CO₂ e Cl⁻);
 - Regime intermediário de trincas em meios moderadamente sour;
- *Oxygen* corrosão – corrosão causada pelo O₂.

A corrosão pelo CO₂ é a que oferece maior custo à indústria do petróleo. Seu principal tipo de ataque é o generalizado ⁽¹²⁾. Assim, há necessidade de uma atuação contra o processo corrosivo mais frequente e as ações mais comumente tomadas são:

- Troca contínua do equipamento ou partes;
- Utilização de inibidores de corrosão;
- Uso de ligas mais nobres, como os aços inoxidáveis.

Essas ações acima estão listadas em ordem decrescente de custos. Evidentemente, a troca contínua de um equipamento é muito mais cara do que se tratar o processo corrosivo com inibidor, que por sua vez pode sair mais caro que substituir a liga do equipamento por uma mais nobre e resolver o problema de vez. O que torna cara a utilização do inibidor, além do próprio custo que é alto, são as paradas necessárias para a adição do mesmo. Isso evidentemente também vale para a ação de troca, tornando-a a mais cara de todas. Na indústria do petróleo, qualquer opção que implique em parada na produção, quase sempre, é a última a ser adotada. Em alguns casos, a adição de inibidor pode ser feita por pequenos tubos instalados diretamente na coluna de produção. Entretanto, esse procedimento tem apresentado problemas relacionados a operação do poço e, por isso, é comumente evitado tal procedimento, preferindo-se a utilização de ligas mais enobrecidas para a confecção das colunas de produção. A Tabela 3.4 apresenta os tipos mais frequentes de corrosão que ocorrem na indústria do petróleo ⁽¹²⁾.

Tabela 3.4 – Falhas relacionadas à corrosão na Indústria de Petróleo ⁽¹²⁾

Tipo de Falha	Total de Falhas (%)
Relacionadas à corrosão pelo CO ₂	28
Relacionadas à corrosão pelo H ₂ S	18
Pite	18
Corrosão - erosão	9
Corrosão galvânica	6
Corrosão em frestas	3
Impingimento	3
Corrosão sob Tensão	3

As colunas de produção, em sua grande parte, são constituídas de aço carbono. Sendo este aço susceptível à corrosão pelo CO₂, gás proveniente do próprio poço juntamente com o petróleo produzido. Também pode ser adicionado para que haja a recuperação da pressão do petróleo ainda contido no interior do poço depois de longo tempo de exploração. Na presença de água, esse gás reage formando o ácido carbônico (H₂CO₃) que por sua vez, nas suas etapas de dissociação, libera espécies químicas que diminuirão o pH do meio tornando-o mais corrosivo ⁽¹²⁾.

3.4.5 Influência da austenita retida na fragilização por hidrogênio

A influência da austenita retida na fragilização por hidrogênio nos aços inoxidáveis supermartensíticos foi estudada por Karl Solheim *et al.* ⁽²⁶⁾.

Foi observada em seu trabalho uma redução da ductilidade do aço, através da redução em área no ensaio de tração, de 54% para 9% após carregamento das amostras com hidrogênio, para uma microestrutura com 13% de austenita retida. A austenita retida é responsável por aumentar a solubilidade e reduzir a difusividade do hidrogênio no aço, devido ao arranjo atômico dessa estrutura cristalina. Além da fração de austenita retida, a morfologia também é importante no aumento da solubilidade e redução da difusão do hidrogênio no aço. A morfologia de finas partículas de austenita retida nos aços

inoxidáveis supermartensíticos diminuirá consideravelmente a difusão na fase de austenita em comparação com o mesmo aço e a mesma fração de austenita retida, porém com partículas maiores.

Além disso, os autores constatam ainda que a austenita retida age como sítios aprisionadores de hidrogênio reversíveis nos aços inoxidáveis supermartensíticos, bem como precipitados e deslocações. Já os precipitados de TiC são considerados como aprisionadores irreversíveis de hidrogênio. No trabalho, foi medido 1,7 a 2,0 ppm de hidrogênio para amostras sem austenita retida, o que é compatível com microestruturas tipicamente martensíticas, e 16 ppm de hidrogênio para amostras com 17% de austenita retida. O grande problema é que se a austenita retida residual for transformada em martensita, o que pode acontecer devido ao processo de transformação da austenita em martensita por deformação plástica, a microestrutura de martensita resultante terá 16 ppm de hidrogênio e esse excesso de hidrogênio na martensita levará a um mecanismo de trincas por hidrogênio. Para aplicações de produção e exploração de Petróleo, o carregamento de hidrogênio de tubulações pode acontecer durante proteção catódica e a deformação plástica pode acontecer em um determinado local da tubulação devido à concentração de tensão em um defeito, por exemplo. Dessa forma, a ocorrência de trincas induzidas por hidrogênio pode vir a acontecer.

4. Metodologia

Para a realização deste trabalho, foi utilizada uma amostra de tubo de aço inoxidável supermartensítico de origem industrial no estado de fornecimento laminado a quente.

4.1 Predição das fases do aço em estudo

Foi realizada a simulação das fases de equilíbrio no aço em estudo com auxílio do *software* Thermo-Calc versão 2017a, utilizando a base de dados TCF7.

4.2 Tratamentos térmicos

A partir da amostra de tubo recebida, foram cortadas amostras prismáticas de seção transversal de 10 x 10 mm e comprimento de 150 mm para realização de ciclos de tratamentos térmicos em laboratório.

Os tratamentos térmicos realizados consistem em austenitização a 910°C por 10 min, têmpera em água e primeiro revenimento em diferentes temperaturas (615°C, 650°C e 700°C) e tempos de encharque (15 min, 2 h e 24 h), podendo haver um segundo revenimento a 615°C e 15 min de encharque, conforme descrição na Figura 4.1, apresentada a seguir. Após os revenimentos, as amostras foram resfriadas ao ar.

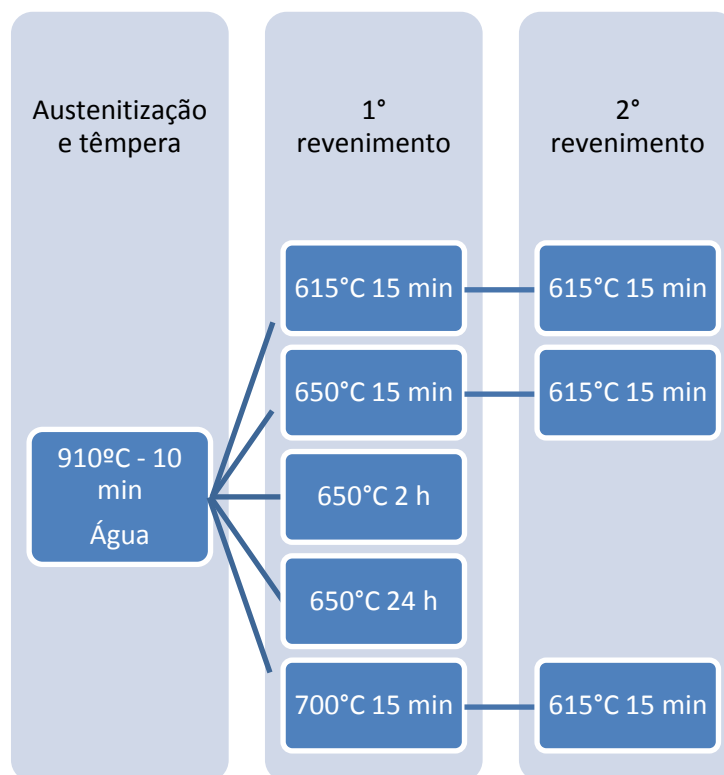


Figura 4.1 – Fluxograma dos ciclos de tratamentos térmicos.

Para os tratamentos térmicos, foi utilizado um forno elétrico de laboratório da marca Elektra, modelo Linn Elektro Therm. Esses tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Metalografia e Tratamentos térmicos da UFMG.

Em uma amostra prismática adicional foi realizado uma perfuração de aproximadamente 22 mm de profundidade ao longo do comprimento, onde foi incluso um termopar do tipo K, conectado a um aparelho para gravação das temperaturas durante o tratamento térmico (*data logger* Intrutherm modelo TH-060), com objetivo de verificar se as curvas de aquecimento e resfriamento obtidas correspondem ao desejado. Para os tratamentos de austenitização e revenimento com 15 min de encharque foram gravadas as temperaturas a cada 10 s. Já para os revenimentos a 650°C com 2 h e 24 h de encharque, o tempo de gravação foi a cada 45 s e 361 s, respectivamente.

Nas curvas de aquecimento e resfriamento obtidas, a temperatura de encharque foi calculada como a temperatura média estabilizada no tratamento. Já a temperatura inicial

de encharque, ou seja, temperatura a partir da qual se inicia a contagem do tempo de encharque, foi definida como sendo 5°C inferior à temperatura média no encharque.

Após a realização dos tratamentos térmicos, foram obtidas nove condições para estudo, conforme listado a seguir:

- Amostra no estado temperado (Q);
- Amostra 1° revenimento 615°C 15 min;
- Amostra 1° revenimento 650°C 15 min;
- Amostra 1° revenimento 650°C 2 h;
- Amostra 1° revenimento 650°C 24 h;
- Amostra 1° revenimento 700°C 15 min;
- Amostra 1° revenimento 615°C 15 min e 2° revenimento 615°C 15 min;
- Amostra 1° revenimento 650°C 15 min e 2° revenimento 615°C 15 min;
- Amostra 1° revenimento 700°C 15 min e 2° revenimento 615°C 15 min.

Essas nove condições podem ser classificadas em três tipos diferentes, considerando o efeito da temperatura de revenimento, do tempo de encharque e do duplo revenimento, conforme apresentado a seguir. Essa classificação será utilizada para apresentação dos resultados e discussão com intuito de facilitar o entendimento do leitor.

- Efeito da temperatura de revenimento
 - Amostra no estado temperado (*as quenched*);
 - Amostra 1° revenimento 615°C 15 min;
 - Amostra 1° revenimento 650°C 15 min;
 - Amostra 1° revenimento 700°C 15 min;
- Efeito do tempo de encharque
 - Amostra 1° revenimento 650°C 15 min;
 - Amostra 1° revenimento 650°C 2 h;
 - Amostra 1° revenimento 650°C 24 h;
- Efeito do duplo revenimento
 - Amostra 1° revenimento 615°C 15 min;
 - Amostra 1° revenimento 650°C 15 min;

- Amostra 1º revenimento 700°C 15 min;
- Amostra 1º revenimento 615°C 15 min e 2º revenimento 615°C 15 min;
- Amostra 1º revenimento 650°C 15 min e 2º revenimento 615°C 15 min;
- Amostra 1º revenimento 700°C 15 min e 2º revenimento 615°C 15 min.

4.3 Caracterização microestrutural

Foi realizada a análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para tal, foram cortadas amostras de seção de aproximadamente 10x10 mm e comprimento de 10 mm.

As amostras foram embutidas a quente com baquelite (resina termo fixa), lixadas (lixas de SiC) até #1200 mesh e polidas com acabamento final em pasta de diamante de 1 µm.

O ataque químico foi realizado por imersão no reativo Vilella (95 mL de álcool etílico, 5 mL de HCl e 1 g de ácido pícrico) por aproximadamente 10 min.

As análises foram realizadas na seção longitudinal, conforme ilustrado na Figura 4.2.

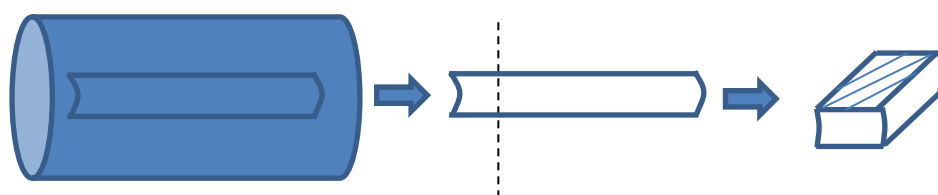


Figura 4.2 – Seção longitudinal da amostra avaliada (seção hachurada)

Para análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura, MEV, foi utilizado o equipamento MEV FEI Inspect S50 equipado com espectrômetro de raios X, EDS, EDAX Genesis.

As análises gerais da microestrutura foram realizadas com tensão de 15 kV *spot* 3,5 e elétrons secundários (SEI). Já as análises para identificação da partição do Mo, mapeamento de raios X via EDS (*Energy Dispersive X ray detector*) foram com tensão de 15 kV e *spot* 7. Ressalta-se que partição de Ni e Cr também foram avaliadas juntamente com Mo, porém observou-se que influência do ataque no sinal do Ni e do Cr, de tal forma que o sinal desses elementos reduzia sempre nas regiões mais atacadas (mais profundas). Dessa forma, essa análise da partição do Ni e do Cr não foi incluída nesse trabalho.

4.4 Caracterização das propriedades mecânicas

Para caracterização das propriedades mecânicas foram realizados ensaios de microdureza Vickers e tração longitudinal.

No ensaio de microdureza Vickers (HV), foram realizadas 20 medições por amostra. Nessa análise foi utilizado o microdurômetro EMCOTEST, modelo Durascan, com aplicação de uma carga de 500 gf.

Para o ensaio de tração, foram utilizados três corpos de prova ao longo da seção longitudinal em cada condição. Foi utilizado o equipamento Emic DL60000 com capacidade máxima de 600 kN, célula de carga, extensômetro e software: TESC versão 3.04. Foi utilizado corpo de prova *subsize* de acordo com a norma ASTM E8M-04, com velocidade constante de 1 mm/min. O limite de escoamento foi obtido para deformação de 0,2%.

Foi realizada análise da superfície de fratura dos corpos de prova de tração via microscópio eletrônico de varredura no equipamento JEOL JSM-6300 com tensão de 20 kV e imagem por elétrons secundários (SEI).

4.5 Difração de raios X

Os ensaios de difração de raios X foram realizados em duas etapas. Na primeira, foi avaliada apenas a preparação superficial das amostras com objetivo de verificar a influência da preparação no resultado. Com isso, para essa etapa, foram utilizadas duas amostras em duas condições diferentes, conforme listado abaixo:

- Amostra 1° revenimento 615°C 15 min e 2° revenimento 615°C 15 min;
- Amostra 1° revenimento 650°C 15 min e 2° revenimento 615°C 15 min.

A primeira amostra de cada condição foi preparada na condição superficial de polimento (lixadas até #1200 mesh e polidas com acabamento final em pasta de diamante de 1 μm), enquanto a segunda, além do polimento, foi realizada também decapagem com HCl (PA) por aproximadamente 60 min.

A partir do resultado dessa primeira etapa, foi realizado o ensaio de difração de raios X nas demais sete amostras, na condição de preparação definida como a mais adequada, ou seja, polimento e decapagem.

Em ambas as etapas, foram utilizadas amostras de seção de aproximadamente 10x10 mm e comprimento de 20 mm.

O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios X marca Penalytical, modelo Emphyrean com radiação de cobre ($\text{Cu-K}\alpha$), o intervalo de aquisição de dados (*step size*) foi de 0.020° e ângulo de varredura (2Θ) na faixa de 35 a 120°. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. A fração volumétrica das fases foi calculada utilizando-se o método de refinamento Rietveld.

4.6 Caracterização da resistência à corrosão localizada

As nove condições desse trabalho foram simplificadas em cinco para caracterização da corrosão localizada de forma a sintetizar a avaliação da temperatura de revenimento, do tempo de encharque e do duplo revenimento, conforme apresentado a seguir:

- Efeito da temperatura de revenimento
 - Amostra no estado temperado (*as quenched*);
 - Amostra 1° revenimento 615°C 15 min;
 - Amostra 1° revenimento 650°C 15 min;
- Efeito do tempo de encharque
 - Amostra no estado temperado (*as quenched*);
 - Amostra 1° revenimento 650°C 15 min;
 - Amostra 1° revenimento 650°C 24 h;
- Efeito do duplo revenimento
 - Amostra 1° revenimento 650°C 15 min;
 - Amostra 1° revenimento 650°C 15 min e 2° revenimento 615°C 15 min.

Foi realizada caracterização da corrosão localizada por meio de ensaios de polarização anódica potenciodinâmica cíclica. Os ensaios foram realizados no LNDC COOPE/UFRJ.

As amostras foram conectadas a um fio de níquel e embutidas a frio com resina acrílica, lixadas com acabamento superficial de #600 mesh. Foi aplicado esmalte no contato entre a resina e a amostra para evitar ocorrências de frestas. A seção preparada da amostra foi a longitudinal, mesma da amostra metalográfica, Figura 4.2.

Foi utilizada uma solução de NaCl 3,5 %. A solução e a célula de teste foram desaerados com N₂ por pelo menos 2 horas antes do começo do ensaio. Após desaeração, a solução foi transferida para a célula de teste (já desaerada). O ensaio foi realizado à temperatura ambiente.

Na célula de teste foi utilizado o contra eletrodo de grafite, o eletrodo de referência de Ag/AgCl e amostra em estudo como eletrodo de trabalho. O equipamento utilizado para a realização das medidas eletroquímicas foi um potenciostato da Gamry Instruments, modelo Reference 600. A montagem utilizada no ensaio está ilustrada na Figura 4.3.

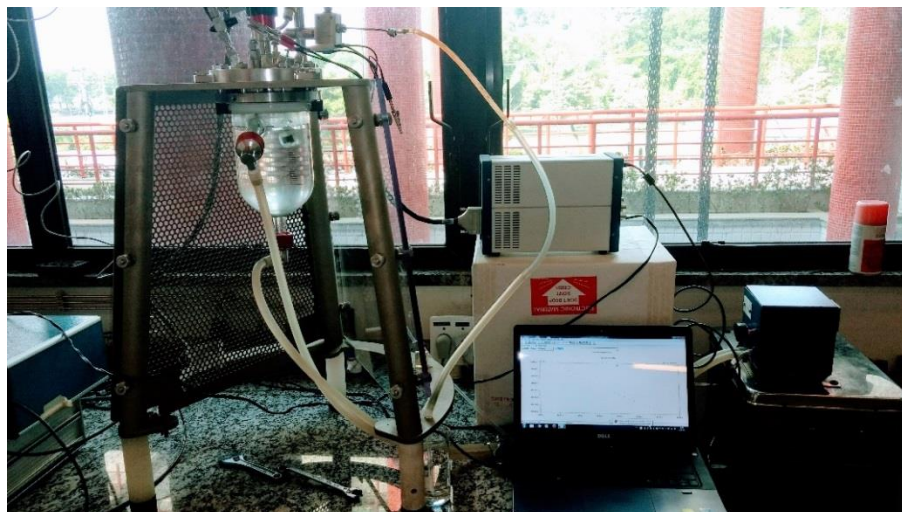


Figura 4.3 – Montagem utilizada para ensaio de polarização cíclica: célula de três eletrodos conectada ao potenciostato.

O potencial em circuito aberto (*Open circuit potential*, OCP) foi monitorado durante o tempo de 3600 s e então a polarização foi iniciada a partir do valor final do OCP. Os testes foram realizados com velocidade de varredura de 0,167 mV/s. A varredura de retorno iniciou quando a densidade de corrente atingiu 5mA/cm².

O ensaio foi realizado em duplicatas para cada amostra. Em caso de divergência entre as duas primeiras polarizações (ou seja, diferença maior do que 100 mV nos potenciais principais) foi realizada uma terceira varredura e a curva que apresentou maior variação foi descartada. Apenas uma curva, representativa de cada condição, será apresentada nos gráficos dos resultados para facilitar a visualização. Ressalta-se que para análise dos resultados, todas as curvas válidas foram consideradas.

Após a polarização, foram coletados os seguintes dados: o potencial de corrosão (potencial com corrente mais baixa, localizado no início do ensaio), o potencial de pite ou transpassivo, E_{pite} , (potencial ao final do patamar passivo, imediatamente antes do

rápido aumento da corrente), a corrente de pite, i_{pite} , (corrente correspondente ao mesmo ponto do potencial de pite) e o potencial de repassivação ou de proteção (onde a curva inversa encontra com a direta), vide Figura 4.4 e Figura 4.5, a seguir.

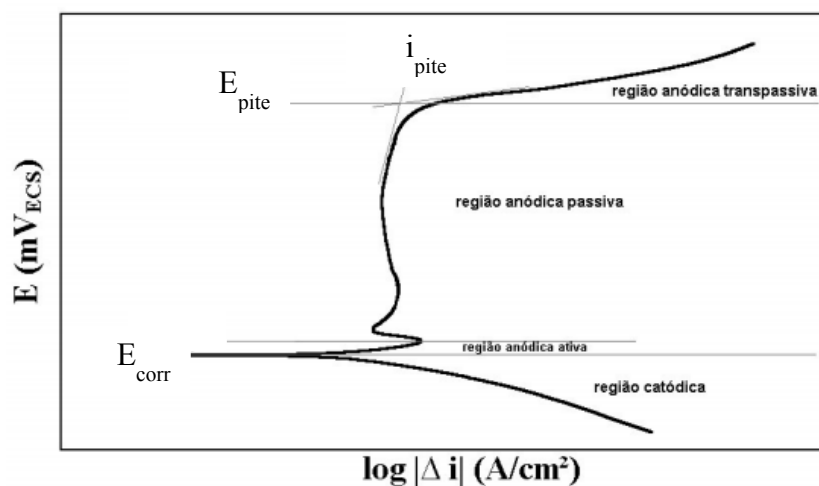


Figura 4.4 – Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido⁽⁴⁴⁾ (adaptado).

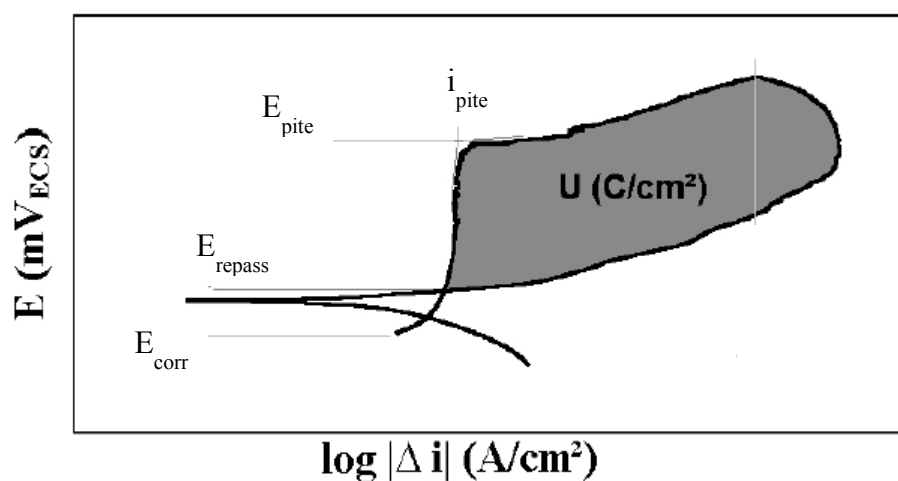


Figura 4.5 – Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto⁽⁴⁴⁾ (adaptado).

Após o ensaio, a superfície das amostras foi caracterizada no microscópio óptico para validação da ocorrência de pites.

5. Resultados e discussão

O aço em estudo possui composição química semelhante à composição química dos aços inoxidáveis supermartensíticos encontrados na literatura, Tabela 3.2.

5.1 Predição das fases do aço em estudo

Foi realizada simulação das fases de equilíbrio com auxílio do *software* Thermo-Calc. O resultado dessa simulação está apresentado na Figura 5.1.

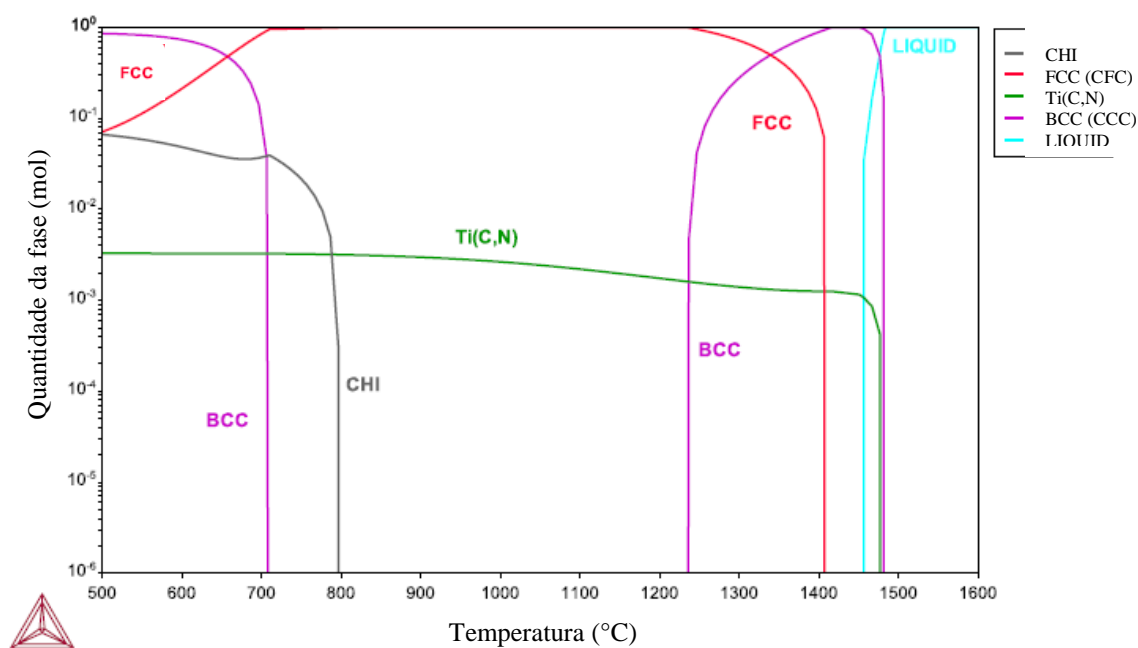


Figura 5.1 – Simulação no Thermo-Calc das fases presentes no aço em estudo.

A Figura 5.1 mostra que para o aço em estudo a solidificação ocorre em torno de 1460°C (LIQUID) e, mesmo antes da solidificação, ocorre a formação do precipitado carbonitreto de titânio, Ti(C,N). A fase cúbica de corpo centrado, CCC ou BCC em alta temperatura (1230°C) corresponde à ferrita delta e em baixa temperatura (700°C) à α' ou martensita, já que este aço é temperado. A austenita CFC ou FCC está integralmente presente na microestrutura entre 700°C e 1230°C. Em torno de 800°C, ocorre a

formação da fase CHI. Esses resultados estão coerentes com simulações da literatura para aço similar ⁽⁴⁵⁾.

O fator “ferrita delta” apresentado na equação (5.1) é utilizando nos aços alto cromo para medir a susceptibilidade em formar ferrita delta ⁽³⁸⁾. A ferrita delta não está presente na microestrutura quando o fator calculado pela equação (5.1) é ≤ 10 ⁽³⁸⁾.

$$\text{Ferrita delta} = \text{Cr} + 6\text{Si} + 4\text{Mo} + 1,5\text{W} + 11\text{V} + 5\text{Nb} - 40\text{C} - 30\text{N} - 4\text{Ni} - 2\text{Mn} - 2\text{Co}$$

(5.1) (% dos elementos em massa)

Utilizando a equação (5.1) para o aço em questão obtém-se o valor igual a -4, o que sugere que o material deste trabalho seja pouco susceptível à formação da ferrita delta.

5.2 Tratamentos térmicos

A partir do monitoramento da temperatura das amostras em cada etapa do ciclo de tratamentos térmicos realizados (Figura 4.1), foram obtidos perfis térmicos (curvas de aquecimento e resfriamento) para cada tipo de tratamento térmico. A Tabela 5.1 apresenta um resumo desses resultados. Os perfis térmicos obtidos estão apresentados no anexo I.

Tabela 5.1 – Resultados dos perfis térmicos para as condições de tratamento térmico.

Condição objetivada	Condição real	
	Temperatura média no encharque (°C)	Tempo de encharque (min)
Austenitização a 910°C 10 min	908,5	8,3
Revenimento a 615°C 15 min	614,3	17,3
Revenimento a 650°C 15 min	648,2	15,2
Revenimento a 650°C 2 h	650,9	119,2
Revenimento a 650°C 24 h (*)	653,9	24 h
Revenimento a 700°C 15 min	699,5	19,7

A partir dos resultados apresentados, Tabela 5.1, observa-se que as temperaturas e tempos de encharque reais das amostras nos tratamentos de austenitização e revenimento ficaram próximas ao valor objetivado para cada condição.

Observa-se ainda que a temperatura de austenitização utilizada (910°C) é superior a AC_3 ($690\text{-}750^{\circ}\text{C}$) e a temperatura de revenimento é superior a AC_1 ($580\text{-}650^{\circ}\text{C}$), o que sugere a ocorrência de formação parcial de austenita no revenimento ^(3, 23, 25, 39, 40).

Para a têmpera em água obteve-se uma taxa de resfriamento $79,6^{\circ}\text{C/s}$, ainda superior à taxa de 50°C/s encontrada na literatura como referência de alta taxa de resfriamento responsável pelo refino na microestrutura após têmpera ⁽²³⁾. A temperatura obtida após a têmpera foi de $27,4^{\circ}\text{C}$, inferior a M_f , que é aproximadamente 150°C ⁽²³⁾.

5.3 Efeito da preparação da amostra para difração de raios X

Nesta etapa, foi avaliada a influência da preparação da amostra no resultado de raios X. Os resultados da difração de raios X (Figura 5.2) e a fração da austenita retida (Tabela 5.2) para as amostras 615°C 15 min e 650°C 15 min + 615°C 15 min preparadas com acabamento de polimento e de decapagem estão apresentados a seguir.

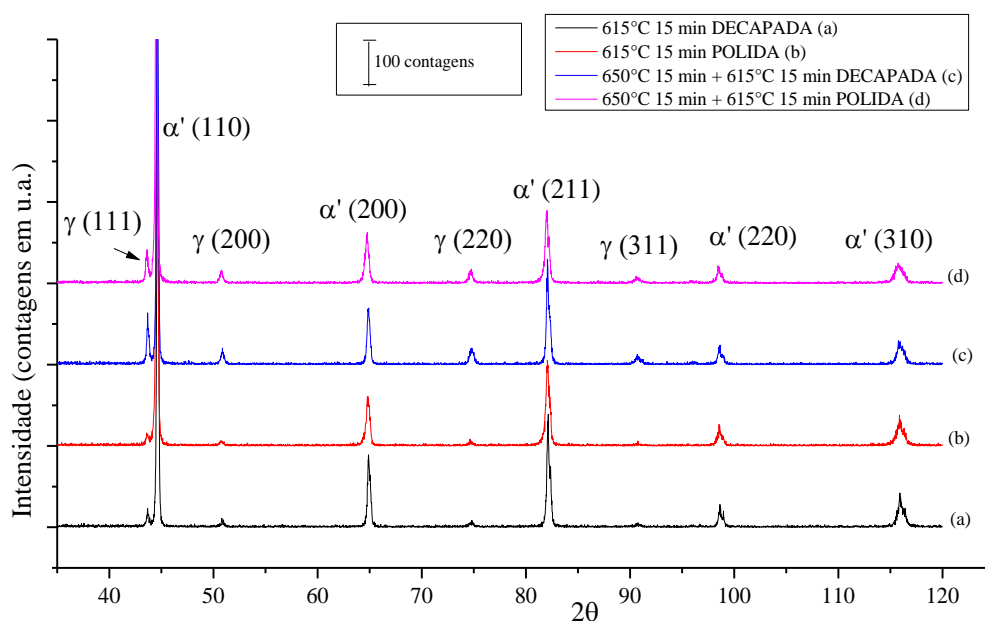


Figura 5.2 – Espectros de difração de raios X para diferentes condições de preparação (polimento e decapagem).

Tabela 5.2 – Fração volumétrica de austenita retida para diferentes condições de preparação (polimento e decapagem)

Tratamento térmico	Preparação do corpo de prova	% Austenita retida
615°C 15 min	Polimento + Decapagem	5,1
615°C 15 min	Polimento	3,8
650°C 15 min + 615°C 15 min	Polimento + Decapagem	14,8
650°C 15 min + 615°C 15 min	Polimento	10,7

Os resultados apresentados na Figura 5.2 evidenciam que há presença de martensita e austenita nas amostras. Com o acabamento de polimento, os picos correspondentes à austenita no espectro ficam menos evidenciados e, em consequência, a fração de austenita retida, Tabela 5.2, é sempre menor para as amostras polidas em comparação com as decapadas.

Além das limitações das técnicas de difração de raios X mencionadas no item 3.3.3.2 deste trabalho, a ocorrência de deformação superficial durante a preparação pode levar à transformação da austenita retida em martensita, pois uma vez que a austenita retida é metaestável, ela pode se transformar em martensita com aplicação de deformação plástica, reduzindo assim a fração de austenita retida detectada ^(3, 18, 20, 26, 41). Desse modo, está bem estabelecido na literatura que a austenita retida em uma matriz martensítica ou ferrítica pode se transformar em martensita quando o material é submetido à deformação. Esse fenômeno foi observado em diferentes tipos de aços inclusive, recentemente, nos aços inoxidáveis supermartensíticos ⁽²⁰⁾.

O trabalho de Tolchard *et al.* ⁽¹⁸⁾ estudou o efeito da preparação da amostra no resultado da fração de austenita retida no aço inoxidável supermartensítico. Em seu trabalho, as amostras foram preparadas com diferentes acabamentos: lixamento final de 120 µm, 30 µm e 10 µm e polimento final de 3 µm e 1 µm. As amostras polidas eletroquimicamente após o acabamento e com quantidade de material removida medida também foram obtidas. Os resultados mostraram que:

- A transformação da austenita em martensita é observada mesmo em amostras com acabamento em polimento de pasta de diamante de 1 µm, indicando que mesmo para uma pequena deformação há transformação da austenita em martensita.
- O nível de transformação da austenita está diretamente relacionado com o acabamento utilizado. A razão para isso é o nível de tensão subsuperficial e deformação plástica sofrida pela amostra. Quanto maior o tamanho de grão do meio abrasivo, menos partículas estarão em contato com a superfície da amostra durante o lixamento/polimento. Assim, a área de contato total, entre o meio de preparação com partículas maiores e a amostra, é menor e, logo, a tensão exercida sobre o aço por cada partícula grossa é maior do que a exercida por pequenas partículas. As partículas grossas serão mais pressionadas na amostra e uma zona deformada plasticamente mais ampla e profunda ocorrerá, levando a uma transformação mais extensa da austenita para martensita.
- Para expor a estrutura da matriz do aço, um produto químico ou polimento eletroquímico final é necessário.

- Neste estudo, a remoção de uma camada de 20 μm de espessura da superfície se mostrou suficiente, contrastando com o valor de 127 μm recomendado pela norma ASTM E975-03.

Em vista disso, para este trabalho foi definido que a preparação da amostra para difração de raios X deverá conter a etapa de decapagem para maior acurácia na quantificação da austenita retida. Todas as amostras analisadas sofreram a etapa de decapagem na preparação e, apenas os resultados dessa forma serão apresentados no item seguinte.

5.4 Caracterização microestrutural e propriedades mecânicas

As caracterizações microestrutural (por microscopia e difração de raios X) e das propriedades mecânicas estão divididas em três tópicos para facilitar o entendimento:

- Efeito da temperatura de revenimento;
- Efeito do tempo de encharque;
- Efeito do duplo revenimento.

Nos resultados de tração, destaca-se que apenas o limite de escoamento será discutido por ser aquele que apresenta maior variação, sendo então uma variável chave no controle do processo industrial ⁽²⁴⁾. Os resultados do alongamento e da resistência à tração estão disponibilizados no Anexo II.

As características microestruturais comuns a todos os itens serão apresentadas a seguir.

Foi observada segregação interdendrítica em diversas amostras, conforme exemplificado na Figura 5.3. Realizando uma análise da região segregada, via mapeamento pontual de raios X por EDS, Figura 5.4, verifica-se que se trata de segregação de Si, Mn e Mo. A Figura 5.3 permite observar ainda que a fração de austenita retida varia ao longo da microestrutura, tendendo a ser maior na região segregada. Esses resultados estão condizentes com resultados da literatura ⁽⁴⁵⁾.

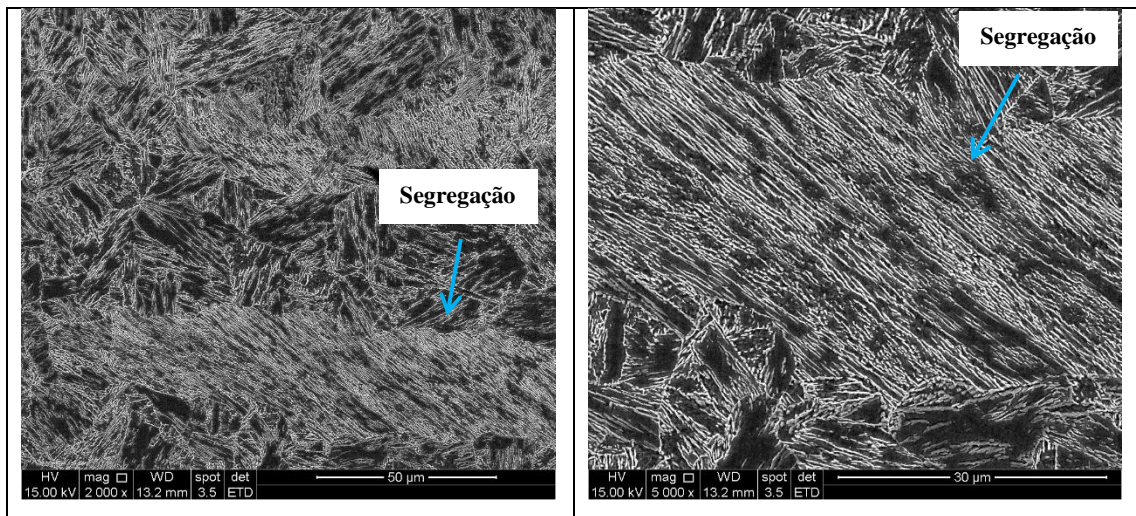


Figura 5.3 – Exemplo de segregação observada. Amostra 650°C - 15 min + 615°C - 15 min. Ataque reativo Vilella.

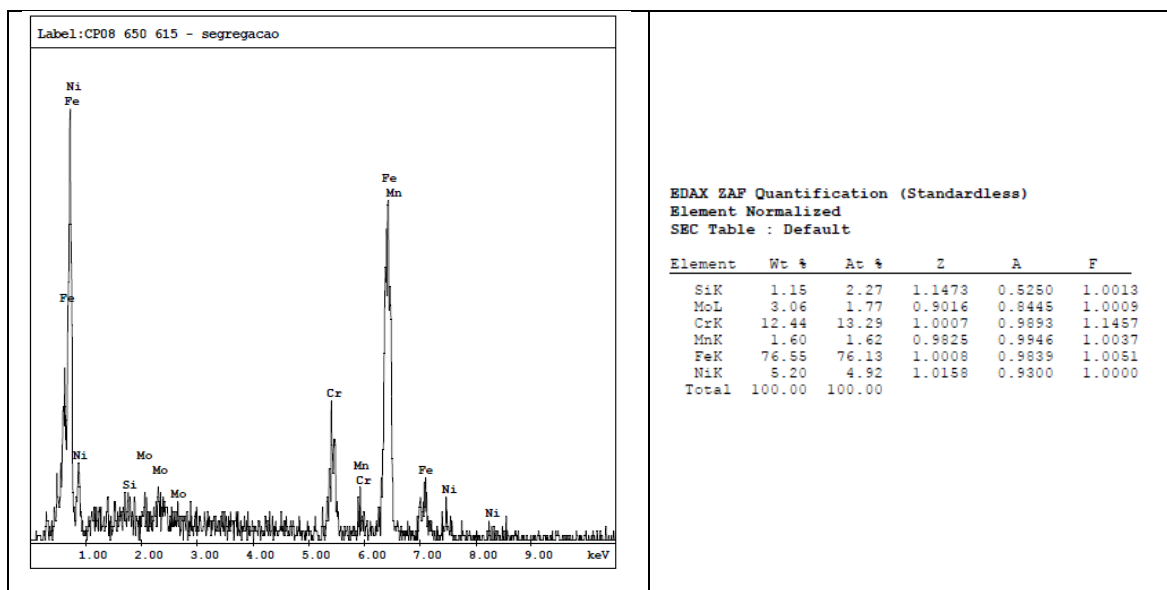


Figura 5.4 – Resultado da análise pontual via EDS na região segregada.

Embora relatado por Carrouge *et al.* ⁽¹⁹⁾, em nenhuma das condições foi observada ferrita delta na microestrutura do aço em estudo. Também não foi observada a precipitação de Fe₂Mo, fase de Laves, responsável por uma queda drástica nos valores de propriedades mecânicas ⁽²³⁾.

Foram observadas partículas com morfologia característica de Ti(C,N) em todas as amostras deste trabalho, conforme ilustrado na Figura 5.5. Foi realizado o mapeamento pontual de raios X por EDS para confirmação, conforme apresentado na Figura 5.6.

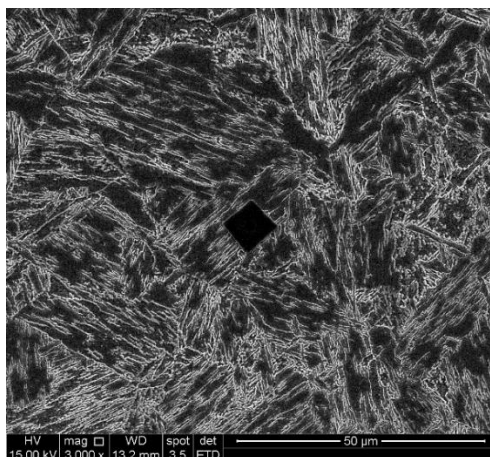


Figura 5.5 – Exemplo de precipitado de TiN ou Ti(C,N) encontrado nas amostras.
Amostra 650°C 15 min + 615°C 15 min.

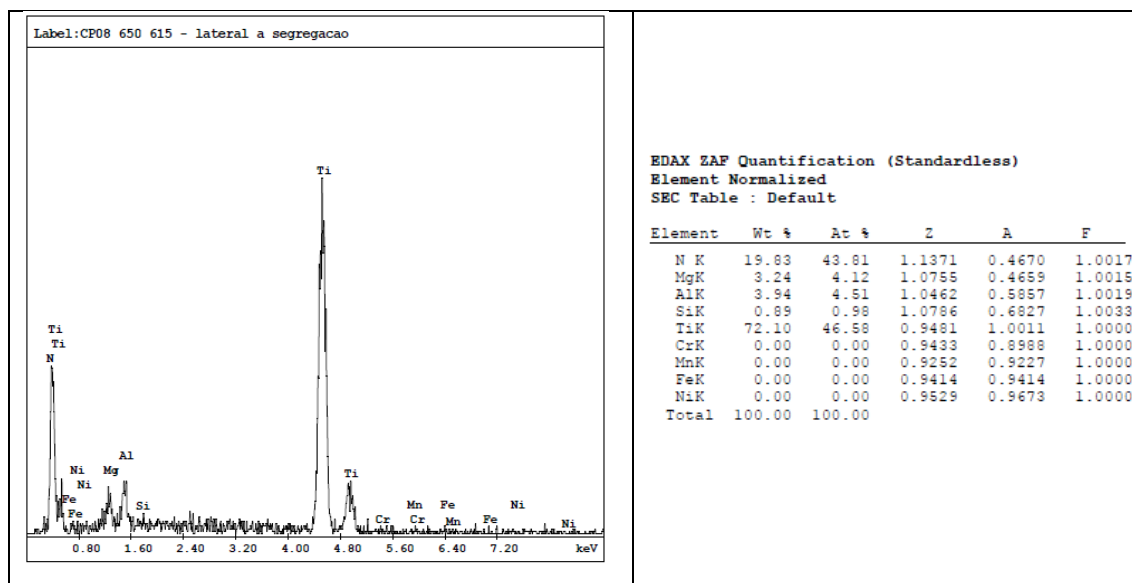


Figura 5.6 – Resultado da análise pontual via EDS no precipitado.

5.4.1 Efeito da temperatura de revenimento

As Figuras 5.7 a 5.9 apresentam os resultados de análises microestruturais realizadas via microscópio eletrônico de varredura em três diferentes magnificações para as condições: (a) estado temperado “Q”, (b) revenimento a 615°C 15 min, (c) revenimento a 650°C 15 min, (d) revenimento a 700°C 15 min.

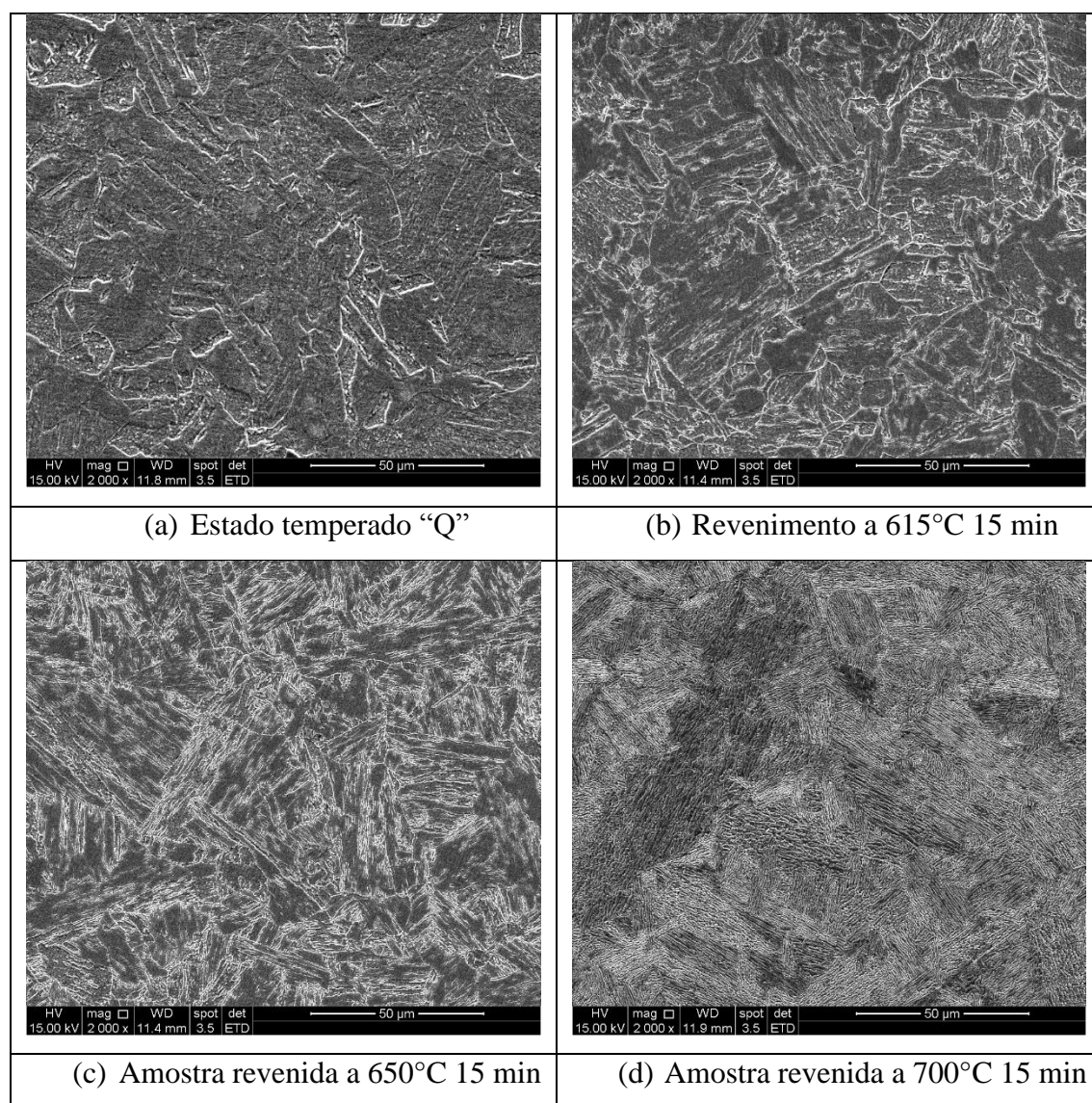


Figura 5.7 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura para as diferentes condições estudadas: (a) estado temperado “Q”, (b) revenimento a 615°C 15 min, (c) revenimento a 650°C 15 min, (d) revenimento a 700°C 15 min. Ataque com reativo Vilella.

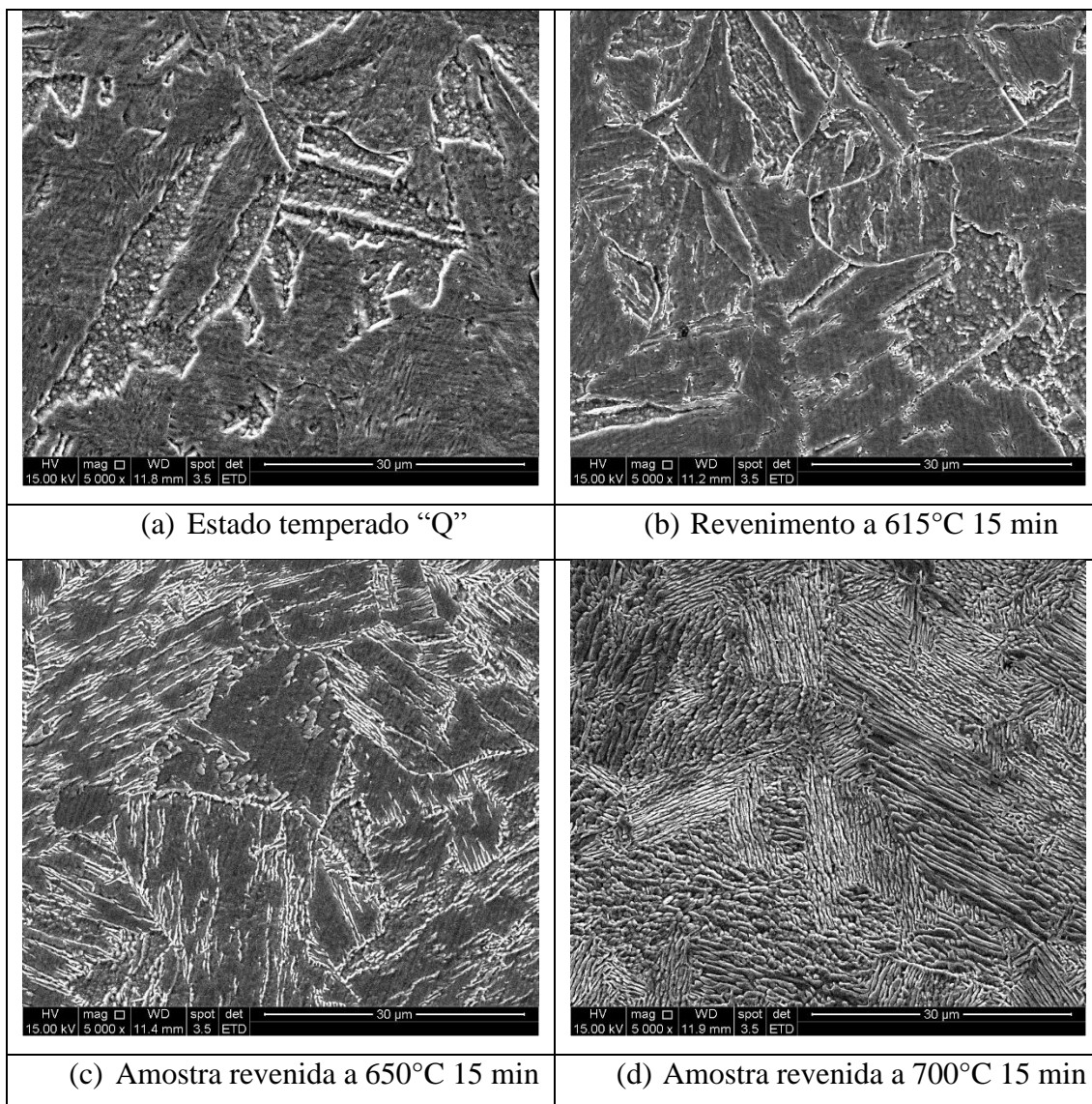


Figura 5.8 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura para as diferentes condições estudadas: (a) estado temperado "Q", (b) revenimento a 615°C 15 min, (c) revenimento a 650°C 15 min, (d) revenimento a 700°C 15 min. Ataque com reativo Vilella.

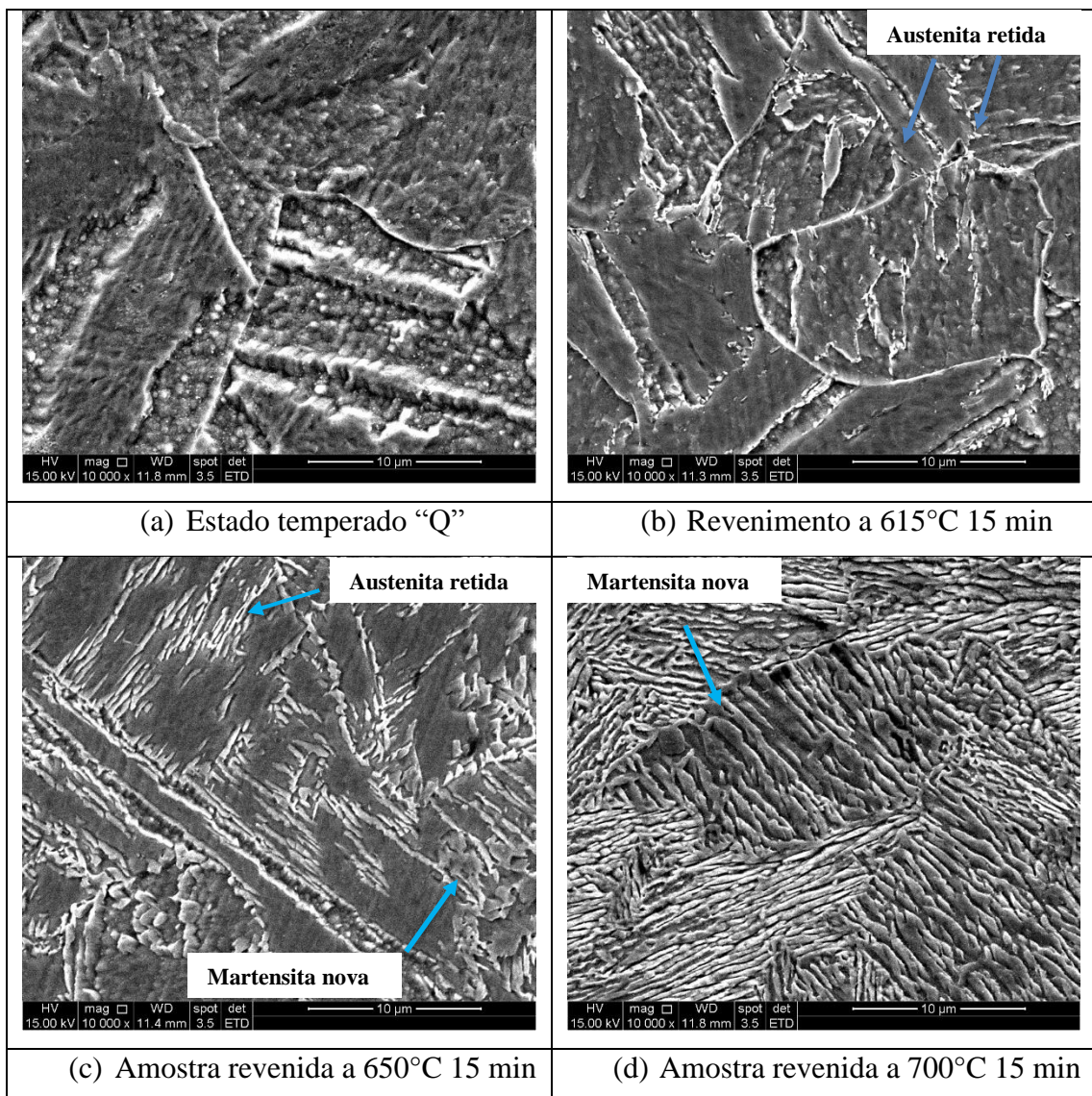


Figura 5.9 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura para as diferentes condições estudadas: (a) estado temperado "Q", (b) revenimento a 615°C 15 min, (c) revenimento a 650°C 15 min, (d) revenimento a 700°C 15 min. Ataque com reativo Vilella.

Os resultados da difração de raios X estão apresentados na Figura 5.10 e a fração da austenita retida na Tabela 5.3.

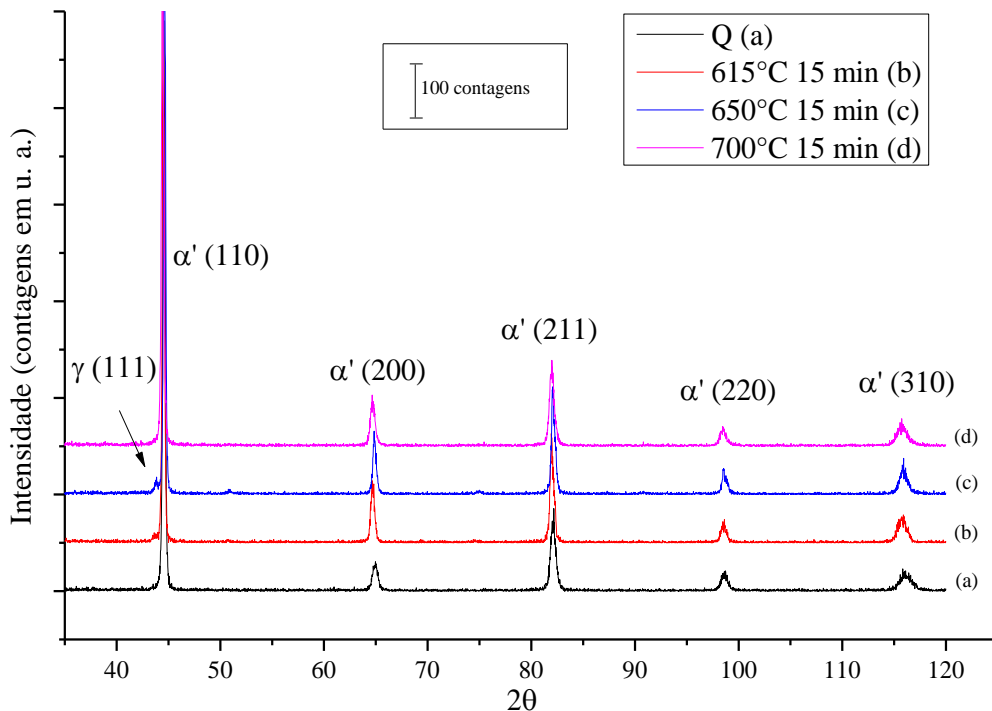


Figura 5.10 – Espectros da difração de raios X de acordo com a condição de tratamento: estado temperado “Q”, revenimento a 615°C 15 min, revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 700°C 15 min.

Tabela 5.3 – Fração volumétrica de austenita retida para as condições de tratamento: estado temperado “Q”, revenimento a 615°C 15 min, revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 700°C 15 min.

Amostra	% Austenita retida
Q	0
615°C 15 min	0,5
650°C 15 min	1,6
700°C 15 min	0

A microestrutura no estado temperado, Figura 5.7(a) a Figura 5.9(a), constitui-se de pacotes de martensita na forma de ripas formados a partir do contorno do grão austenítico prévio, sendo cada pacote formado por diversos blocos de martensita

paralelos. Não foi detectado austenita retida, pelo menos em quantidade suficiente para ser detectada pelo método de difração de raios X, conforme resultado na Tabela 5.3.

Considerando o efeito da temperatura de revenimento na microestrutura, observa-se que as amostras 615°C e 650°C, Figura 5.7 (b-c) a Figura 5.9 (b-c), constituem-se de martensita com finos carbonetos, que caracterizam a ocorrência do revenimento, e austenita retida caracterizada por regiões claras identificadas na Figura 5.9 (b-c). À medida que a temperatura de revenimento aumenta, observa-se que a austenita retida, presente inicialmente na forma de ilhas isoladas de coloração clara na amostra revenida a 615°C, Figura 5.9 (b), adquire morfologia mais lamelar também de coloração clara para 650°C, Figura 5.9 (c). As microestruturas das condições 615°C e 650°C ilustram ainda que a formação da austenita acontece tanto no contorno de grão austenítico prévio, quanto nas ripas da martensita ^(16,25,36, 40,21).

Em algumas regiões da amostra revenida a 650°C observam-se lamelas maiores e de coloração acinzentada, conforme identificado na Figura 5.9 (c). Essas lamelas estão bastante pronunciadas na amostra revenida a 700°C, Figura 5.9 (d), elas são evidência do processo de formação da austenita no revenimento e da transformação dessa austenita formada em (nova) martensita após o resfriamento do revenimento.

Na amostra revenida a 700°C, a austenita retida não fica evidente, apenas diversas lamelas acinzentadas estão presentes, caracterizando acentuado processo de formação da austenita nessa temperatura. Os resultados de difração de raios X, Tabela 5.3, indicam ainda que nessa condição, apesar do acentuado processo de formação da austenita observado na microestrutura, não foi identificada retenção de austenita em quantidade suficiente para ser detectada por esse método. Isso significa que a austenita que se formou durante o revenimento foi transformada em martensita após o resfriamento. Dessa forma, a microestrutura nessa condição constitui-se de martensita revenida e não revenida (martensita nova).

A formação da austenita no revenimento foi modelada utilizando o parâmetro P de Larson Miller, conforme apresentado no item 0.1 deste trabalho. Para as condições de

revenimento em estudo, os valores de P foram calculados e estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Parâmetros P de Larson-Miller para as condições: revenimento a 615°C 15 min, revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 700°C 15 min.

Condição de revenimento	Parâmetro P
615°C 15 min	17,2
650°C 15 min	17,9
700°C 15 min	18,9

Os resultados dos parâmetros P de Larson-Miller, Tabela 5.4, associados com o resultado da fração de austenita retida, Tabela 5.3, indicam que há uma coerência do aço deste trabalho com o aço apresentado na literatura ⁽³⁾. Entretanto, considerando-se os valores de austenita retida obtidos neste trabalho, associado com o valor central de P, que corresponde ao pico de austenita retida, pode-se inferir que a fração máxima de austenita retida no aço em estudo (1,6%) é bem menor do que o aço representado na literatura ⁽³⁾ (30%), o que sugere que a temperatura de revenimento correspondente ao pico máximo de austenita retida seja maior do que 650°C para o aço em estudo.

Além disso, para o aço apresentado neste trabalho, a faixa entre o início da formação da austenita e a formação completa da austenita é mais estreita, ou seja, entre P = 17,2 e 18,9, enquanto na referência ⁽³⁾, a faixa varia entre 16 e 19,5.

A transformação da α' -martensita para austenita pode ocorrer por dois mecanismos: difusão ou cisalhamento. No estudo realizado por Sicupira *et al.* ⁽³⁶⁾, para um aço similar ao deste trabalho, observou-se através de análises de microtextura que a transformação de α' -martensita em austenita durante o revenimento parece ocorrer pelo mecanismo de cisalhamento ⁽³⁶⁾. Contudo, o estudo recente de Jiang *et al.* ⁽¹⁶⁾ para os aços inoxidáveis supermartensíticos com 15% de Cr, sugere que o mecanismo seja controlado por difusão através de cálculo da energia livre. Conforme sugerido por Bilmes *et al.* ⁽⁴¹⁾, o mecanismo deve ser composto principalmente por difusão, mas também poderia ocorrer por cisalhamento em menor proporção.

Como a formação da austenita é difusional, a austenita formada durante revenimento é enriquecida em elementos como níquel, carbono e nitrogênio. Esse enriquecimento reduz drasticamente a temperatura de início da formação da nova martensita M_1 (equação 3.1), e, conseqüentemente, a austenita pode permanecer estável nessas regiões mesmo após o resfriamento do revenimento como austenita retida^(3, 16).

O enriquecimento em Ni da austenita formada no revenimento é confirmado em diversos trabalhos^(17, 24, 32, 41).

De acordo com Sicupira *et al.*⁽³⁶⁾, o aumento na quantidade de austenita formada a temperaturas superiores a 600°C proporciona uma diminuição na concentração global de elementos estabilizadores de austenita, como Ni. Por essa razão, menos austenita é estabilizada à temperatura ambiente à medida que a temperatura de revenimento aumenta para 700°C, por exemplo, e a transformação de austenita em martensita durante o resfriamento do revenimento é favorecida.

Bilmes *et al.*⁽⁴¹⁾ observaram que, além do enriquecimento de Ni nas partículas de austenita, a presença de alta densidade de deslocamentos dentro das partículas de austenita sugere que a estabilidade dessas partículas pode possuir origens subestruturais e químicas.

Jiang *et al.*⁽¹⁶⁾ notaram que no caso da austenita retida proveniente do processo de têmpera, o teor de Ni é semelhante ao da matriz, diferentemente da austenita retida vinda do revenimento, onde ocorre o enriquecimento de Ni. Além disso, o formato da austenita retida proveniente do processo de têmpera é frequentemente acicular nas extremidades, no entanto, na austenita retida do revenimento essa se apresenta na forma de blocos ou lamelas.

Jiang *et al.*⁽¹⁶⁾ ressaltaram ainda que após revenimento, a concentração de Cr na matriz chega a atingir até cerca de 20%, enquanto Ni é apenas cerca de 3%. A situação oposta

é encontrada dentro da austenita retida proveniente do revenimento, a concentração de Cr é de cerca de 15%, enquanto a concentração de Ni é de cerca de 12%.

Os resultados de microdureza encontram-se na Figura 5.11. Pode-se observar que a amostra no estado temperado possui o maior valor de microdureza conforme esperado, por se tratar de uma microestrutura constituída apenas de martensita não revenida.

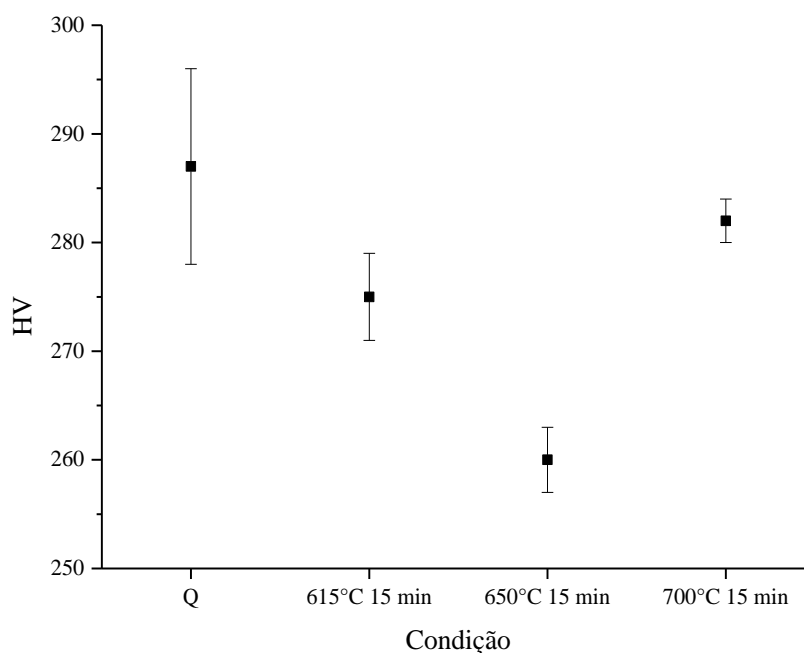


Figura 5.11 – Resultados de microdureza para as condições de tratamento: estado temperado “Q”, revenimento a 615°C 15 min, revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 700°C 15 min.

Com o aumento da temperatura de revenimento, na faixa entre 615°C e 650°C, os valores de microdureza reduzem cada vez mais, atingindo o mínimo de microdureza a 650°C. Isso se deve principalmente ao revenimento mais acentuado da martensita nessa temperatura (permitindo alívio das tensões internas, redução da densidade de deslocamentos cada vez maior ⁽¹⁰⁾ e formação de precipitados) e também ao aumento da fração de austenita retida, em menor proporção, devido aos baixos teores encontrados. A 700°C, o valor de microdureza volta a subir, como consequência da alta formação, porém baixa retenção da austenita, ou seja, ocorrência de maior quantidade de

martensita não revenida. Apesar desse aumento de microdureza no revenimento em temperatura mais alta, 700°C, obtendo-se valores próximos ao estado temperado, as observações microestruturais, especialmente na Figura 5.9 (d), mostram apenas a transformação parcial da austenita no revenimento nessa temperatura.

Zou *et al.* ⁽¹⁰⁾ avaliaram o efeito da temperatura de revenimento nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável supermartensítico revenido na faixa de 520 a 700°C, porém não foram avaliadas as propriedades no estado temperado. Os resultados de microdureza com o aumento da temperatura de revenimento estão coerentes com os obtidos nesse trabalho assim como para o estudo de Tavares *et al.* ⁽⁷⁾ para aços inoxidáveis supermartensíticos com composição semelhante ao aço deste trabalho em que foram estudadas temperatura de revenimento de até 650°C.

Os resultados de limite de escoamento estão apresentados na Figura 5.12. O valor do limite de escoamento da amostra temperada é bastante semelhante à amostra revenida em menor temperatura, 615°C. A 650°C obtém-se o menor valor de limite de escoamento, em consequência primeiramente do maior grau de revenimento da martensita, mas também da condição com maior fração de austenita retida. A 700°C os valores de limite de escoamento voltam a subir, em consequência da grande quantidade de martensita não revenida, porém não atingem os altos valores obtidos no estado temperado e revenimento a 615°C. Esses resultados de limite de escoamento obtidos estão coerentes com o trabalho de Tavares *et al.* ⁽⁷⁾.

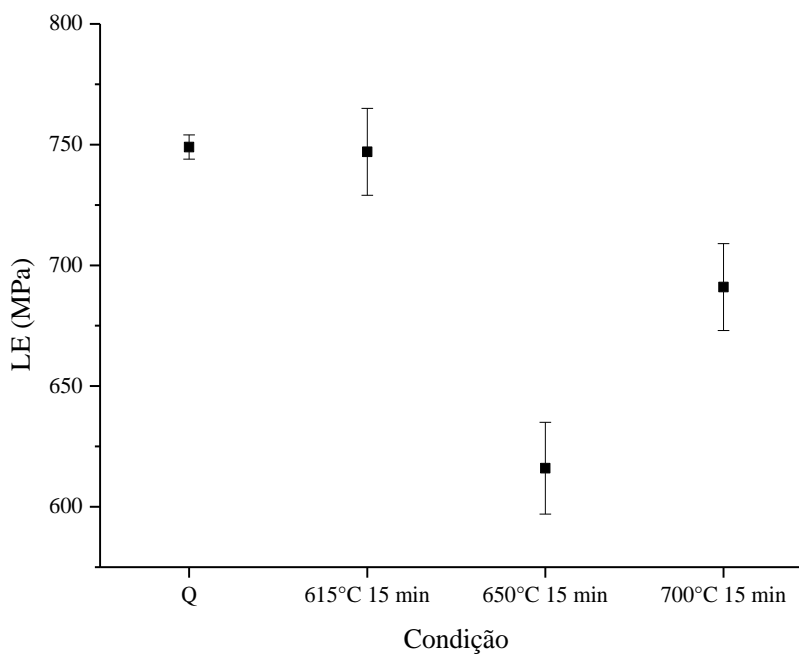


Figura 5.12 – Resultados do limite de escoamento para as condições de tratamento: estado temperado “Q”, revenimento a 615°C 15 min, revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 700°C 15 min.

5.4.2 Efeito do tempo de encharque

As Figuras 5.13 a 5.15 apresentam os resultados das análises microestruturais realizadas via microscópio eletrônico de varredura em três diferentes magnificações para as condições estudadas: (a) revenimento a 650°C 15 min, (b) revenimento a 650°C 2 h, (c) revenimento a 650°C 24 h.

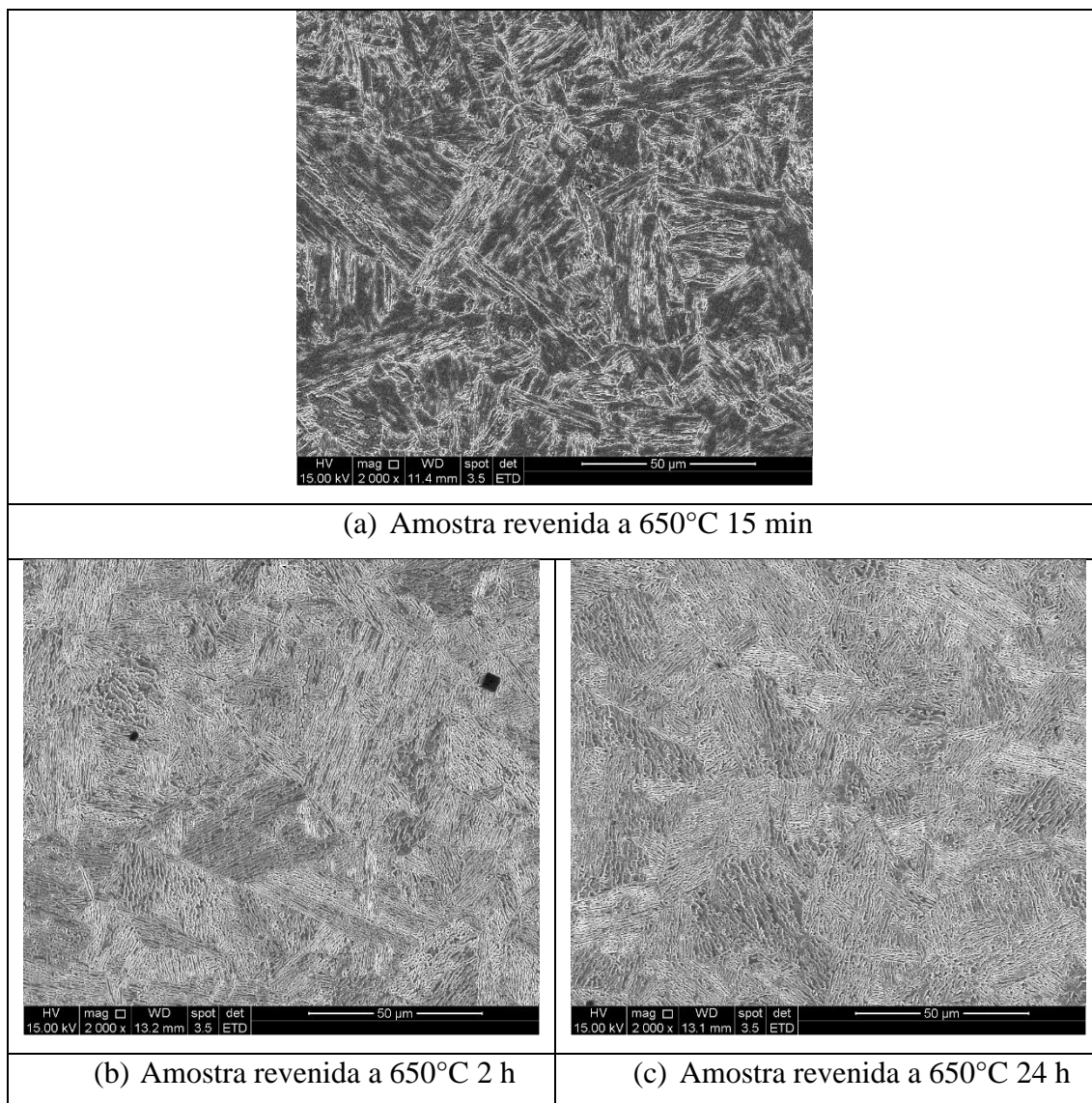


Figura 5.13 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura para as diferentes condições estudadas: revenimento a 650°C 15 min (a), revenimento a 650°C 2 h (b), revenimento a 650°C 24 h (c). Ataque com reativo Vilella.

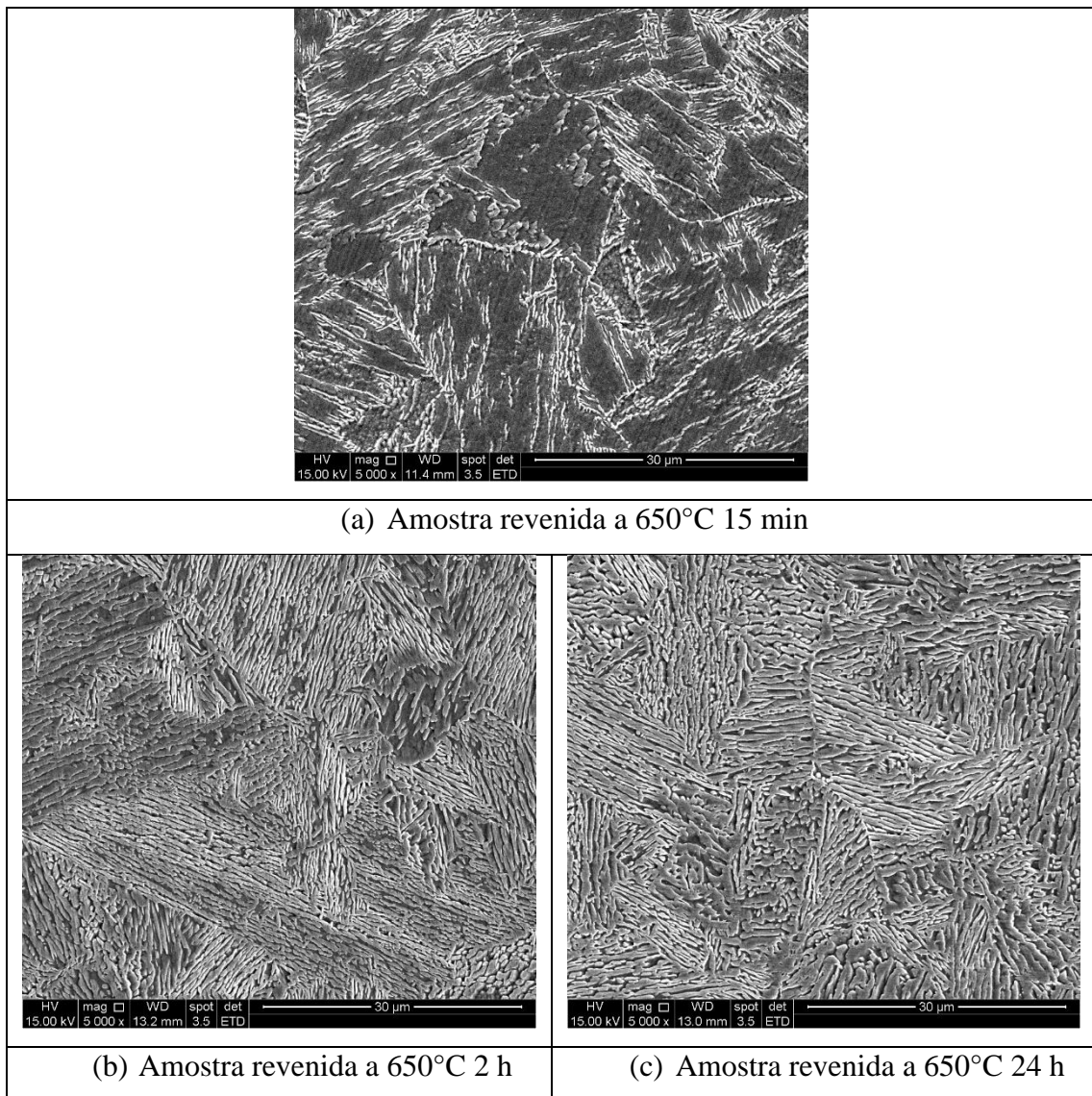


Figura 5.14 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura para as diferentes condições estudadas: revenimento a 650°C 15 min (a), revenimento a 650°C 2 h (b), revenimento a 650°C 24 h (c). Ataque com reativo Vilella.

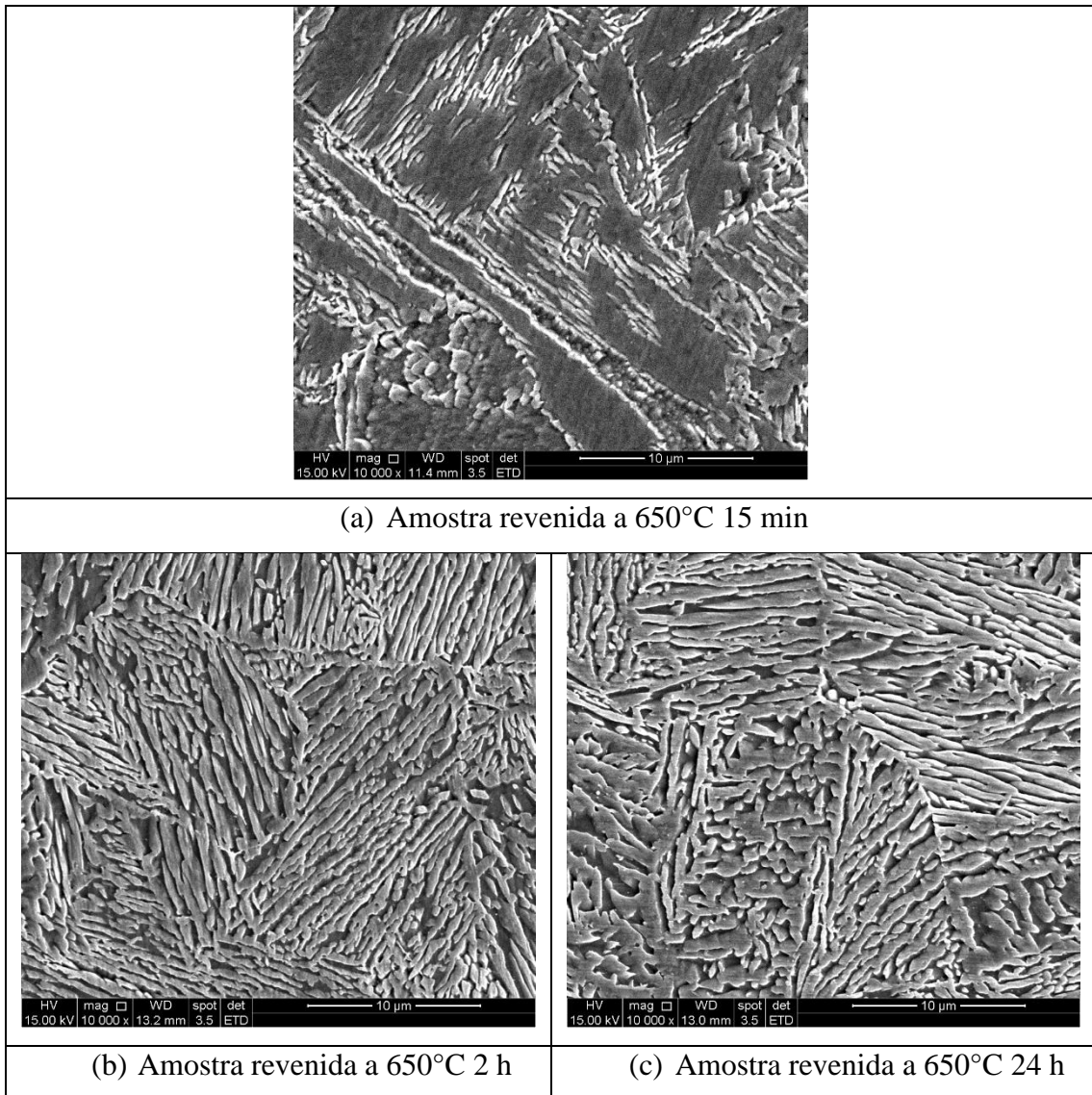


Figura 5.15 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura para as diferentes condições estudadas: revenimento a 650°C 15 min (a), revenimento a 650°C 2 h (b), revenimento a 650°C 24 h (c). Ataque com reativo Vilella.

Os resultados da difração de raios X estão apresentados na Figura 5.16 e a fração da austenita retida na Tabela 5.5.

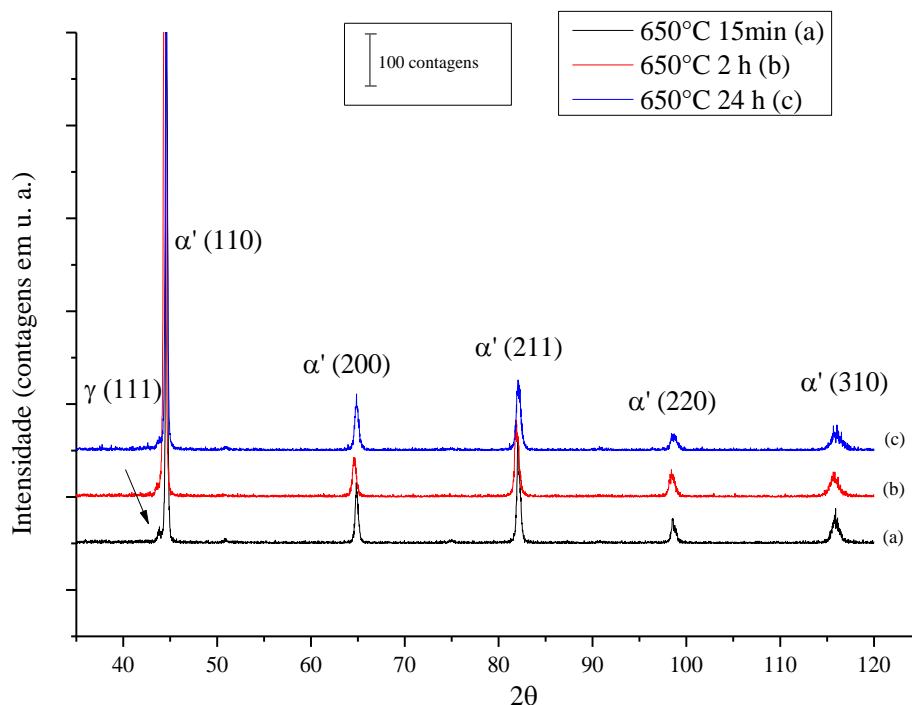


Figura 5.16 – Espectros da difração de raios X de acordo com a condição de tratamento: estado temperado “Q”, revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 650°C 2 h, revenimento a 650°C 24 h.

Tabela 5.5 – Fração volumétrica de austenita retida para as condições de tratamento térmico: revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 650°C 2 h, revenimento a 650°C 24 h.

Amostra	%Austenita retida
650°C 15 min	1,6
650°C 2 h	0,7
650°C 24 h	1,0

Para as amostras revenidas a 650°C com 15 min, 2 h e 24 h de encharque, observa-se um efeito semelhante ao aumento da temperatura de revenimento para 700°C. Observa-se aumento das lamelas cinza, que correspondem às regiões onde ocorre a formação da austenita durante o revenimento, mas a posterior transformação dessa em nova

martensita após o resfriamento. Essas lamelas vão coalescendo com o aumento do tempo de encharque e tendem para uma estrutura mais “esferoidizada”, visando à redução da energia superficial. Observam-se poucas alterações microestruturais entre a amostra revenida por 2 h e a amostra revenida por 24 h, sugerindo uma estabilização do processo de revenimento.

A pouca modificação observada em termos microestruturais via MEV e fração de austenita retida para as amostras revenidas a 650°C 2 h e 24 h contrariam os resultados obtidos por Jiang *et al.* ⁽¹⁶⁾ para o aço Cr15Ni7Mo2WCu2. Neste trabalho, o aço foi revenido a 650°C por 2, 10, 20 e 40 h e a fração de austenita aumentou de aproximadamente 30% para 2 e 10 h de encharque para 40% com 20 h de encharque e 50% com 40 h de encharque. A composição química e os valores de austenita retida deste trabalho sugerem diferença de comportamento significativa, tornando-se difícil a comparação com o aço em estudo nesses quesitos.

Os resultados do mapeamento realizado via EDS estão apresentados nas Figuras 5.17 e 5.18. Conforme pode ser observado, para a condição 650°C 24 h de encharque ocorre a partição de Mo. A segregação de Mo no contorno de grão austenítico prévio sugere a formação da fase Chi. Entretanto, uma análise mais detalhada deve ser realizada para confirmação. Para tal, sugere-se realizar o mapeamento do Cr (que também tende a aumentar na fase Chi) e no microscópio eletrônico de transmissão, conforme caracterização existente na literatura para aços inoxidáveis duplex ⁽⁴²⁾.

Além disso, é importante completar essa avaliação da partição dos elementos, deve-se realizar o mapeamento do Ni para completar a avaliação da formação da austenita.

Conforme mencionado no item 4.3, o mapeamento do Ni e do Cr foram realizados juntamente com o Mo, porém não foram válidos, pois se observou interferência da região atacada na queda de intensidade desses elementos.

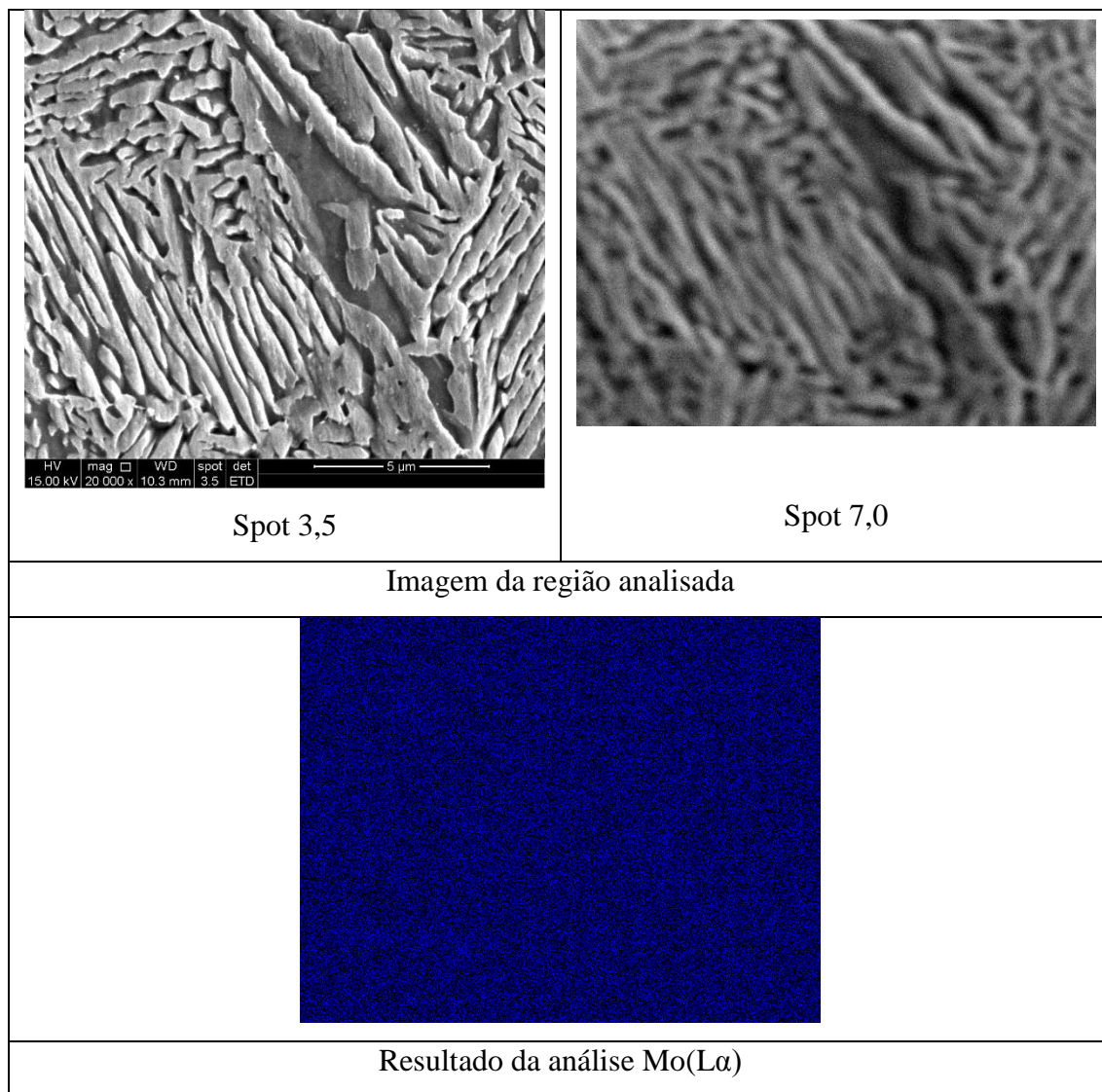


Figura 5.17 – Resultado do mapeamento de Mo para amostra 650°C 2 h.

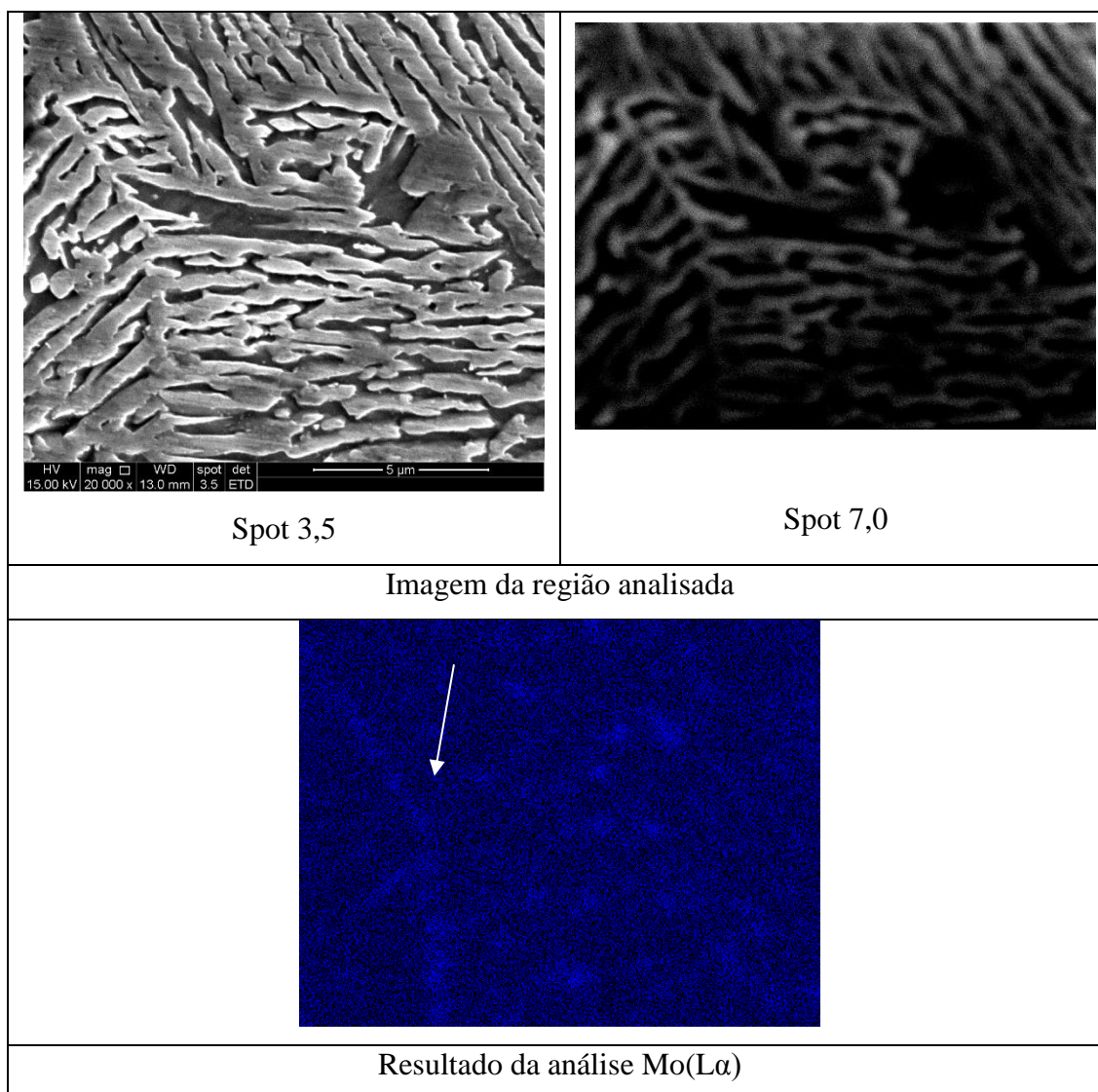


Figura 5.18 – Resultado do mapeamento de Mo para amostra 650°C 24 h.

Fedoseeva *et al.* ⁽³⁸⁾ observaram segregações de solutos de substituição como Cr, W, Mo nos contornos de grão prévio/ripas da austenita no aço 9Cr3W, resultado coerente com a segregação de Mo constatada neste trabalho.

Os parâmetros P de Larson Miller foram calculados para as condições de revenimento desse estudo, conforme apresentado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Parâmetros P de Larson-Miller para as condições: revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 650°C 2 h, revenimento a 650°C 24 h.

Condição de revenimento	Parâmetro P
650°C 15 min	17,9
650°C 2 h	18,7
650°C 24 h	19,7

Os resultados dos parâmetros P de Larson-Miller para as condições deste trabalho associados com o resultado da fração de austenita retida, Tabela 5.5, indicam que com o aumento do tempo de encharque de 15 min para 2 h, o parâmetro P aumentou de 17,9 para 18,7, respectivamente. O resultado de P para 650°C 2 h é semelhante à amostra 700°C 15 min (P = 18,9). Com o aumento do tempo de encharque de 2 h para 24 h, o parâmetro P não continua aumentando na mesma proporção da faixa 15 min – 2 h, obtendo-se então um aumento de 18,7 para 19,7 para a faixa de 2 h – 24 h. Esse resultado está coerente com as observações microestruturais para as amostras 650°C 2 h e 650°C 24 h, Figura 5.15 (b) e (c), indicando uma estabilização do revenimento.

Os resultados de microdureza encontram-se na Figura 5.19. À medida que o tempo de encharque a 650°C aumenta, os valores de microdureza tendem a aumentar devido ao aumento da formação da austenita durante revenimento e a baixa quantidade de austenita retida, de forma semelhante com o fenômeno observado com o aumento da temperatura de revenimento, ou seja, ocorre um aumento na quantidade de martensita não revenida no final do processo de revenimento.

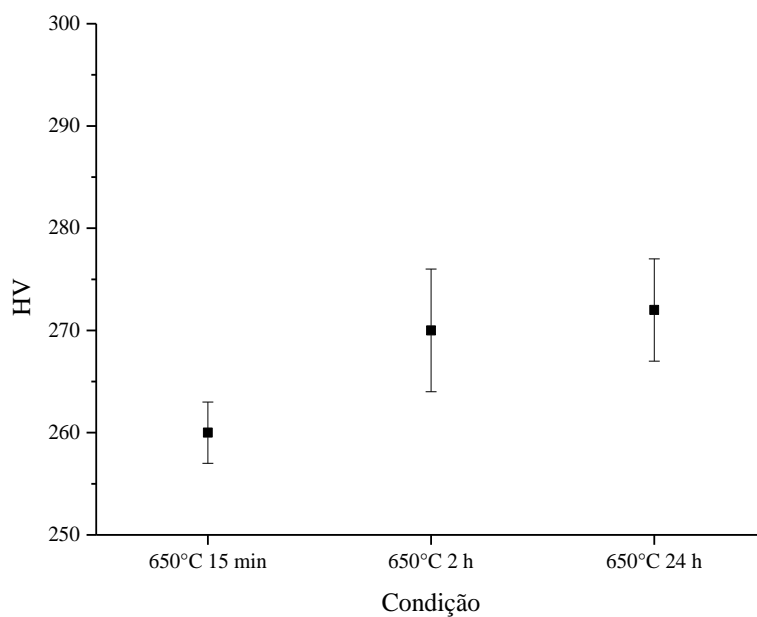


Figura 5.19 – Microdureza Vickers para as condições de tratamento: revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 650°C 2 h, revenimento a 650°C 24 h.

Os resultados de limite de escoamento estão apresentados na Figura 5.20. Observa-se que, com o aumento do tempo de encharque de 15 min até 24 h, o limite de escoamento permanece praticamente constante, resultado da pouca variação microestrutural e da fração de austenita retida observada nessa faixa de tempo de encharque.

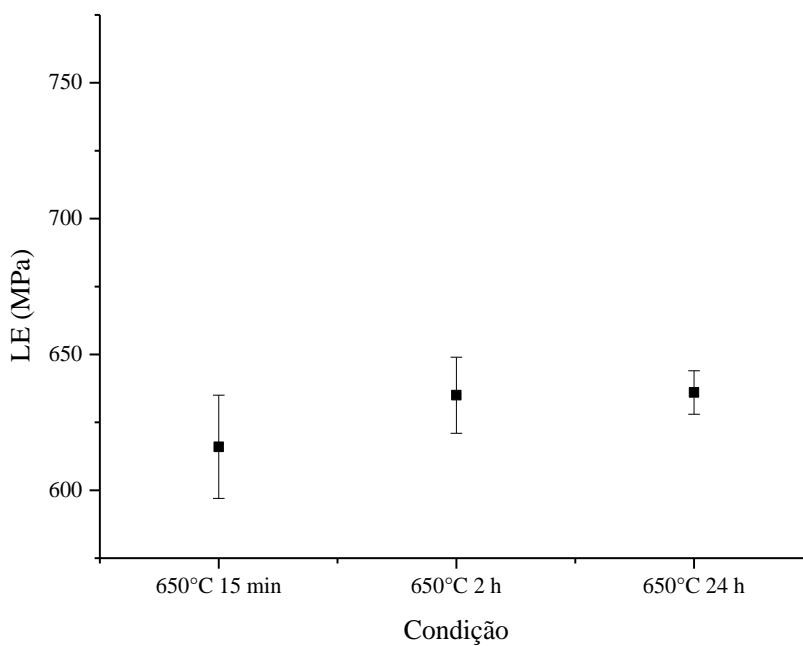


Figura 5.20 – Limite de escoamento para as condições: revenimento a 650°C 15 min, revenimento a 650°C 2 h, revenimento a 650°C 24 h.

5.4.3 Efeito do duplo revenimento

As Figuras 5.21 a 5.23 apresentam os resultados das análises microestruturais realizadas via microscópio eletrônico de varredura nas condições de revenimento simples e duplo, todas com 15 min de encharque: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min.

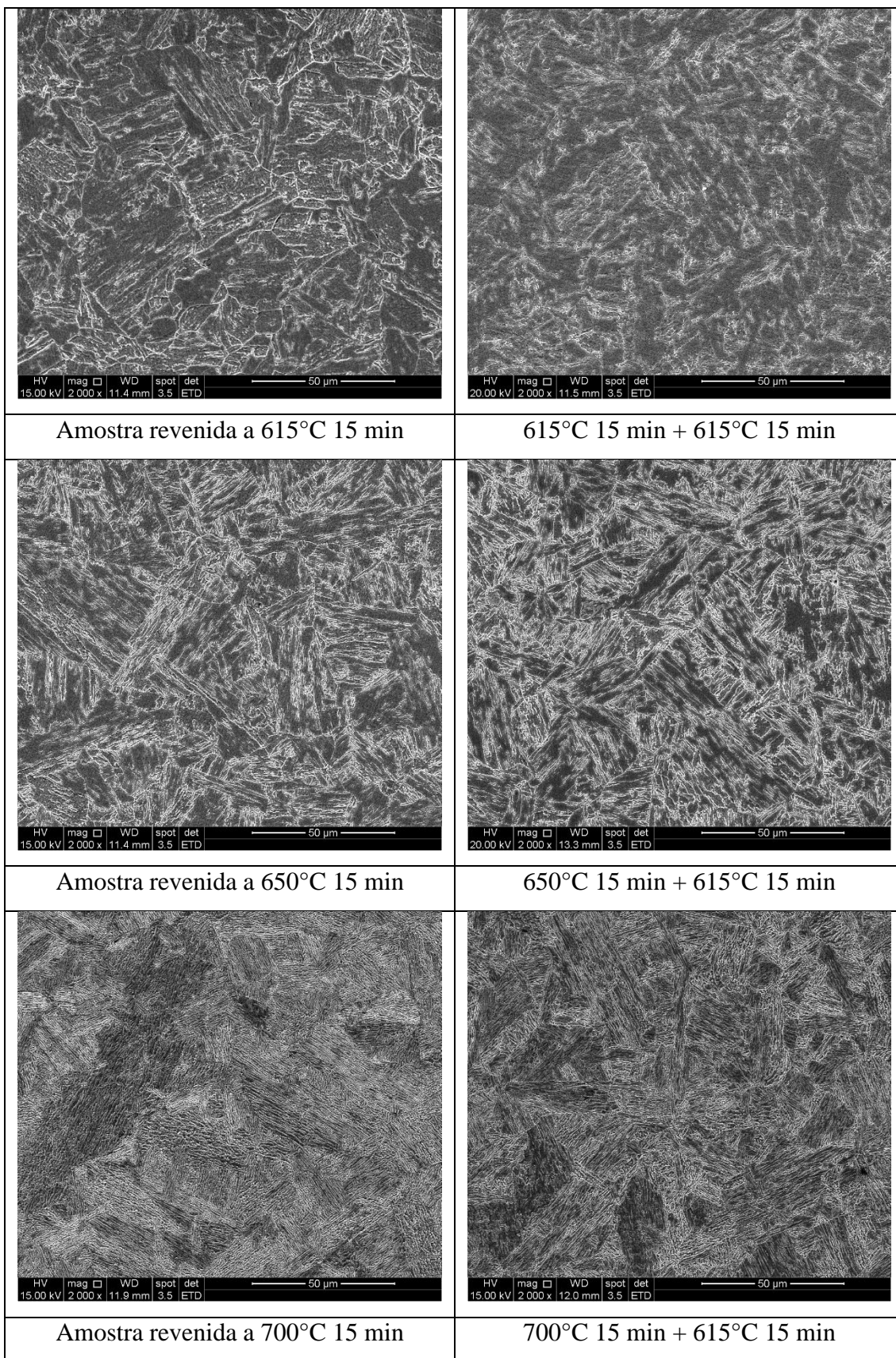
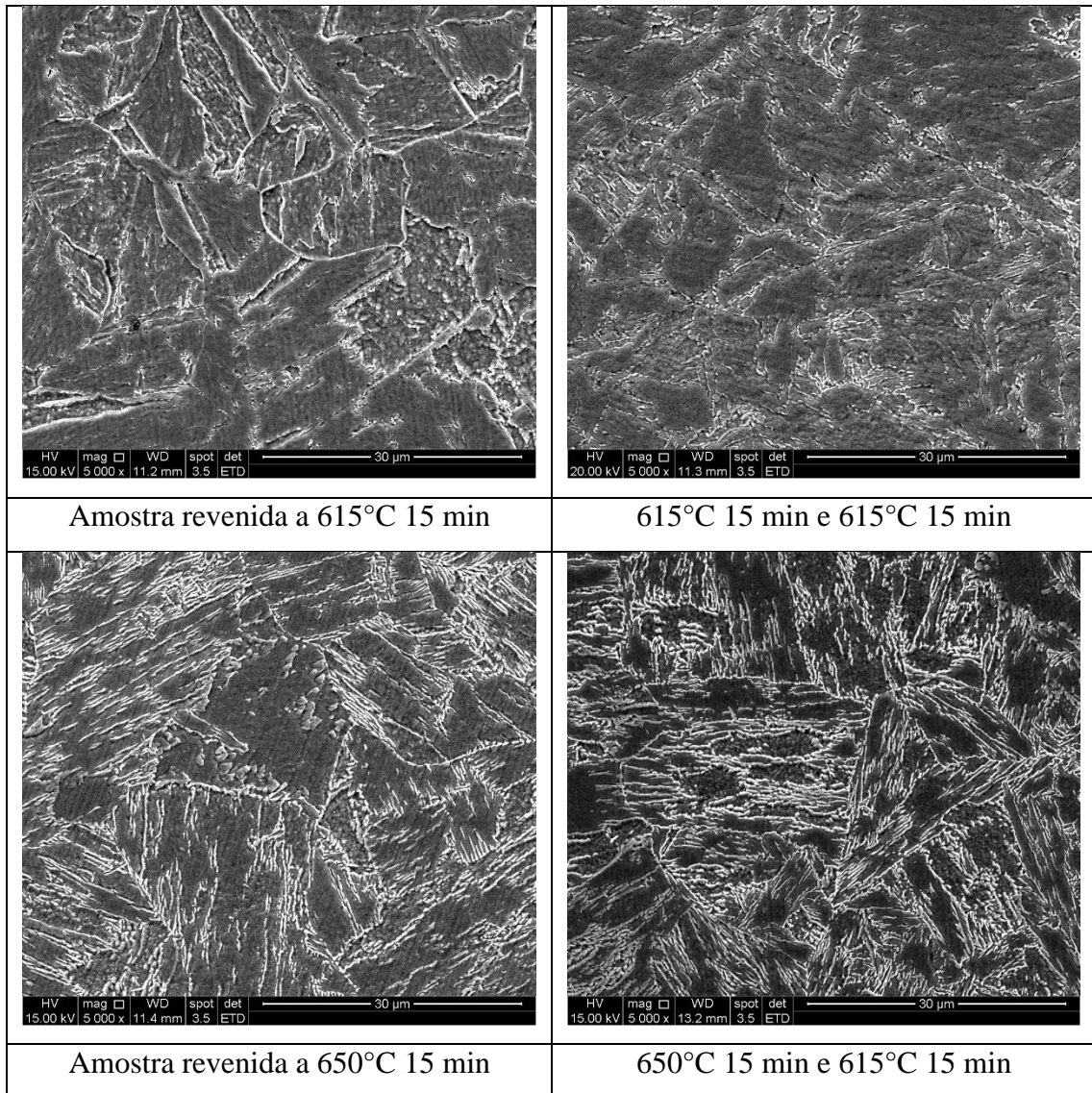


Figura 5.21 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura nas condições de revenimento simples e duplo: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min. Ataque com reativo Vilella.



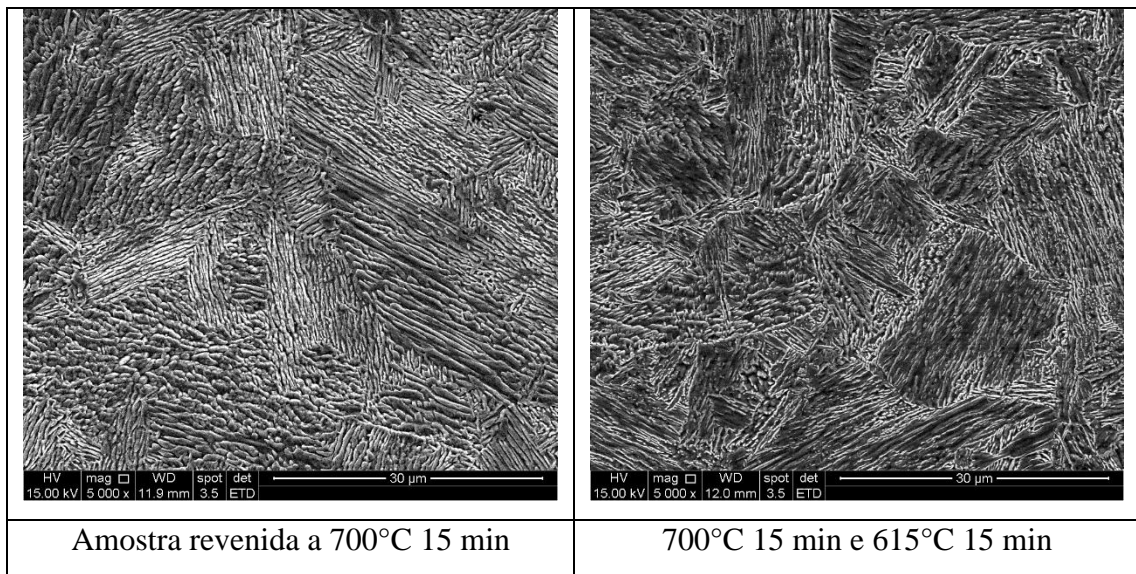
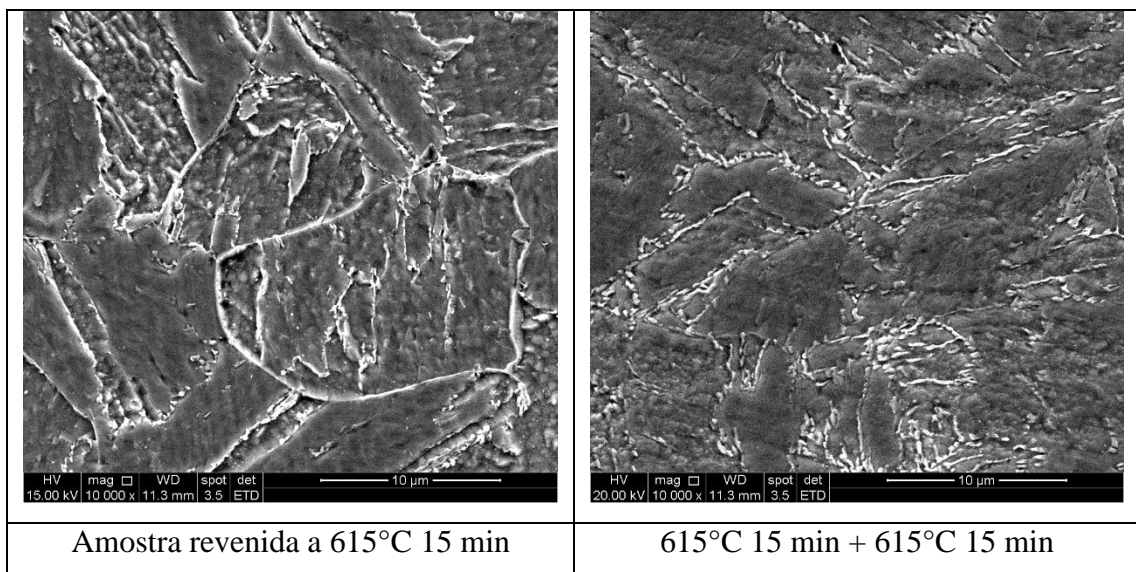


Figura 5.22 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura nas condições de revenimento simples e duplo: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min. Ataque com reativo Vilella.



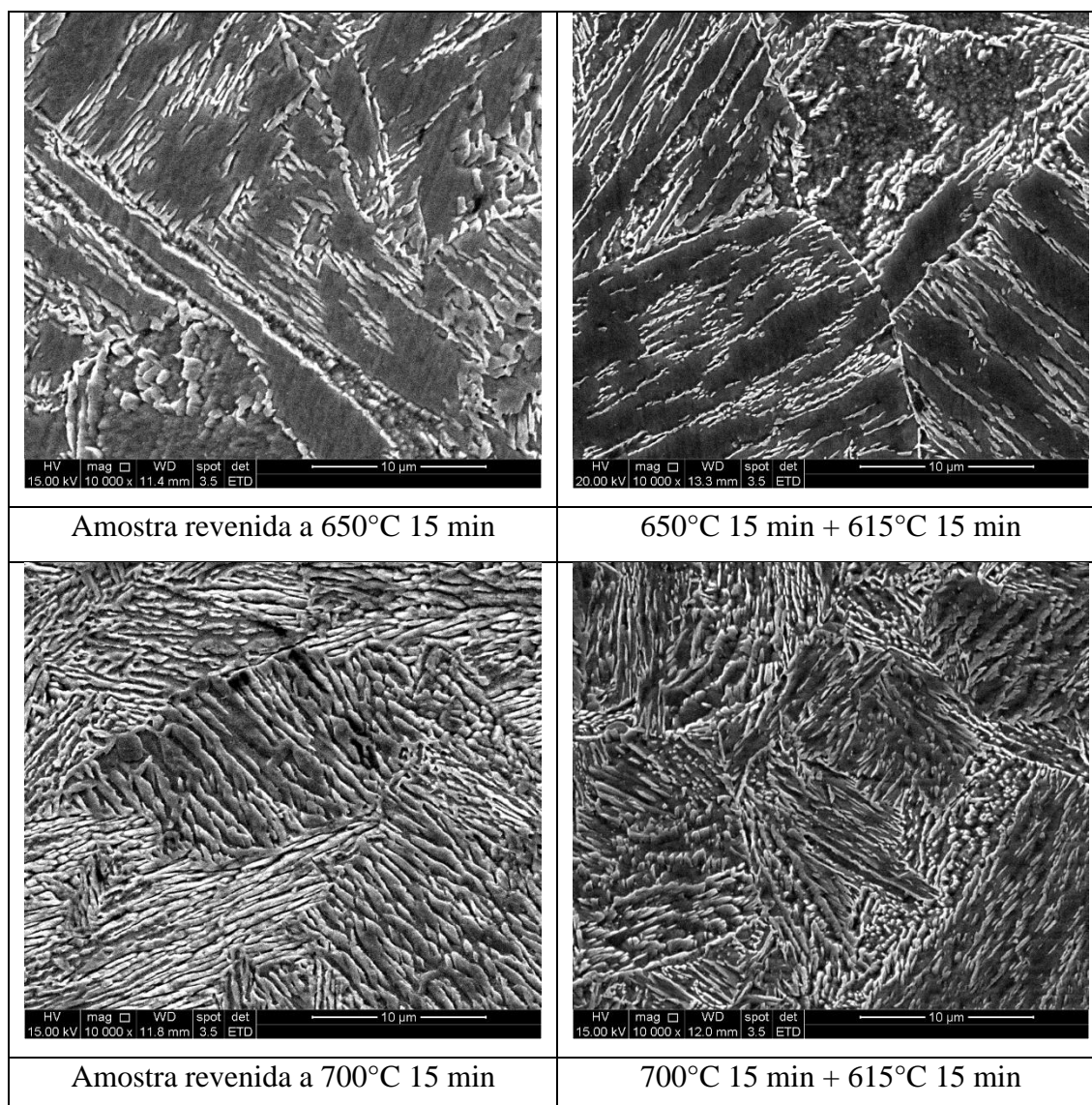


Figura 5.23 – Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de varredura nas condições de revenimento simples e duplo: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min. Ataque com reativo Vilella.

Os resultados da difração de raios X estão apresentados na Figura 5.24 e a fração da austenita retida na Tabela 5.7. Comparando as microestruturas das amostras com revenimento simples e duplo (Figura 5.21 a Figura 5.23), é possível inferir que quando o segundo revenimento é aplicado observa-se um aumento considerável da fração de austenita retida, o que é confirmado após quantificação de austenita retida, Tabela 5.7. Isso significa que com a aplicação de um segundo revenimento, ocorre uma maior estabilização da austenita.

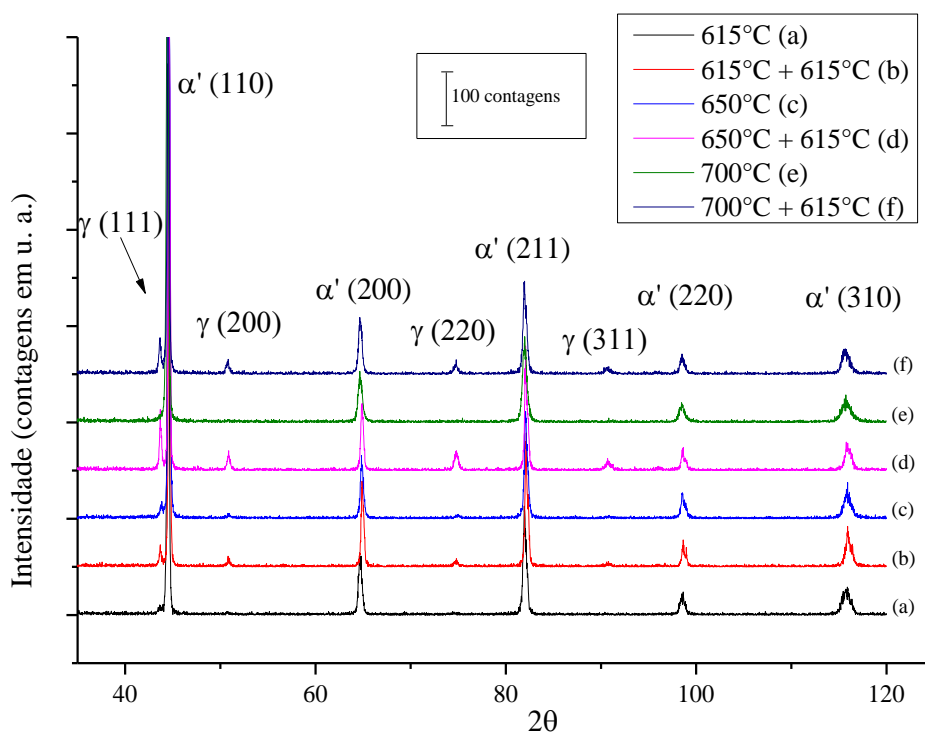


Figura 5.24 – Espectros da difração de raios X de acordo com a condição de tratamento: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min.

Tabela 5.7 – Fração volumétrica de austenita retida para as condições de tratamento: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min.

Amostra	% austenita retida
615°C 15 min	0,5
615°C 15 min + 615°C 15 min	3,0
650°C 15 min	1,6
650°C 15 min + 615°C 15 min	14,1
700°C 15 min	0
700°C 15 min + 615°C 15 min	9,7

Diversos trabalhos relatam o aumento da fração de austenita retida com aplicação do segundo revenimento nos aços inoxidáveis supermartensíticos^(7,24,31,34,35,41,47, 48).

Bilmes *et al.*⁽⁴¹⁾ sugerem que o mecanismo pelo qual a fração de austenita retida aumenta com o duplo revenimento tenha origem com a instabilidade das partículas de austenita que se formaram no primeiro revenimento. Pelo menos parte da austenita que foi produzida no primeiro revenimento não foi estável o suficiente, de modo que se transformou parcialmente em nova martensita após o revenimento. Ao realizar o segundo revenimento, novas partículas de austenita estáveis precipitam nas novas interfaces formadas (nova martensita / austenita retida / martensita revenida).

Assim, entende-se que dois fatores associados são responsáveis pela estabilização da austenita retida no segundo revenimento. O primeiro está associado ao enriquecimento de Ni nas regiões onde se formaram austenita no primeiro revenimento e o segundo ao aumento de interfaces com a transformação da austenita em martensita após o resfriamento do primeiro revenimento. Então, com a aplicação do segundo revenimento, existem regiões mais ricas em Ni e também mais interfaces, o que facilita a formação (nucleação) e a retenção da austenita formada no segundo revenimento.

Os resultados de microdureza encontram-se na Figura 5.25. Com a realização do duplo revenimento, observa-se que o aumento da fração de austenita retida apresenta baixa influência na dureza na faixa de temperatura entre 615°C e 650°C, uma vez que os resultados de dureza variaram pouco ou se mantiveram estáveis.

Entretanto a 700°C + 615°C, ocorre uma queda considerável na dureza, comparada com a condição de revenimento simples a 700°C, devido à alta quantidade de martensita formada no primeiro revenimento e revenida no segundo revenimento. Isso se deve à transformação das ripas de martensita em finos pacotes de ripas de martensita revenida, o que amacia a martensita e resulta em alívio das tensões formadas no processo de têmpera, ainda que ao ar, reduzindo-se assim a densidade de deslocamentos⁽¹⁰⁾. Além disso, ocorre também a precipitação e coalescimento de carbonetos, decorrente do revenimento.

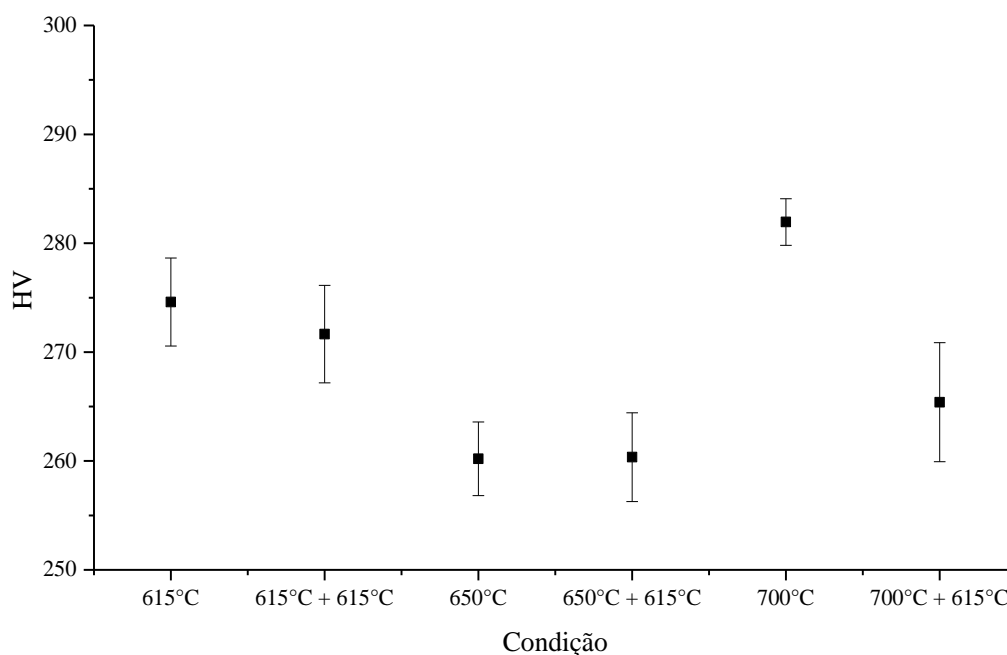


Figura 5.25 – Microdureza nas condições de revenimento simples e duplo: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min.

Os resultados de limite de escoamento (LE) estão apresentados na Figura 5.26. O efeito do duplo revenimento no LE é semelhante ao observado na microdureza. Os resultados variaram pouco ou se mantiveram estáveis com a aplicação do segundo revenimento a 615°C e 650°C. E a 700°C + 615°C, ocorre uma redução considerável no LE devido ao revenimento da martensita formada no primeiro revenimento e também pela formação da austenita retida. Bilmes *et al.* ⁽⁴¹⁾ encontraram um resultado semelhante de LE da amostra 700°C + 615°C para duplo revenimento a 670°C + 600°C em aços inoxidáveis supermartensíticos com baixo teor de Mo.

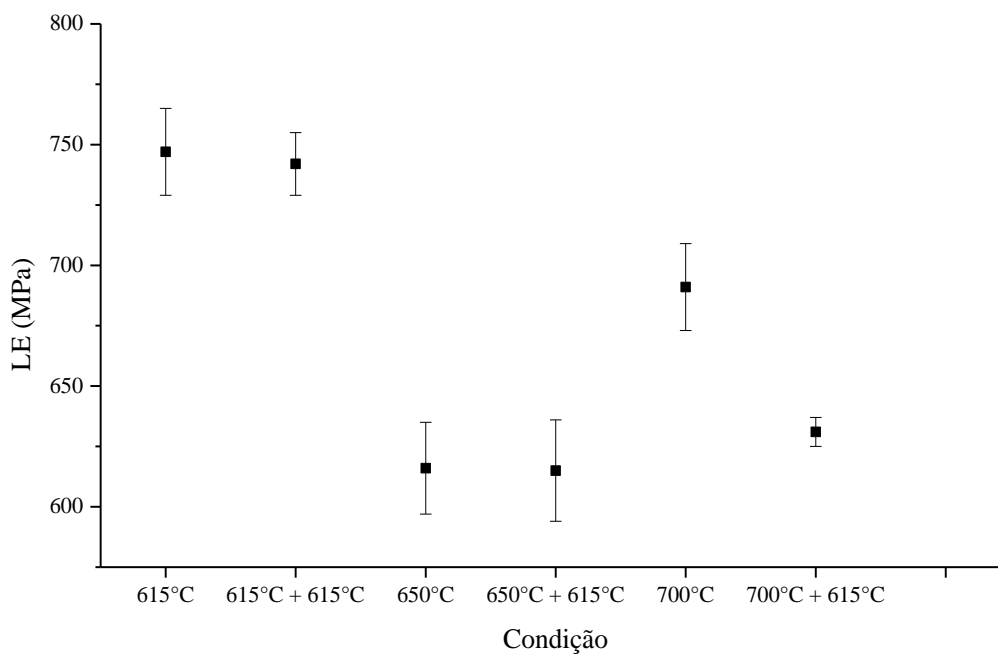
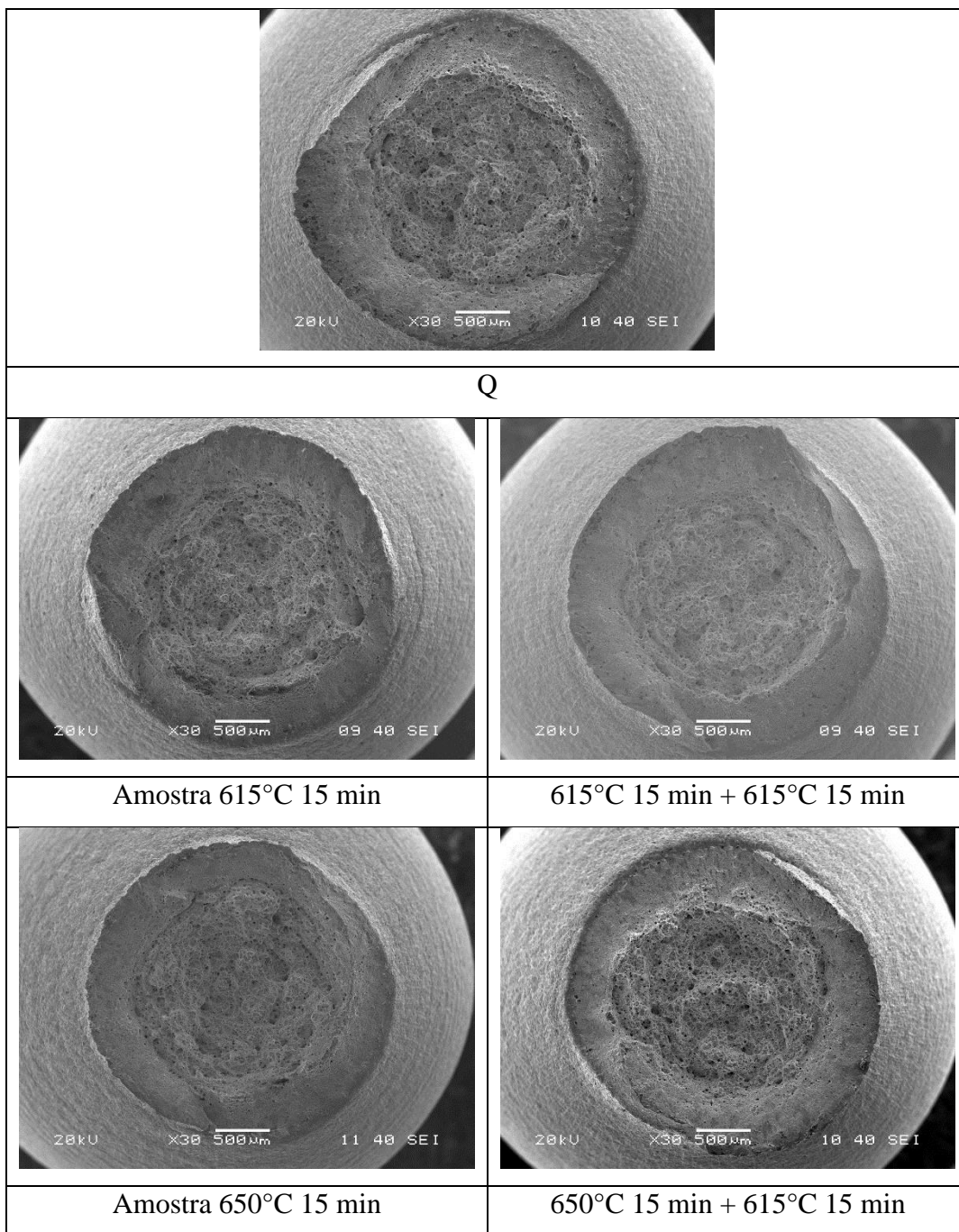


Figura 5.26 – Limite de escoamento nas condições de revenimento simples e duplo: revenimento a 615°C 15 min, 615°C 15 min + 615°C 15 min, 650°C 15 min, 650°C 15 min + 615°C 15 min, 700°C 15 min e 700°C 15 min + 615°C 15 min.

5.5 Caracterização da superfície de fratura de tração

As Figura 5.27 e Figura 5.28 apresentam a superfície de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração.



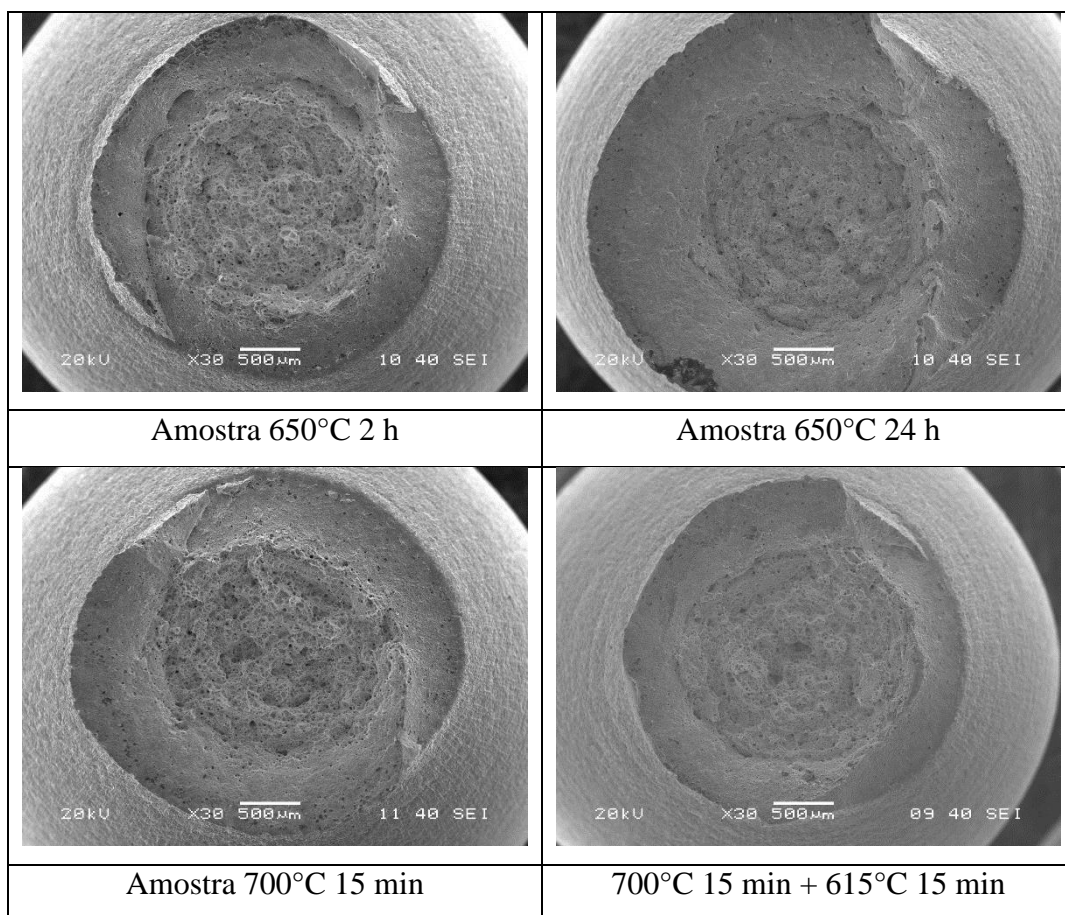
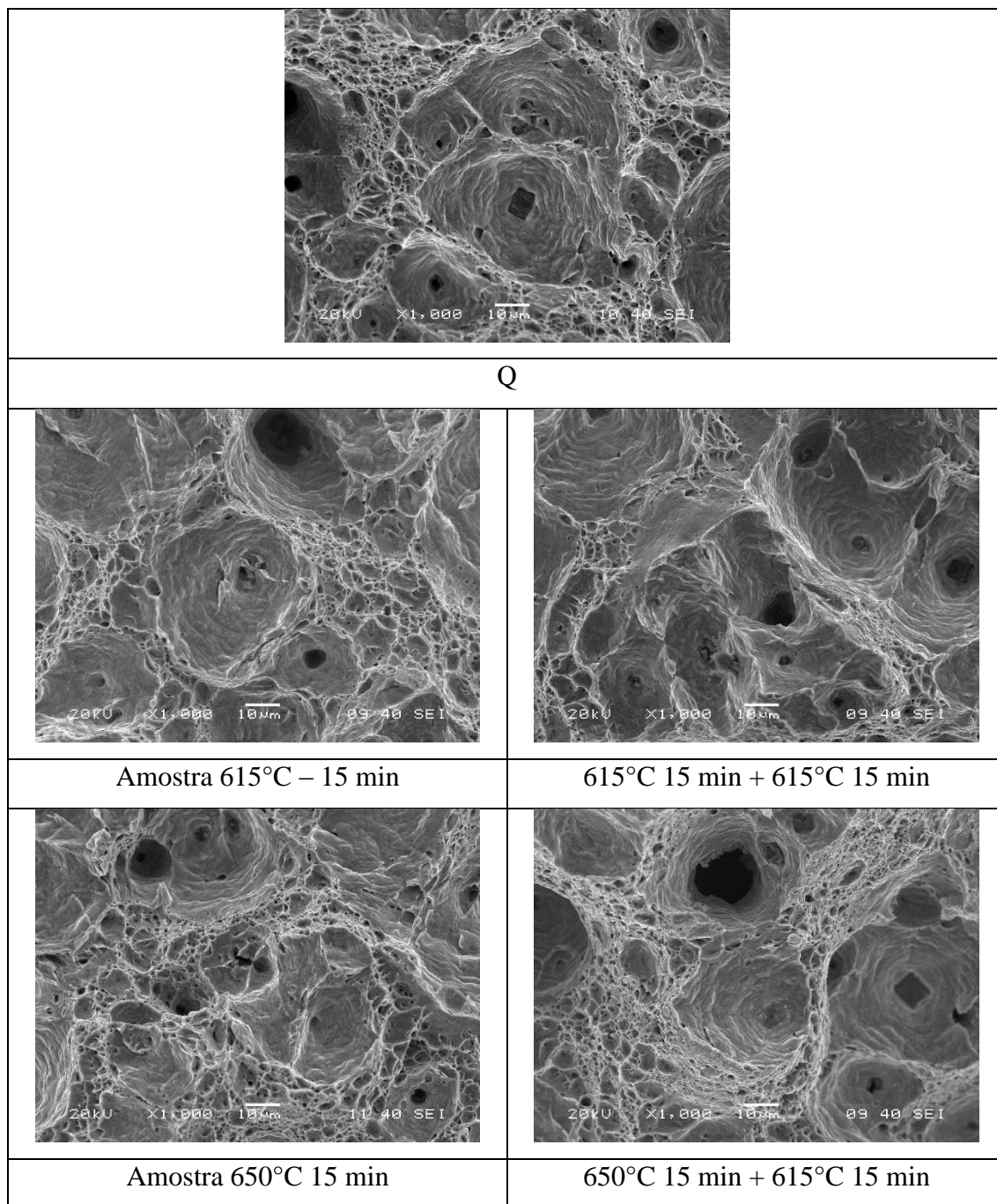


Figura 5.27 – Superfície de fratura dos corpos de prova utilizados no ensaio de tração.

Visão macrográfica.



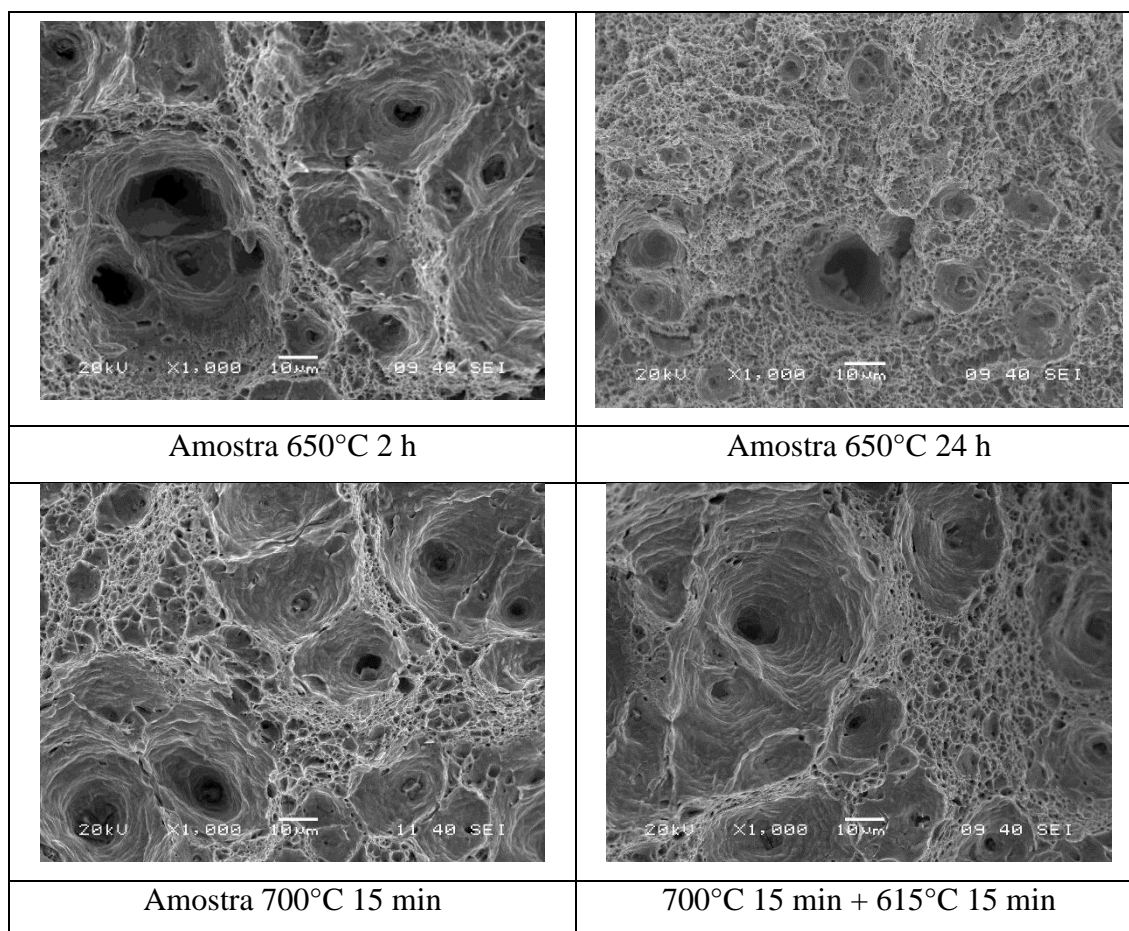


Figura 5.28 – Superfície de fratura dos corpos de prova utilizados no ensaio de tração.

Detalhe da superfície de fratura na região central.

A fratura de um corpo de prova de tração é tipicamente composta pelas zonas fibrosa, cisalhamento e radial. Sendo que, quanto maior a ductilidade, menor será o tamanho da zona radial.

Com exceção da amostra revenida a 650°C por 24 h, todas as demais condições deste trabalho apresentam fraturas semelhantes entre si, com presença de zonas fibrosas e de cisalhamento de tamanhos semelhantes. Além disso, as superfícies de fratura possuem características dúcteis, compostas por *dimples* pequenos e grandes. Nesse último, partículas de TiN são comumente encontradas. Dessa forma, está caracterizada a alta ductilidade do material, inclusive no estado temperado “Q”.

Esses resultados estão coerentes com trabalhos encontrados na literatura ⁽⁴¹⁾ em avaliações da fratura do corpo de prova de impacto dos aços inoxidáveis

supermartensíticos em condições de tratamento térmico semelhantes. Bilmes *et al.* ⁽⁴¹⁾ observaram fraturas claramente dúcteis. Tavares *et al.* ⁽⁷⁾ também avaliaram a fratura no próprio corpo de prova de tração e chegaram ao mesmo resultado.

Bilmes *et al.* ⁽⁴¹⁾ sugerem que a alta densidade de microcavidades observada seja atribuída à existência de grande número de interfaces, devido a inclusões não metálicas e também austenita retida ou partículas de austenita transformadas em martensita, que atuam como locais de nucleação dessas microcavidades.

De acordo com Bilmes *et al.* ⁽⁴¹⁾, a alta tenacidade dos aços inoxidáveis supermartensíticos está associada, principalmente, à presença da austenita retida. Os resultados do trabalho mostraram que as partículas de austenita retida podem ser transformadas mecanicamente em martensita por deformação a frio. Essa transformação mecânica também foi observada perto do início da trinca nas amostras de impacto, onde a deformação plástica localizada aconteceu. Os picos de difração de raios X da austenita foram observados em regiões distantes da fratura do corpo de prova de impacto, mas não em regiões próximas da superfície da fratura. Isso indica que as partículas de austenita foram transformadas em martensita em regiões próximas à fratura. Esse resultado indicou que a austenita havia sido transformada por efeito TRIP. Além disso, a expansão volumétrica associada à transformação da austenita em martensita tende a fechar as trincas e aliviar a tensão na ponta da trinca.

Na amostra revenida a 650°C por 24 h, ocorre uma redução na área da zona fibrosa e um aumento da zona de cisalhamento. Além disso, embora existam alguns *dimples*, o restante da superfície de fratura possui característica frágil. Esse resultado da análise de fratura corrobora a observação microestrutural de presença de fase Chi, nessa condição, conforme mencionado no item 5.4.2.

5.6 Caracterização da resistência à corrosão localizada

Os resultados da leitura do potencial em circuito aberto por 1 h antes no início da polarização cíclica estão apresentados na Figura 5.29. Observa-se que todas as amostras apresentaram uma estabilização do potencial após cerca de 2400 s. Os resultados mostram ainda que os valores de OCP decrescem consideravelmente até se estabilizarem no meio (solução 3,5% NaCl). Essa diminuição do valor do OCP está relacionada com a dissolução da película de óxido superficial do material (camada passiva) em contato com a solução corrosiva pelo processo de dissolução redutiva ⁽⁴³⁾. Logo, quanto menor o valor de OCP, maior é a atividade da superfície.

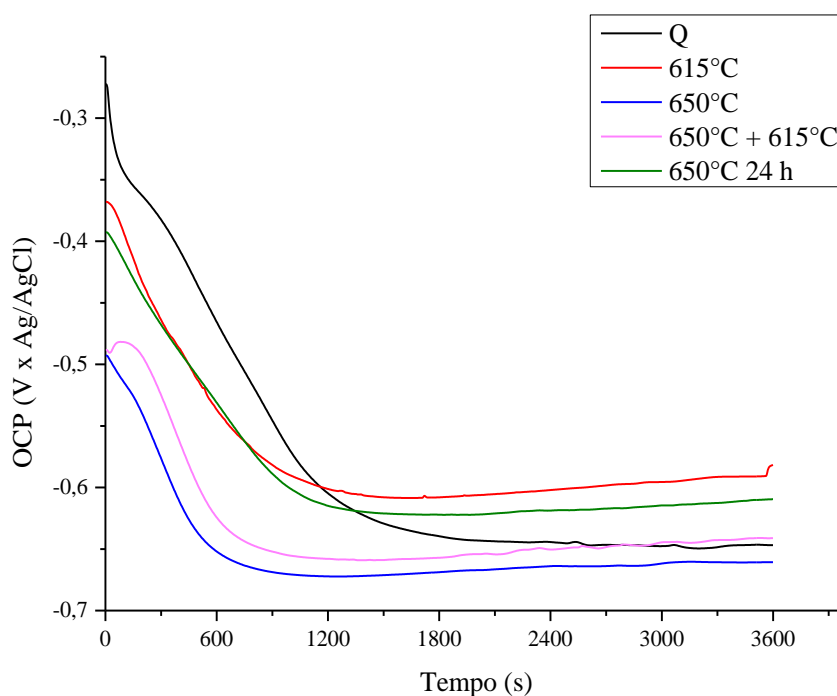


Figura 5.29 – Potencial de circuito aberto (OCP) das amostras.

Os valores de OCP após estabilização estão apresentados na Tabela 5.8. Foi calculada a variação entre todas as condições através da diferença entre o maior e o menor potencial encontrado. Entre todas as condições, a variação foi de 0,56 mV. Por esse motivo, entende-se que as diferenças de OCP encontradas entre as condições não são consideradas significativas, visto que há um entendimento na comunidade acadêmica de que 100 mV de diferença pode estar associada às próprias variações do teste.

Tabela 5.8 – Resultado do potencial em circuito aberto (OCP) após 1 h de medição para cada condição empregada.

Condição	OCP (V x Ag/AgCl)	Varição máxima OCP (V x Ag/AgCl)
Q	-0,65	0,06
615°C 15 min	-0,59	
650°C 15 min	-0,64	
650°C + 615°C	-0,64	
650°C 24 h	-0,61	

As curvas de polarização potenciodinâmica cíclica estão apresentadas na Figura 5.30. As setas indicam o sentido de varredura. Os resultados obtidos nas curvas de polarização, ou seja, potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), corrente de pite (i_{pite}) e potencial de repassivação (E_{repass}) estão apresentados na Tabela 5.9.

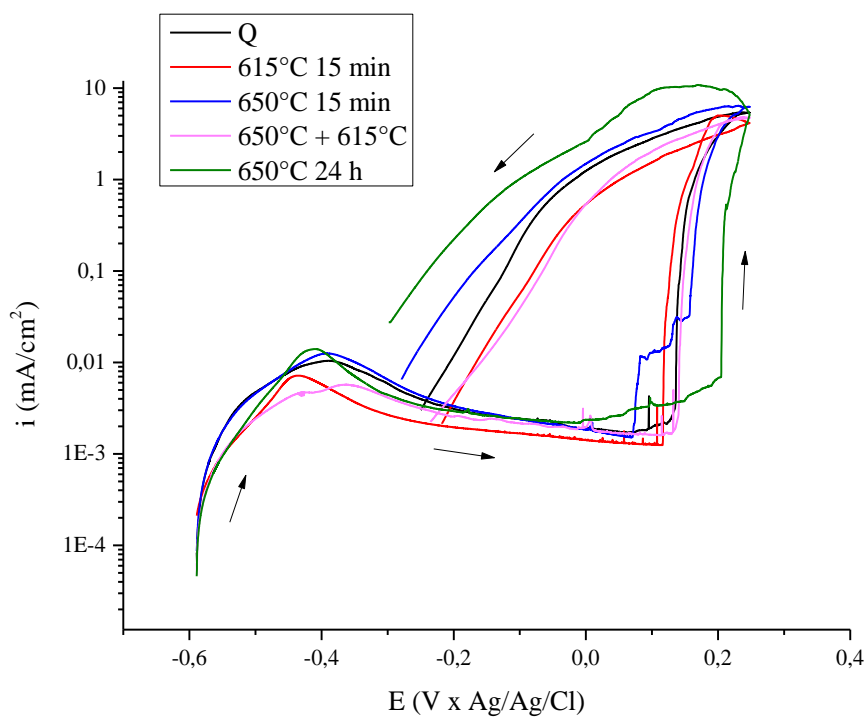


Figura 5.30 – Curvas de polarização cíclica para as diferentes condições testadas.

Pode-se observar que todas as amostras possuem potencial de corrosão semelhantes entre si, uma vez que a variação é menor do que 0,1 V.

Além disso, observa-se a formação da região passiva em todas as condições. A corrente durante o comportamento passivo (i_{pite}) possui ordem de grandeza de 10^{-3} mA/cm², o que permite entender que todas as condições são semelhantes entre si. Houve um aumento discreto da densidade de corrente na amostra 650°C 24 h, indicando uma instabilidade da camada passiva formada.

Após a região passiva, a densidade de corrente aumentou considerável e repentinamente, caracterizando o potencial de pite, ou seja, o início da formação de pites. A amostra revenida a 650°C por 24 h tende a apresentar um comportamento diferente das demais, uma vez que a diferença entre o potencial de corrosão e o potencial de pite foi a maior encontrada para todas as condições analisadas. Isso significa que a amostra possui maior patamar passivo, ou seja, em outras palavras, a camada passiva nessa condição tende a ser mais estável e resistente a corrosão por pite, uma vez que uma faixa maior de potencial é suportada antes de iniciar a corrosão por pites (E_{pite}).

Após a inversão do sentido de varredura, o valor do potencial onde a curva inversa encontra com a curva reversa, é maior do que o potencial de corrosão. Com isso, caracteriza-se a ocorrência de repassivação e o potencial de encontro é chamado de potencial de repassivação (E_{repass}). A amostra 650°C 24 h apresenta a maior distância entre o potencial de pite e o potencial de repassivação. Quanto maior essa diferença, maior a dificuldade da amostra em repassar os pites formados. A formação de histerese ocorre quando as curvas de varredura anódica e reversa não coincidem uma com a outra devido à diferença nos valores de densidade de corrente para um mesmo potencial, resultado da perturbação do estado estacionário da superfície pelo aumento do potencial, caracterizando a presença de histerese. A histerese reflete a facilidade ou a dificuldade com que a estrutura inicial é restaurada à medida que o potencial é revertido para o potencial de corrosão. Quando uma grande histerese é observada, maior é a dificuldade de repassivação e usualmente maior é o risco de corrosão localizada⁽⁴³⁾.

Tabela 5.9 – Resultados do ensaio de polarização cíclica

Condição	E_{corr}	E_{pite}	i_{pite}	E_{repass}	$E_{corr} - E_{pite}$	$E_{pite} - E_{repass}$
	(V x Ag/AgCl)		(mA/cm ²)	(V x Ag/AgCl)		
Q	-0,65	0,07	$2,3 \times 10^{-3}$	-0,34	0,72	0,41
615°C 15 min	-0,58	0,12	$1,3 \times 10^{-3}$	-0,32	0,70	0,45
650°C 15 min	-0,64	0,02	$1,5 \times 10^{-3}$	-0,37	0,66	0,39
650°C + 615°C	-0,64	0,08	$1,8 \times 10^{-3}$	-0,35	0,72	0,43
650°C 24 h	-0,59	0,20	$6,9 \times 10^{-3}$	-0,34	0,79	0,55
Variação	0,06	0,18	$5,6 \times 10^{-3}$	0,05	0,13	0,16

A Figura 5.31 apresenta a caracterização da superfície das amostras após a realização do ensaio de polarização cíclica. Ressalta-se que não foram detectadas frestas, validando os ensaios realizados. Observa-se que todas as amostras apresentaram pites, confirmando o resultado previsto na curva de polarização. Entretanto, para avaliações complementares sobre a quantidade, morfologia, tamanho dos pites, etc. são necessárias caracterizações adicionais.

Bilmes *et al.* ⁽³⁴⁾ avaliaram a influência da austenita retida proveniente do revenimento simples (600°C) e duplo (670°C + 600°C) na corrosão por pites em aços inoxidáveis supermartensíticos através de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,05 M K₂SO₄ + 0,04 M NaCl (pH = 4,1). Foi observado que ambos os potenciais característicos (potencial de pite e potencial de repassivação) mudam em direção mais nobre com o aumento da fração de austenita retida. Bilmes *et al.* ⁽³⁴⁾ sugerem que esse resultado esteja relacionado com o refinamento microestrutural estrutural resultante do duplo revenimento.

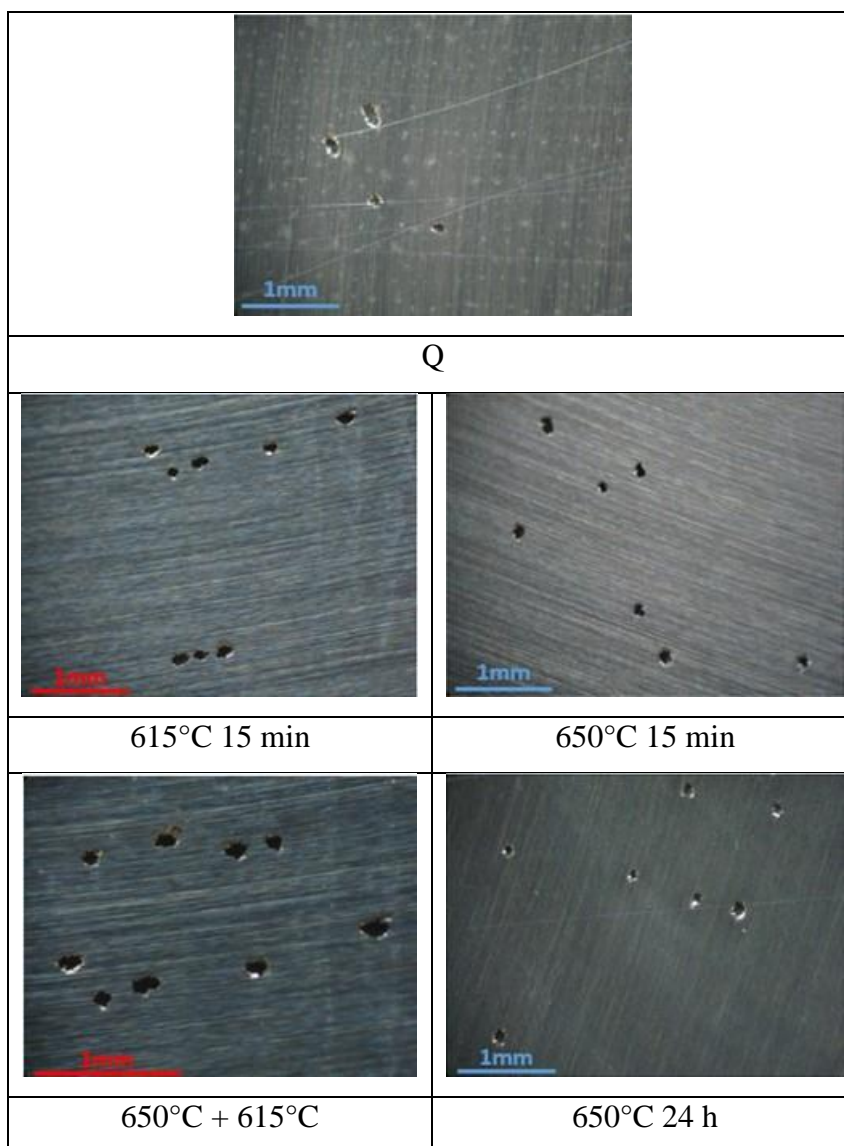


Figura 5.31 – Caracterização da superfície das amostras após ensaio de polarização cíclica.

Mais recentemente, Lei *et al.* ⁽¹⁷⁾ também avaliaram a influência da austenita retida proveniente do revenimento simples na corrosão por pites em aços inoxidáveis supermartensíticos. Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica, polarização potenciostática e experimentos de pulsos potenciostáticos em solução de 3,5% de NaCl. Foi observado que a amostra com maior fração de austenita retida (revenida a 620°C) tende a possuir maior potencial de pite e menor densidade de corrente passiva e menor densidade de corrente de corrosão do que a amostra com menor fração de austenita retida (revenida a 560°C). Além disso, a amostra revenida a 620°C apresentaria maior resistência à formação de pite metaestável, possivelmente

porque tem uma menor densidade de sítios para quebra da camada passiva na superfície. As análises de TEM e EDS revelam que a austenita é nucleada em torno dos carbonetos ricos em Cr, que são distribuídos ao longo dos contornos de ripas de martensita. A austenita retida tem maior teor de Ni e Mo e um teor similar de Cr em comparação com a matriz de martensita. Dessa forma, os autores sugerem que a presença da austenita retida reduz a extensão da depleção de Cr e aumenta a estabilidade do filme passivo e, portanto, permite que a amostra revenida a 620°C exiba uma resistência à pite melhor do que a revenida em 560°C.

Os resultados obtidos na polarização cíclica neste trabalho (Figura 5.30 e Tabela 5.9), não apresentam diferença significativa entre as amostras com variadas frações de austenita retida. Acredita-se que isso se deva principalmente aos fatores:

- A taxa de varredura utilizada (0,167 mV/s, recomendação da norma ASTM G61) é mais baixa do que nos trabalhos acima mencionados 0,5 mV/s (Bilmes *et al.*⁽³⁴⁾) e 0,33 mV/s (Lei *et al.*⁽¹⁷⁾);
- Considerando a referência de que a diferença entre as condições seja superior a 100 mV nos potenciais do ensaio de polarização cíclica, apenas Bilmes *et al.*⁽³⁴⁾ possui diferença significativa entre as curvas, porém nesse caso a solução utilizada pelos autores não são comparáveis com a deste trabalho. Já os autores Lei *et al.*⁽¹⁷⁾, apesar de utilizarem a mesma solução, obtiveram a conclusão de diferença entre as condições embasada nas técnicas adicionais utilizadas (polarização potencioestática e experimentos de pulsos potencioestáticos).

Portanto, uma caracterização complementar do comportamento frente à corrosão por pites das condições deste trabalho é necessária para melhor avaliação do efeito da microestrutura na formação dos pites.

6. Conclusões

Com a realização deste trabalho, pode-se concluir que:

- A preparação da amostra para difração de raios X apresenta influência no resultado do espectro de difração, sendo necessário a realização de uma decapagem química para maior acurácia dos resultados.
- O material em estudo apresenta segregação onde há uma tendência de concentração de austenita retida.
- Com o aumento da temperatura de revenimento (615°C a 700°C), a formação da austenita no revenimento sempre aumenta, entretanto a fração de austenita retida aumenta até atingir um pico de fração máxima e depois diminui, não sendo detectada a 700°C.
- Com o aumento do tempo de encharque de 15 min para 24 h para a temperatura 650°C, também se observa que formação da austenita no revenimento aumenta, porém nota-se pouca diferença na fração de austenita retida, principalmente entre 2 h e 24 h de encharque.
- Com a aplicação do segundo revenimento, a quantidade de austenita retida cresce significativamente de 0,5% (615°C) para 3,0% (615°C + 615°C), de 1,6% (650°C) para 14,1% (650°C + 615°C) e de 0 (700°C) para 9,7% (700°C + 615°C).
- As propriedades mecânicas de microdureza e tração foram impactadas pelo grau de revenimento da martensita, mas também pela formação de austenita durante o revenimento (ou seja, presença da austenita retida e martensita não revenida).
- Com exceção da amostra revenida a 650°C por 24 h, todas as demais apresentaram fraturas após ensaio de tração com características similares entre si e predominantemente dúcteis.
- Em termos de corrosão, a amostra revenida a 650°C por 24 h apresentou comportamento diferente de todas as demais condições analisadas, maior potencial de pite e menor potencial de repassivação. Não foi constatada influência da formação da austenita durante o revenimento na corrosão por pites, considerando a técnica e os parâmetros utilizados neste trabalho.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Para futuros trabalhos relacionados ao tema em estudo, sugere-se a realização de ensaios de corrosão adicionais, tais como temperatura crítica de pite, eletrostático e microscópio eletroquímico visando uma melhor caracterização da resistência à corrosão localizada nas diferentes condições microestruturais obtidas neste trabalho.

Sugere-se ainda completar o mapeamento para avaliação da partição do Ni e do Cr para avaliação adicional da formação da austenita no revenimento.

Além disso, na condição revenida a 650°C 24 h é necessário uma caracterização adicional da microestrutura para comprovação da presença da fase Chi.

8. Referências

1. George Krauss. Principles of Heat Treatment and Processing of Steels. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1990.
2. George Totten. Steel Heat Treatment Handbook. CRC Press, Taylor and Francis Group, Portland, 2007. 833 p.
3. Carrouge, D. Transformation in Super Martensitic Stainless Steels. University of Cambridge, 2002. 195 p. (Thesis - Department of Materials Science and Metallurgy).
4. R. Heidersbach. Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production. Wiley Series in Corrosion, 2011. 296 p.
5. André Luiz V. da Costa e Silva, Paulo Roberto Rei. Aços e ligas especiais. Editora Blucher, São Paulo, 2006. 664 p.
6. L. D. Barlow, M. Du Toit. Effect of austenitizing heat treatment on the microstructure and hardness of martensitic stainless steel AISI 420. Journal of Materials Engineering and Performance 21(7) (2012) 1327-1336.
7. S. S. M. Tavares, J. M. Pardal, G. C. de Souza, C. A. S. de Oliveira, H. F. G. de Abreu. Influence of tempering on microstructure and mechanical properties of Ti alloyed 13%Cr supermartensitic stainless steel. Materials Science and Technology 30:12 (2014) 1470-1476.
8. Chenna Krishna S, Narendra Kumar Gangwar, Abhay K. Jha, Bhanu Pant, Koshy M. George. Microstructure and properties of 15Cr-5Ni-1Mo-1W Martensitic stainless steel. Steel Research International 86 1 (2015) 51-57.
9. L. Coudrese, M. Verneau, J. Dufrane. Weldable supermartensitic stainless steels. In: Supermartensitic stainless steels conference. Bruxelas, 1999.
10. De-ning Zou, Xiao-hua Liu, Ying Han, Wei Zhang, Jiao Li, Kun Wu. Influence of heat treatment temperature on microstructure and property of 00Cr13Ni5Mo2 Supermartensitic stainless steel. Journal of Iron and Steel Research International 21(3) (2014) 364-368.
11. Thomas, J. E., Triggia, A. A., Correia, C. A., Filho, C. V., Xavier, J. A. D., Machado, J. C. V., De Rossi, N. C. M., Pitombo, N. E. S., Gouveia, P. C. V. M.,

- Carvalho, R. S., Barragan, R., V.; Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.
12. R. M. Moreira. Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO₂ e H₂S Presentes em Colunas de Produção de Petróleo. Universidade Federal de Santa Catarina, 2004 (Tese de Doutorado).
 13. Hashizume, S. Masamura, K. Yamazaki, K. Performance of High Strength Super 13% Cr Martensitic Stainless Steels. In: NACE International, Corrosion paper 03095 (2003) 12 p.
 14. Marchebois, H. El Alami, H. Leyer, J. Gateaud, A. Sour Service Limits of 13% Cr Stainless Steels for OCTG: Effect of Environmental Factors. In: NACE International, Corrosion paper 09084 (2009). 19 p.
 15. Wei Yan, Peike Zhu, Jingen Deng. Corrosion Behaviors of SMSS 13Cr and DSS 22Cr in H₂S/CO₂-Oil-Water Environment. International Journal of Electrochemical Science, 11 (2016) 9542-9558.
 16. Wen Jiang, Dong Ye, Jun Li, Jie Su, and Kunyu Zhao. Reverse Transformation Mechanism of Martensite to Austenite in 00Cr15Ni7Mo2WCu2 Super Martensitic Stainless Steel. Steel Research International, 85 7 (2014) 1150-1157.
 17. Xiaowei Lei, Yaorong Feng, Jianxun Zhang, Anqing Fu, Chengxian Yin, Digby D. Macdonald. Impact of Reversed Austenite on the Pitting Corrosion Behavior of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel. Electrochimica Acta, 191 (2016) 640-650.
 18. Julian Richard Tolchard, Astri Sømme, Jan Ketil Solberg, Karl Gunnar Solheim. On the measurement of austenite in supermartensitic stainless steel by X-ray diffraction. Materials Characterization, 99 (2015) 238-242.
 19. D. Carrouge, H. K. D. H. Bhadeshia, P. Woollin. Effect of d-ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones. Science and Technology of Welding and Joining, 9 5 (2004) 377-389.
 20. Moten Karlsen, Øystein Grong, Mario Sofferud, Jarle Hjelen, Gisle Rorvik, Remi Chiron. Scanning Electron Microscopy/Electron Backscatter Diffraction–Based Observations of Martensite Variant Selection and Slip Plane Activity in Supermartensitic Stainless Steels during Plastic Deformation at Elevated,

- Ambient, and Subzero Temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40A (2009) 310-320.
21. X.P. Ma, L.J. Wang, C.M. Liu, S.V. Subramanian. Role of Nb in low interstitial 13Cr super martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 528 (2011) 6812-6818.
 22. X.P. Ma, L.J. Wang, C.M. Liu, S.V. Subramanian. Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N supermartensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 539 (2012) 271-279.
 23. C.A.D. Rodrigues, P.L.D. Lorenzo, A. Sokolowski, C.A. Barbosa, J.M.D.A. Rollo. Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 460–461 (2007) 149-152.
 24. Massimo de Sanctis, Gianfranco Lovicu, Renzo Valentini, Antonella Dimatteo, Randa Ichak, Umberto Migliaccio, Roberto Montanari, Emanuele Pietrangeli. Microstructural Features Affecting Tempering Behavior of 16Cr-5Ni Supermartensitic Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46A (2015) 1878-1887.
 25. A. Bojack, L. Zhao, P.F. Morris, J. Sietsma. In Situ Thermo-magnetic Investigation of the Austenitic Phase during Tempering of a 13Cr6Ni2Mo Supermartensitic Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45A (2014) 5956-5976.
 26. Karl Gunnar Solheim, Jan Ketil Solberg, John Walmsley, Fredrik Rosenqvist, Tor Henning Bjørnå. The role of retained austenite in hydrogen embrittlement of supermartensitic stainless steel. *Engineering Failure Analysis*, 34 (2013) 140-149.
 27. Liu Yu-rong, YE Dong, Yong Qi-long, SU Jie, Zhao Kun-yu, Jiang Wen. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Property of Cr13 Super Martensitic Stainless Steel. *Science Direct. Journal of Iron and Steel Research International*, 18(11) (2011) 60-66.
 28. Dong Ye, Jun Li, Wen Jiang, Jie Su, Kunyu Zhao. Effect of Cu addition on microstructure and mechanical properties of 15%Cr super martensitic stainless steel. *Materials and Design*, 41 (2012) 16-22.

29. Thiago J. Mesquita, Eric Chauveau, Marc Mantel, Nicole Bouvier, Diana Koschel. Corrosion and metallurgical investigation of two supermartensitic stainless steels for oil and gas environments. *Corrosion Science*, 81 (2014) 152-161.
30. Mariana Perez de Oliveira, José Wilmar Calderón-Hernández, Rodrigo Magnabosco, Duberney Hincapie-Ladino, Neusa Alonso-Falleiros. Effect of Niobium on Phase Transformations, Mechanical Properties and Corrosion of Supermartensitic Stainless Steel. *ASM International Journal of Materials Engineering and Performance*, 26(4) (2017) 1664-1672.
31. Verônica Anchieta Silva, Gustavo Ferreira da Silva, Sérgio Souto Maior Tavares, Juan Manuel Pardal, Manoel Ribeiro da Silva. Influence of tempering parameters on the mechanical properties of a Ti alloyed supermartensitic stainless steel. In: *COBEM 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering*, (2011) 9 p.
32. Sérgio Souto Maior Tavares, Hamilton Ferreira Abreu, Telmo Roberto Strohaecker, Mariana Bertoneceli Silva, Marcelo Camargo Severo de Macêdo. Influence of Heat Treatments on the Impact Toughness of a Ti-stabilized 12%Cr Supermartensitic Stainless Steel. *Materials Research*, 20(2) (2017) 469-473.
33. Ana Paula Ciscato Camillo, Carlos Alberto Della Rovere, José Mario de Aquino, Sebastião Elias Kuri. Efeito do revenido na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos. *REM: R. Esc. Minas Ouro Preto*, 63(1) (2010) 117-122.
34. P.D. Bilmes, C. L. Llorente, L. Saire Huamán, L.M. Gassa, C.A. Gervasi. Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld Metals. *Corrosion Science*, 48 (2006) 3261–3270.
35. P.D. Bilmes, C.L. Llorente, C.M. Méndez, C.A. Gervasi. Microstructure, heat treatment and pitting corrosion of 13CrNiMo plate and weld metals. *Corrosion Science* 51 (2009) 876–881.
36. Felipe Lucas Sicupira, Maria José R. Sandim, Hugo R.Z. Sandim, Dagoberto Brandão Santos, Reny Angela Renzetti. Quantification of retained austenite by X-ray diffraction and saturation magnetization in a supermartensitic stainless steel. *Materials Characterization* 115 (2016) 90-96.

37. Jeanette Karlsson. Pitting corrosion on stainless steel with and without passivation. Centre for Analysis and Synthesis, Lund University Sweden, 2017 37 p. (Dissertação de mestrado)
38. A. Fedoseeva, N. Dudova, U. Glatzel, and R. Kaibyshev. Effect of W on tempering behavior of a 3 %Co modified P92 steel. *Journal of Materials Science* 51 (2016) 9424-9439.
39. C. A. D. Rodrigues. R. M. Bandeira. B. B. Duarte. G. Tremiliosi-Filho. A. M. Jorge Jr. Effect of phosphorus content on the mechanical, microstructure and corrosion properties of supermartensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A650* (2016) 75-83.
40. Bojack, A. L. Zhao, P.F. Morris, J. Sietsma. In-situ determination of austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel. *Materials Characterization* 71(2012) 77-86.
41. P. D. Bilmes, M. Solari, C.L. Llorente, Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13CrNiMo martensitic steel weld metals. *Materials Characterization* 46(4) (2001) 285-296.
42. A. Redjamia, A. Prout. P. Donnadieu, J. P. Morniroli. Morphology, crystallography and defects of the intermetallic χ -phase precipitated in a duplex ($\delta + \gamma$) stainless steel. *Journal of Material Science* 39 (2004) 2371-2386.
43. S. Wolyneć. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. Ed. USP, São Paulo, 2003.
44. Magnabosco, Rodrigo. *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF. 2205)*. São Paulo, 2001 181 p.
45. Renzetti R. A.; Sicupura, F. L.; Sandim, M. J. R.; Sandim, H. R. Z.; Santos, D. B. Quantificação de austenita retida por meio da difração de raios X e magnetização de saturação em um aço inoxidável supermartensítico. In: 68^o Congresso Anual da ABM: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, v. único. (2013) 1100-1111.
46. Carvalho R. N.; Lima, M. M.; Silva R. R.; Olea C. A.; Ferreira M. A. C.; SILVA, A. L. V. C. E. Thermodynamic evaluation of the effects of segregation on phase transformations of 13Cr supermartensitic stainless steels. In: CALPHAD XXXIX, 2010, Jeju. Anais CALPHAD XXXIX, 2010.

47. Sérgio Souto Maior Tavares, Bruno Alberto Ramos Souza Barbosa, Juan Manuel Pardal, Guttemberg Chagas de Souza, Verônica Anchieta. Influence of heat treatment on the toughness of a new Supermartensitic stainless steel. 15th International Conference on Experimental Mechanics, 2855 (2012) 22-27.
48. Surinder Singh¹, Tarun Nanda. Effect of Alloying and Heat Treatment on the Properties of Super Martensitic Stainless Steels. International Journal of Engineering Technology and Scientific Research, 1 Issue 1 (2013). 6-9.

9. Anexo I: Ciclos térmicos dos tratamentos térmicos realizados

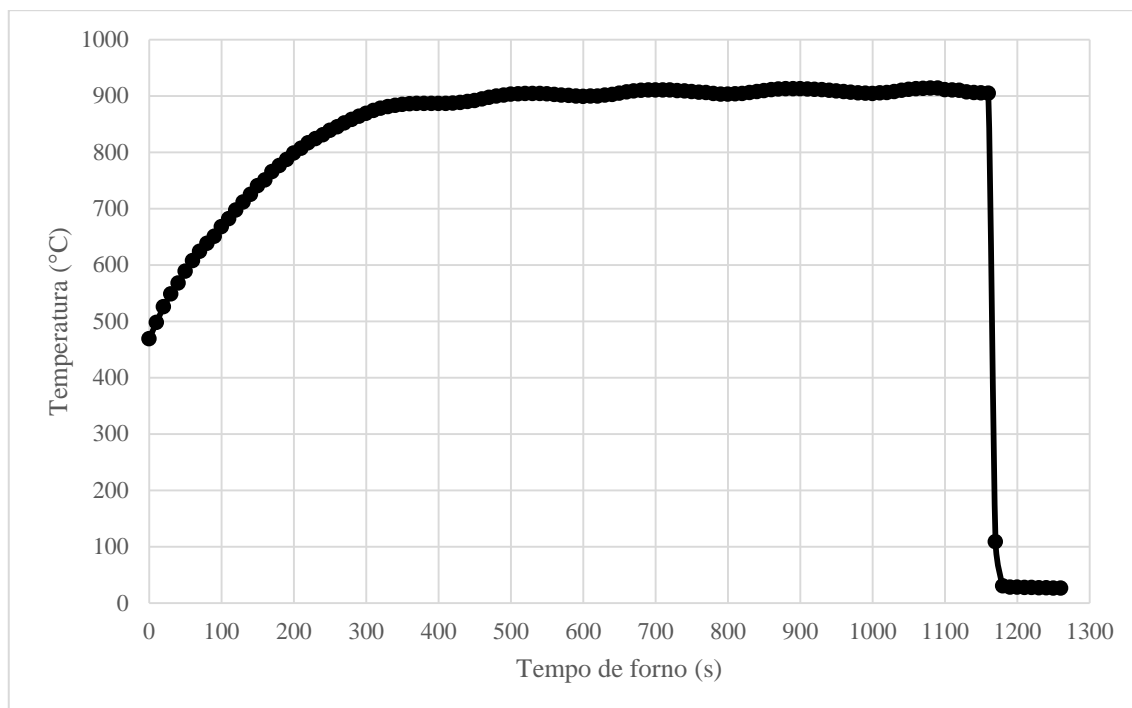


Figura 9.1 – Perfil térmico: austenitização a 910°C 10 min e têmpera em água.

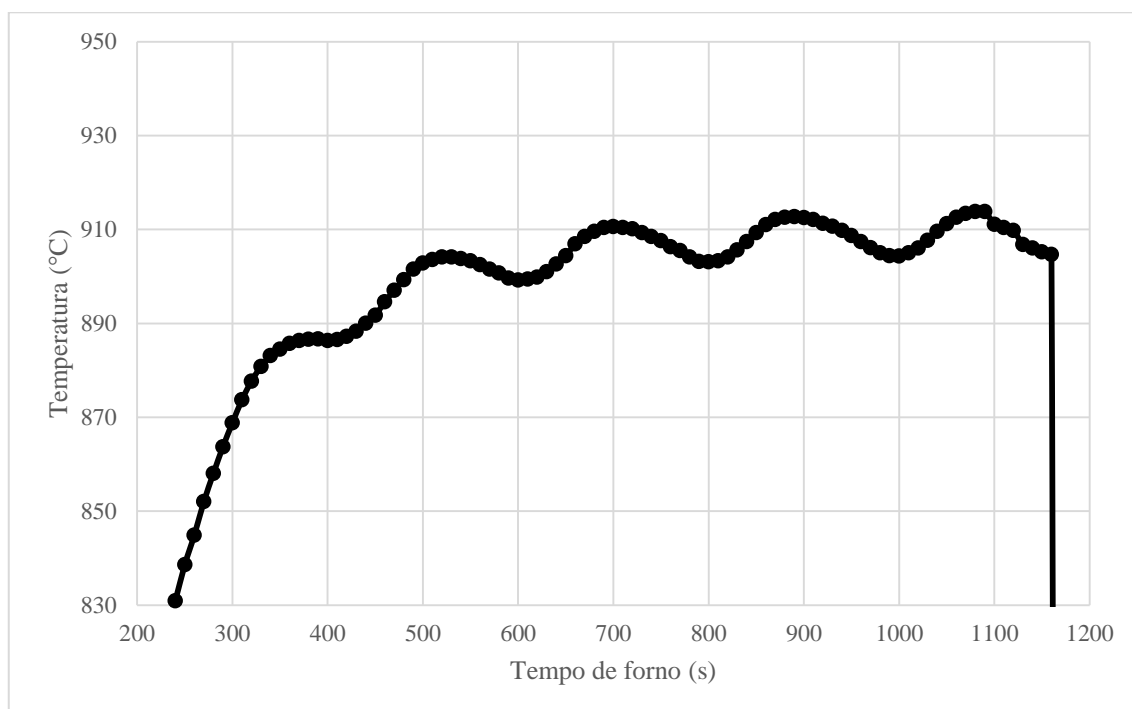


Figura 9.2 – Perfil térmico: austenitização a 910°C 10 min e têmpera em água, detalhe do monitoramento durante encharque.



Figura 9.3 – Perfil térmico: austenitização a 910°C 10 min e têmpera em água, detalhe do monitoramento durante realização da têmpera em água.

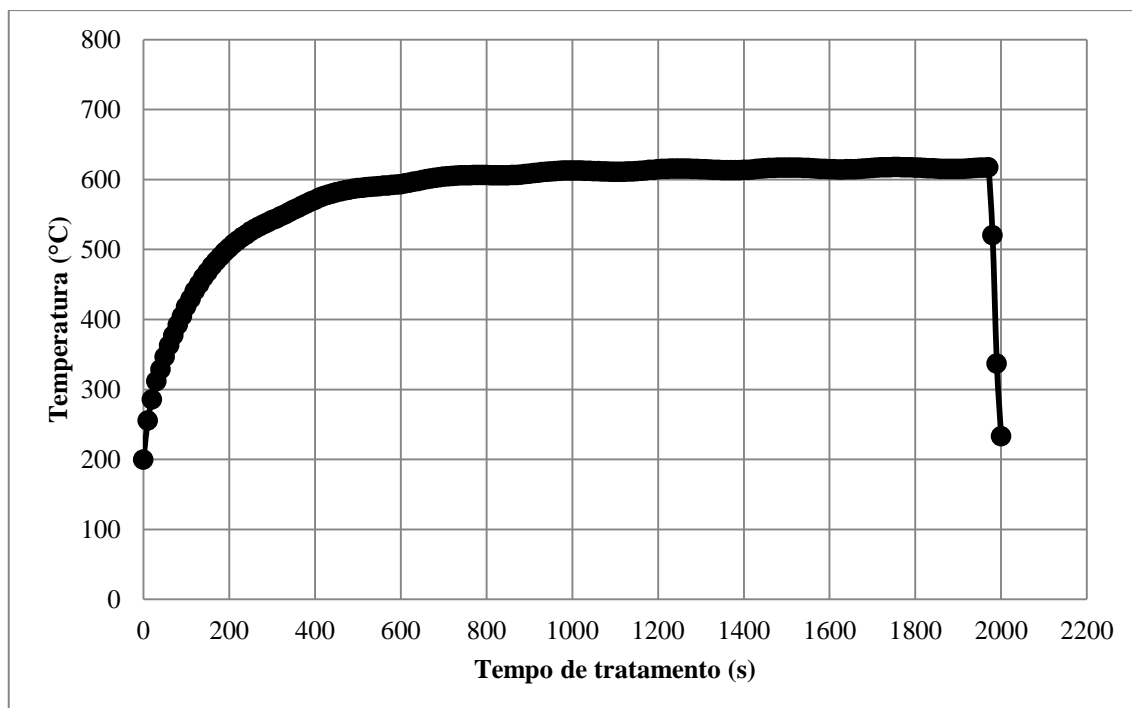


Figura 9.4 – Perfil térmico: revenimento a 615°C 15 min.

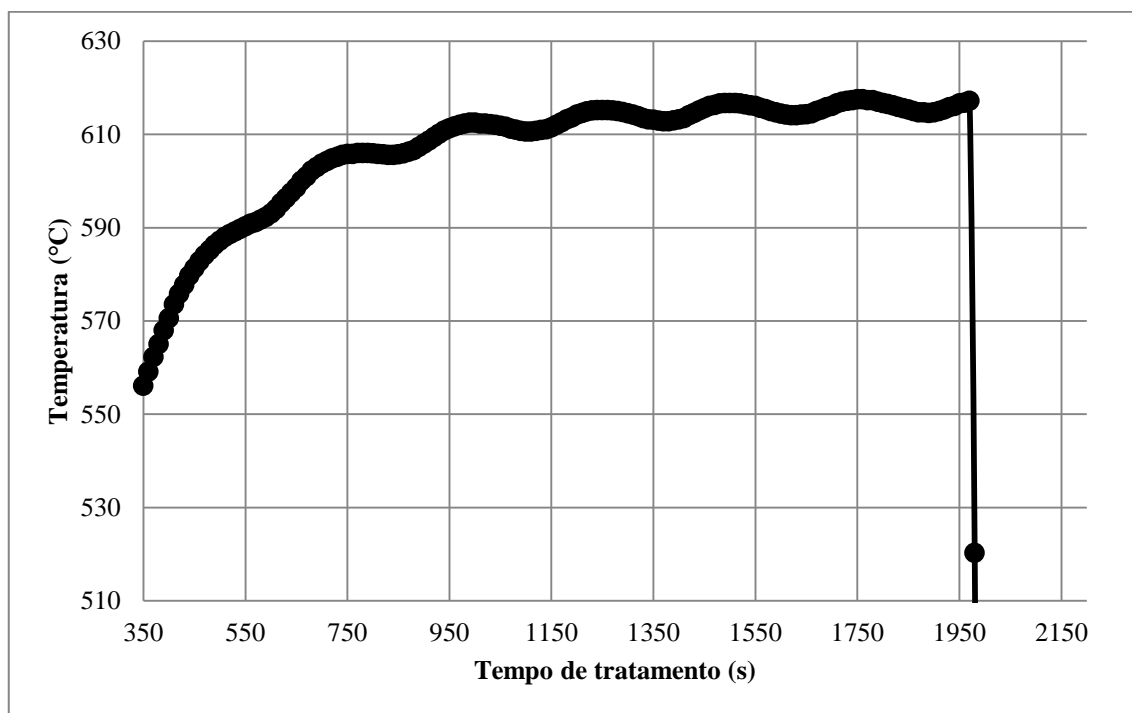


Figura 9.5 – Perfil térmico: revenimento a 615°C 15 min, detalhe do monitoramento no encharque.

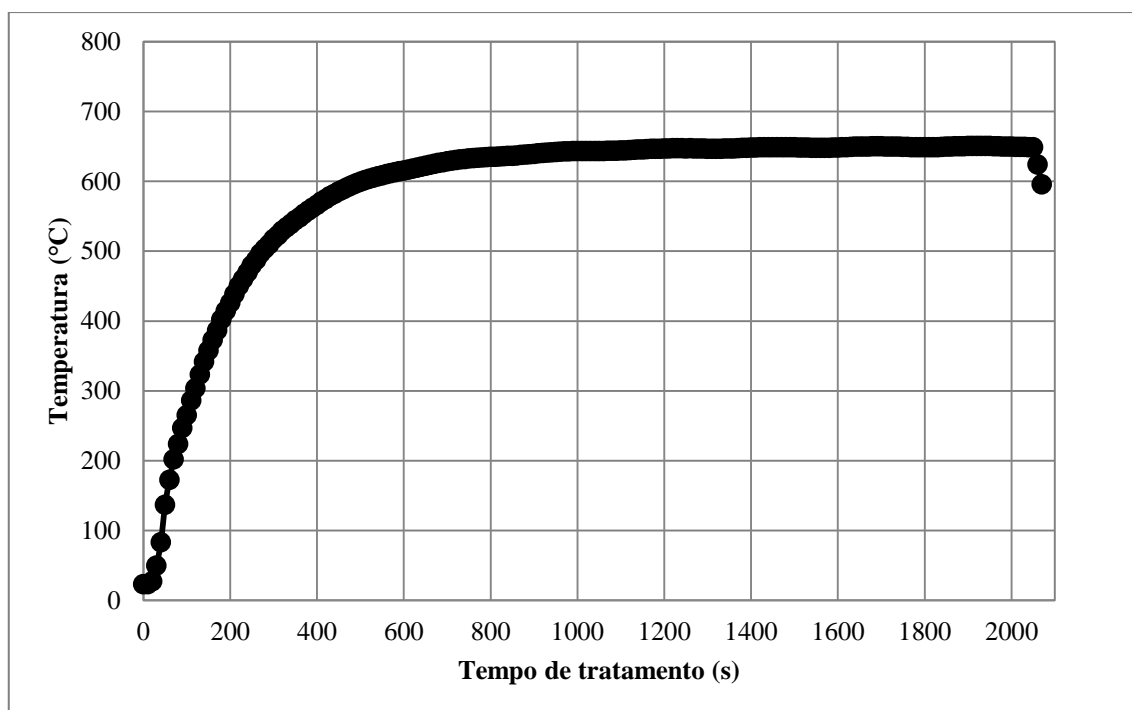


Figura 9.6 – Perfil térmico: revenimento a 650°C 15 min.

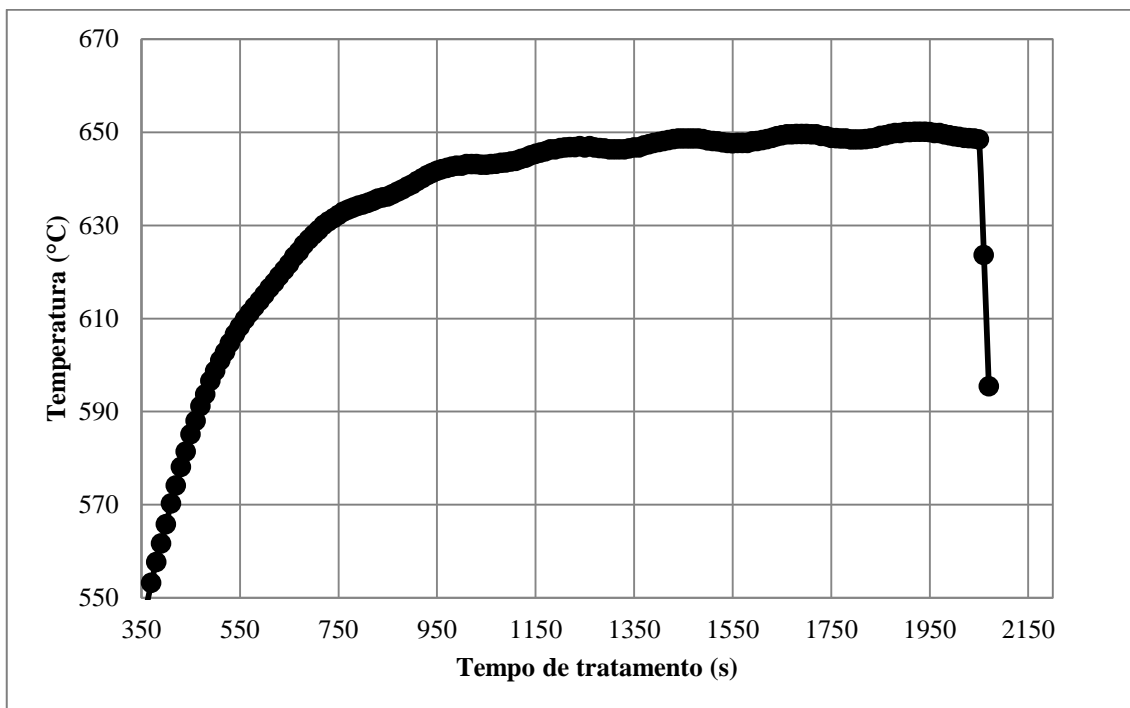


Figura 9.7 – Perfil térmico: revenimento a 650°C 15 min, detalhe do monitoramento no encharque.

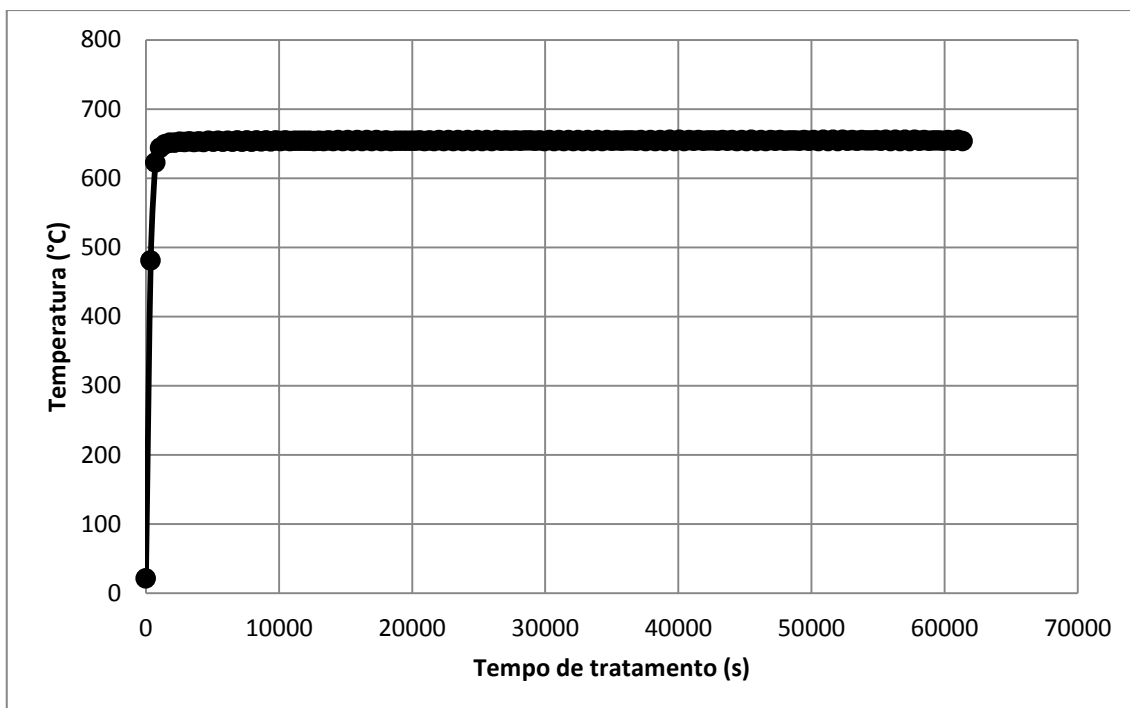


Figura 9.8 – Perfil térmico: revenimento a 650°C 2 h.

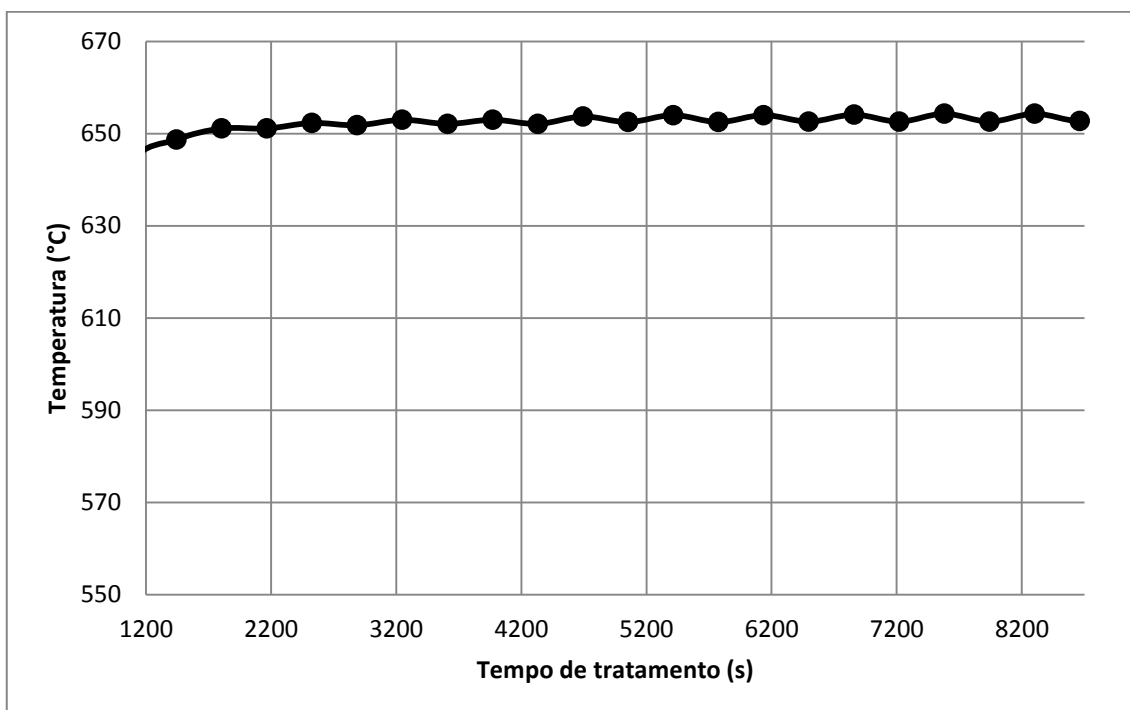


Figura 9.9 – Perfil térmico: revenimento a 650°C 2 h, detalhe do monitoramento no encharque.

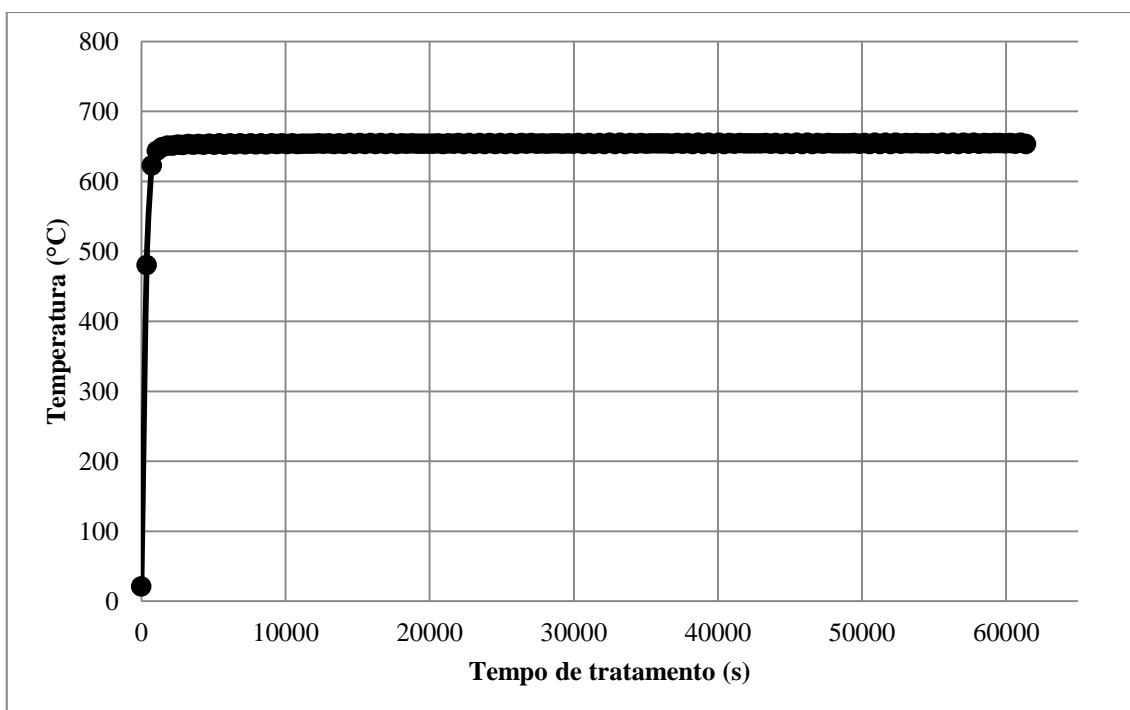


Figura 9.10 – Perfil térmico: revenimento a 650°C 24 h. Obs. Não foi possível registrar a temperatura durante as 24 h de encharque, pois, o número de dados excedeu a memória do instrumento. O registro foi feito nas primeiras 17 h de tratamento.

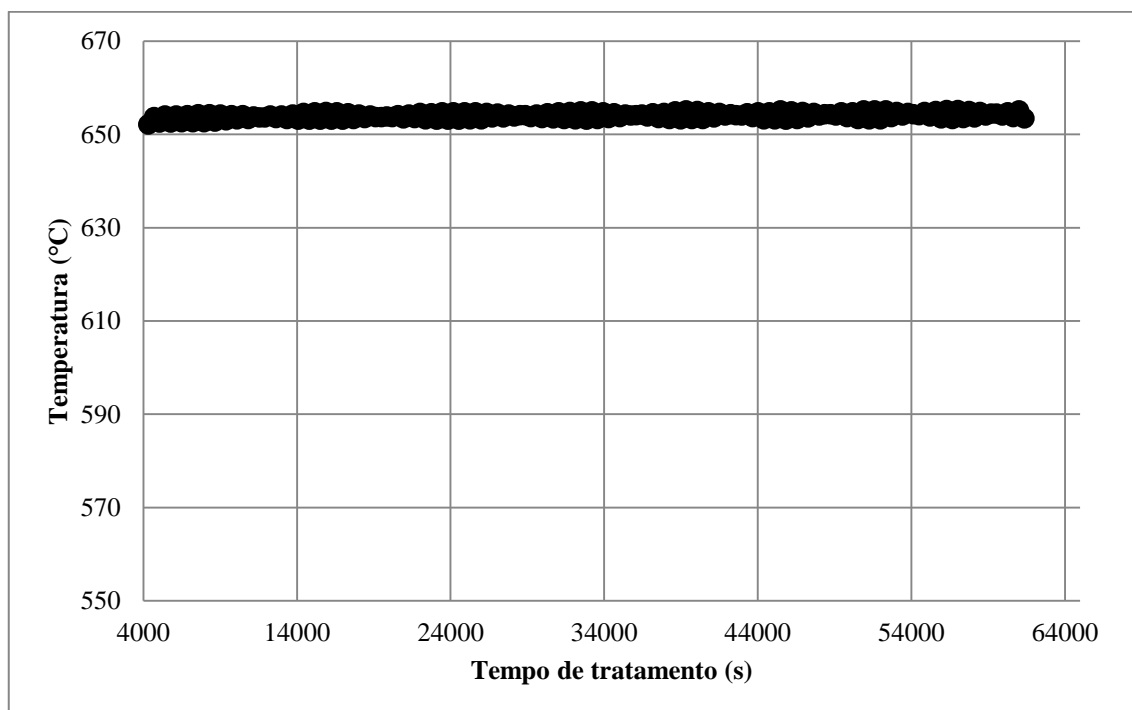


Figura 9.11 – Perfil térmico: revenimento a 650°C 24 h, detalhe do monitoramento durante encharque.

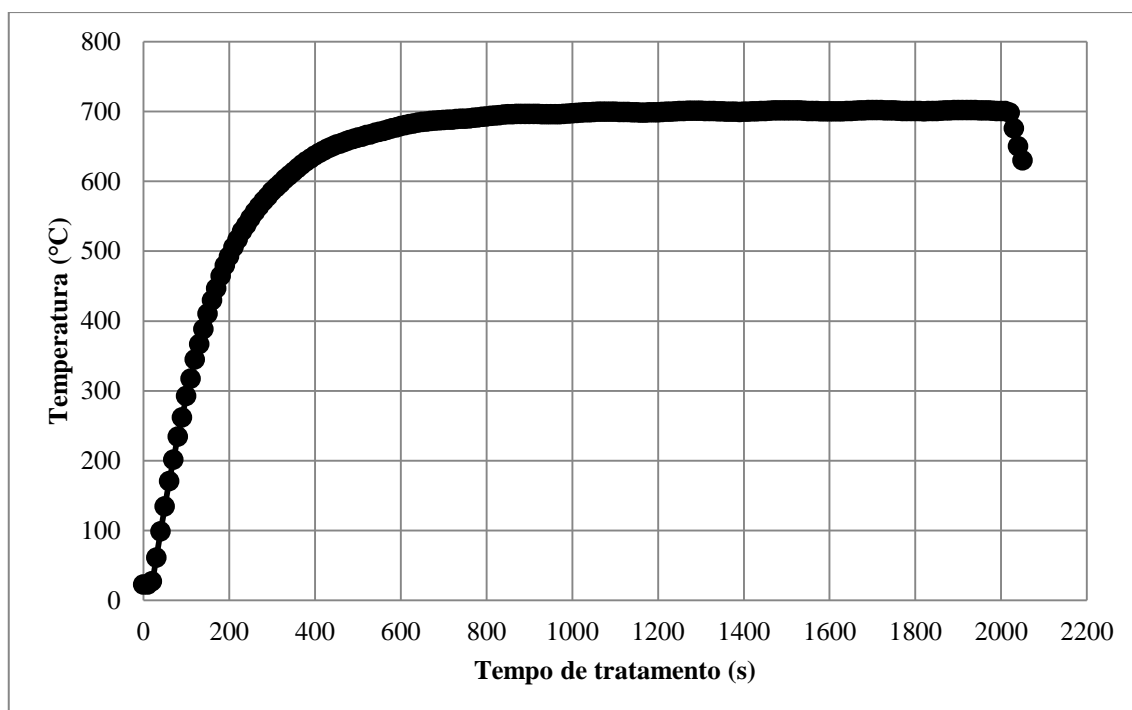


Figura 9.12 – Perfil térmico: revenimento a 700°C 15 min.

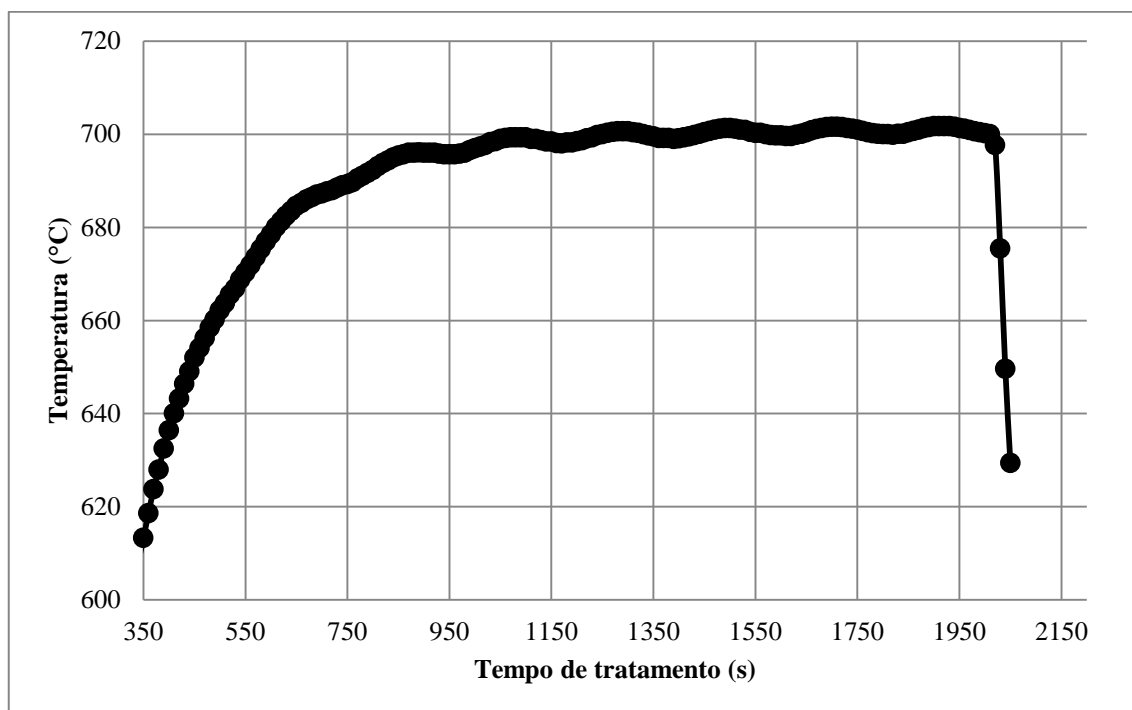


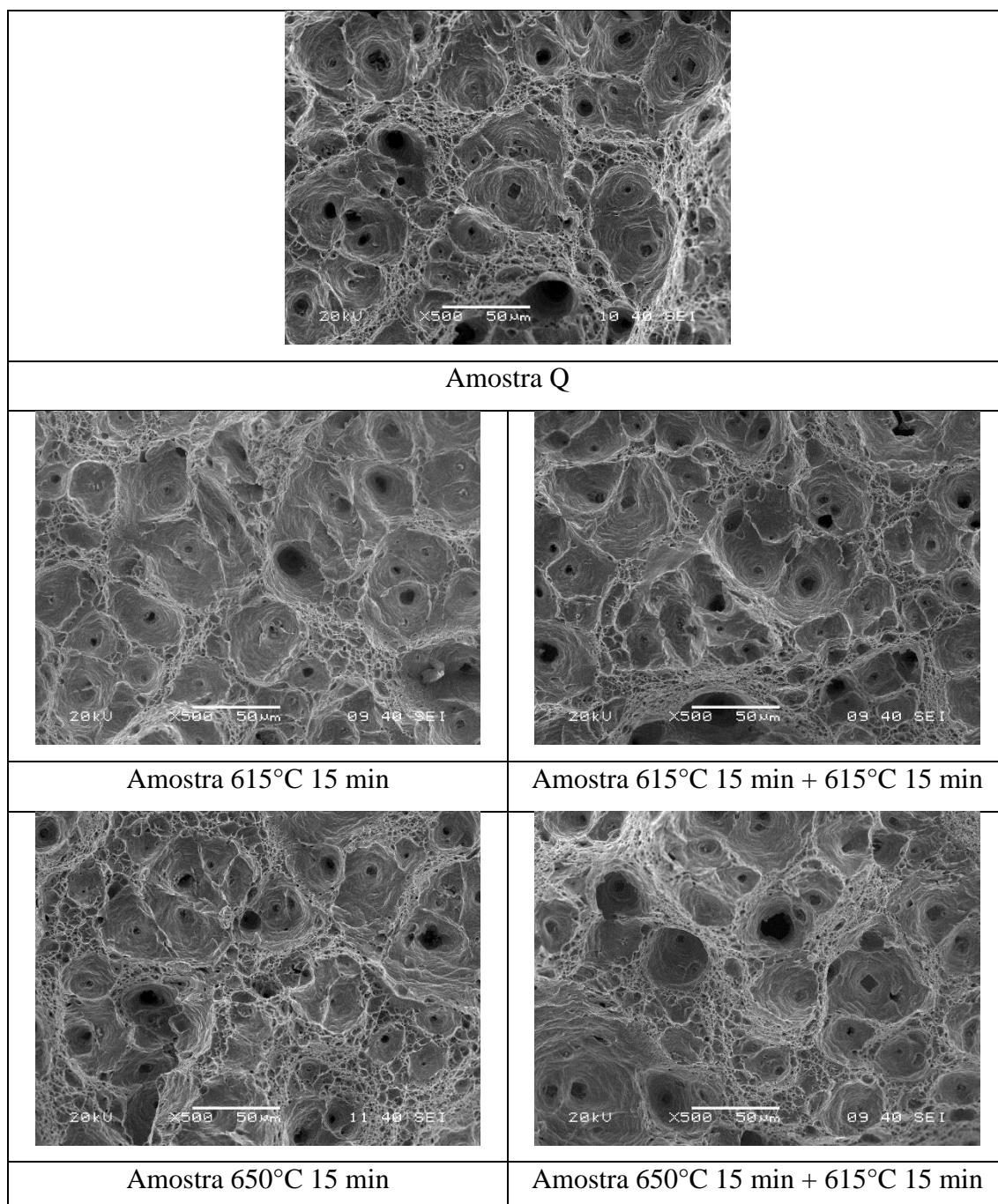
Figura 9.13 – Perfil térmico: revenimento a 700°C 15 min, detalhe do monitoramento durante encharque.

10. Anexo II: Resultado de tração adicionais: alongamento e resistência à tração.

Tabela 10.1 – Resultados adicionais do ensaio de tração: resistência à tração (RT) e alongamento (Al).

Condição	RT média (MPa)	RT Desvio padrão (MPa)	Al Média (%)	Al Desvio padrão (%)
Q	938	13	17	2
615°C 15 min	811	20	24	0
650°C 15 min	797	10	25	1
700°C 15 min	895	5	19	1
650°C 2 h	835	7	21	1
650°C 24 h	828	10	20	1
615°C 15 min + 615°C 15 min	822	11	26	2
650°C 15 min + 615°C 15 min	779	10	26	1
700°C 15 min + 615°C 15 min	803	8	26	0

11. Anexo III: Resultados adicionais da fratura do corpo de prova de tração.



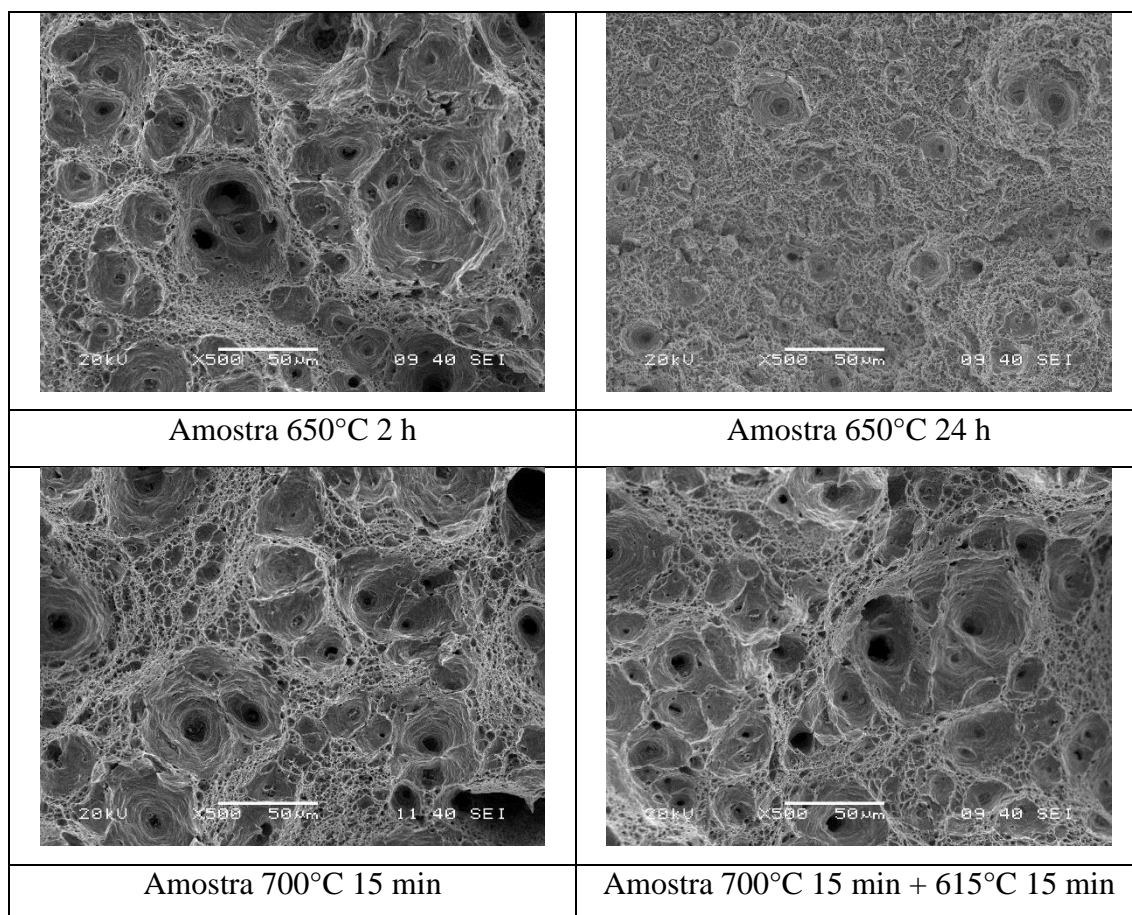
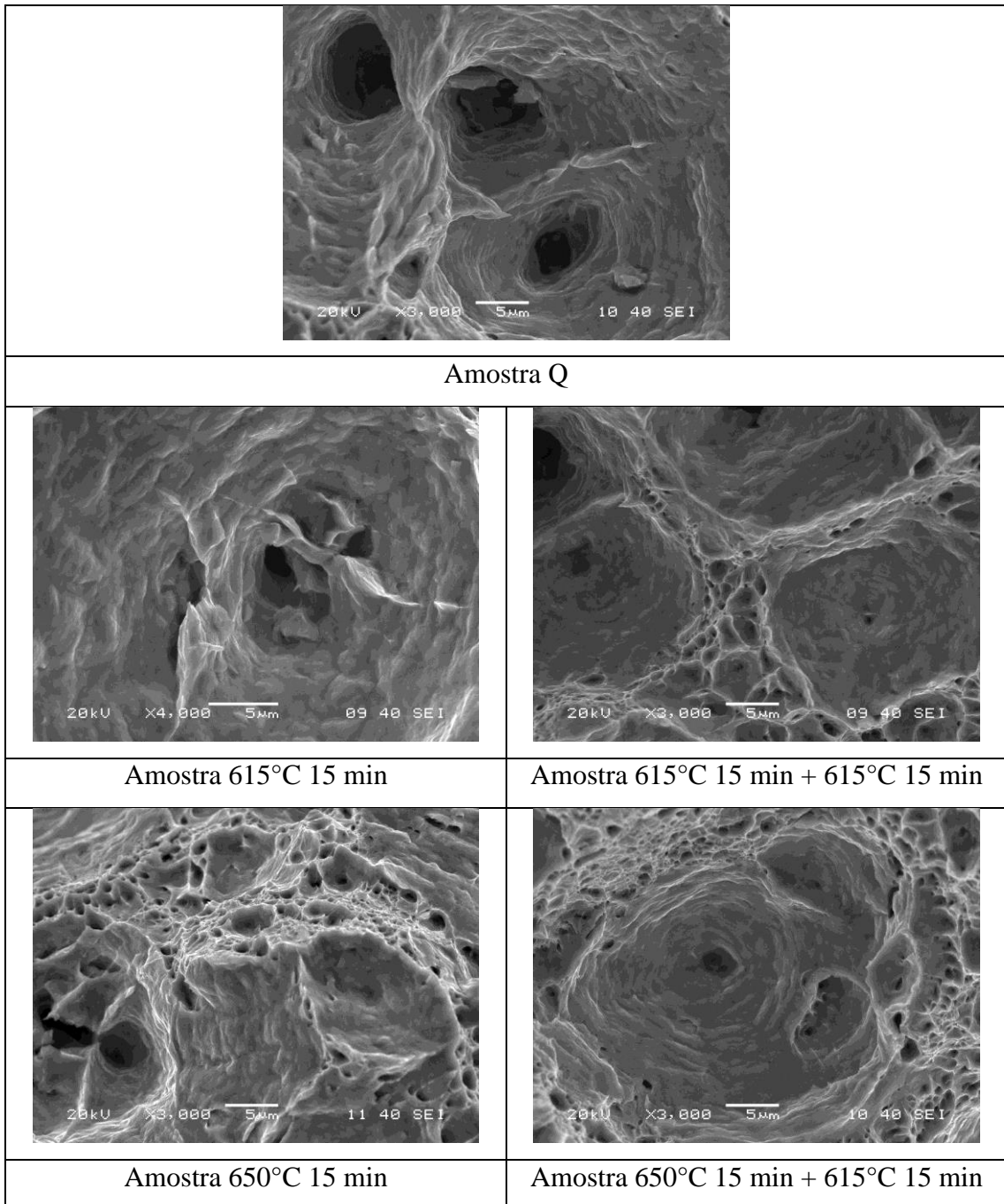


Figura 11.1 – Superfície da fratura dos corpos de prova de tração. Detalhe da região central.



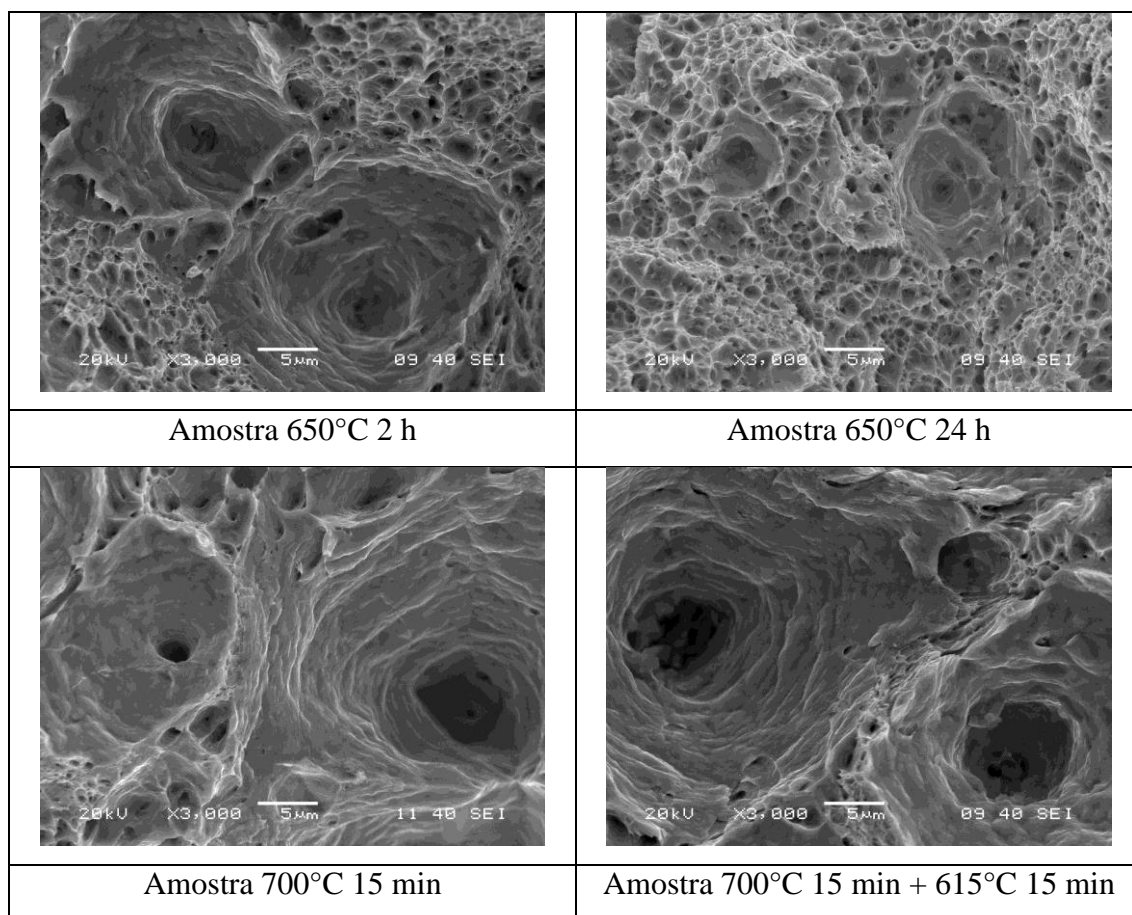
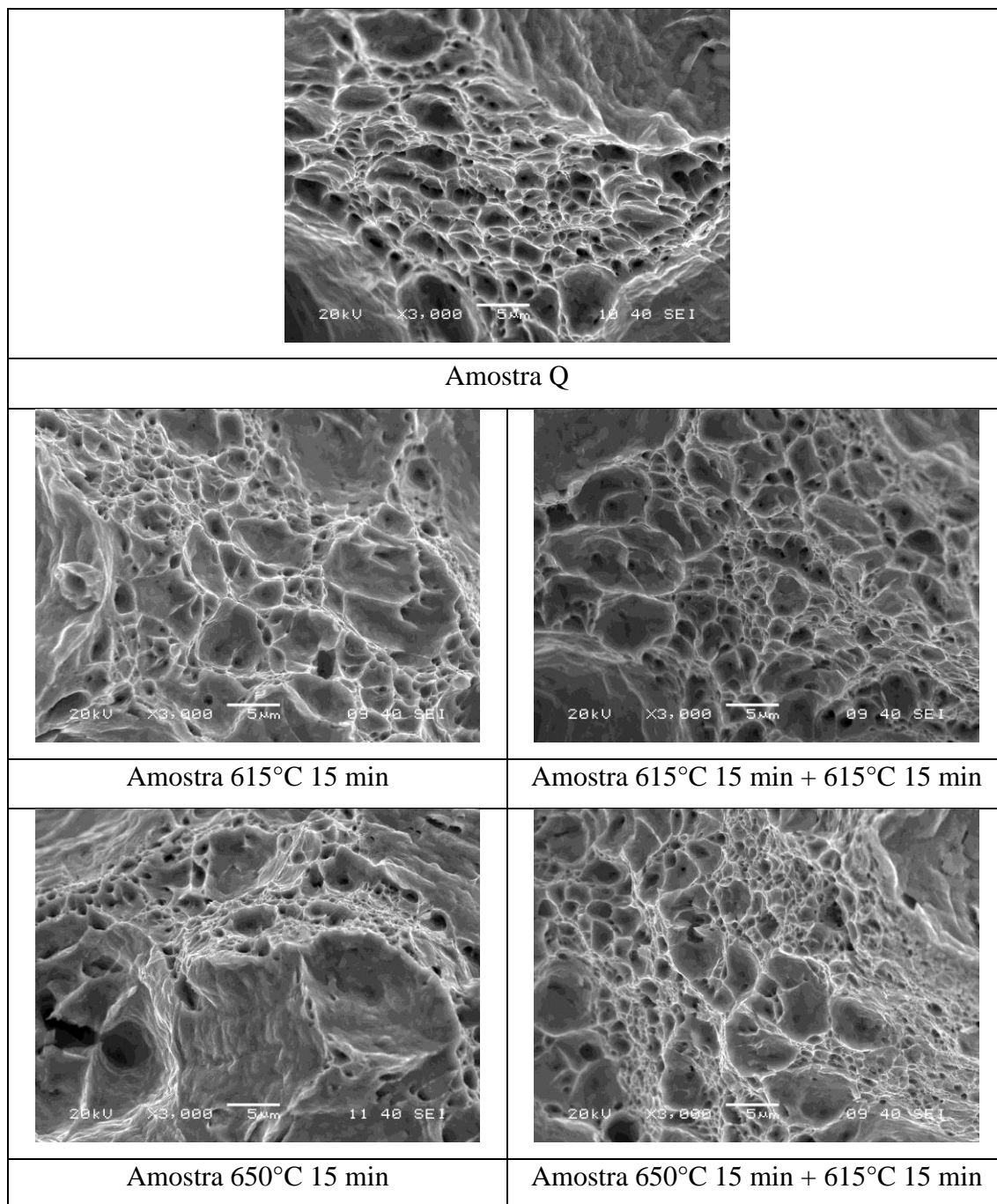


Figura 11.2 – Superfície de fratura. Detalhe dos *dimples* grandes na região central.



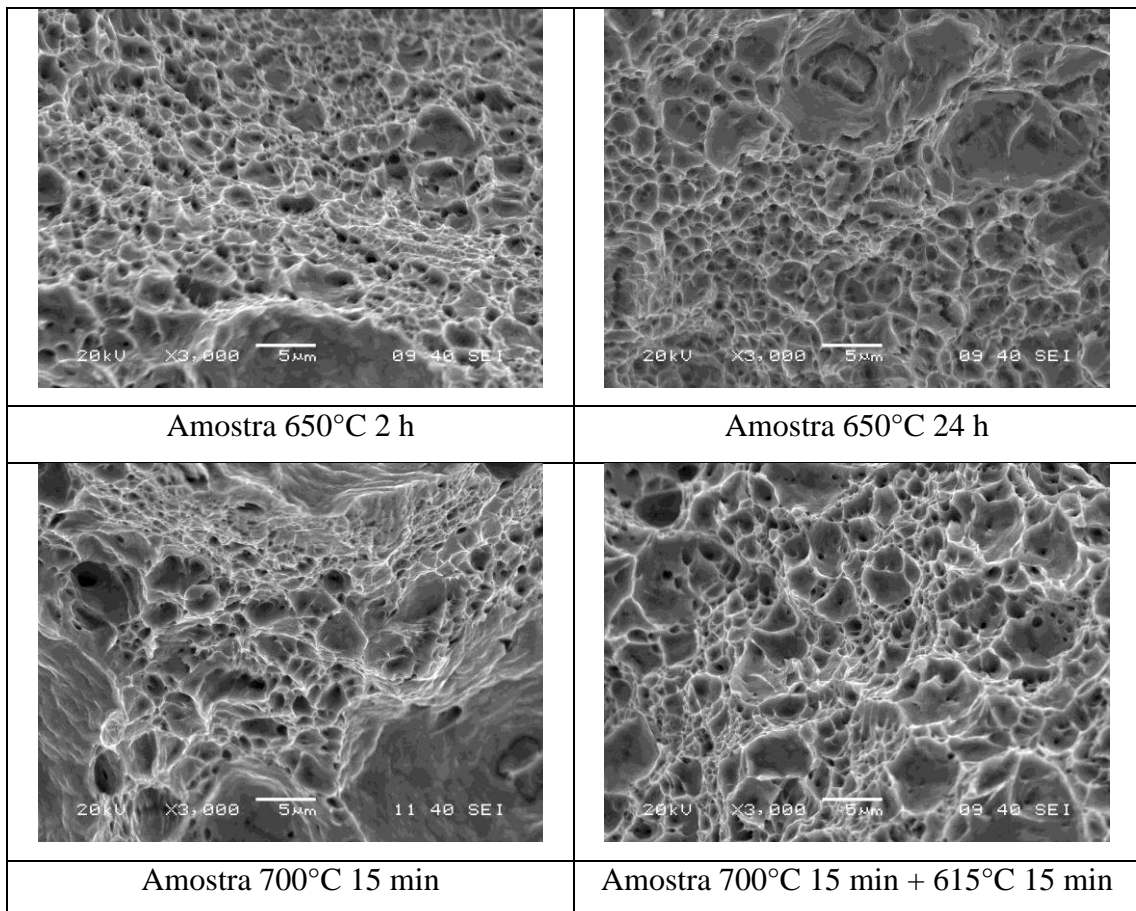
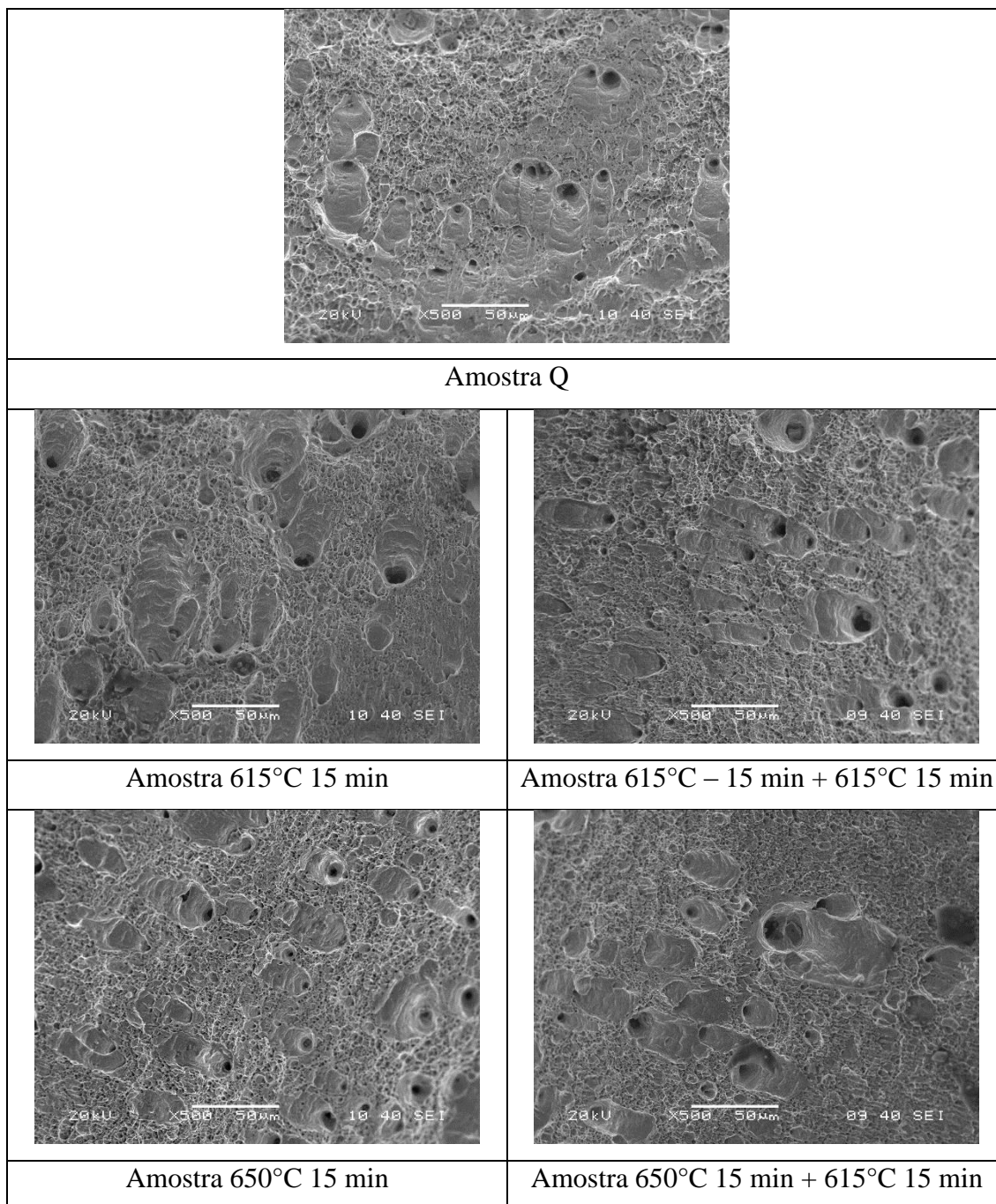


Figura 11.3 – Superfície de fratura. Detalhe dos *dimples* grandes na região central.



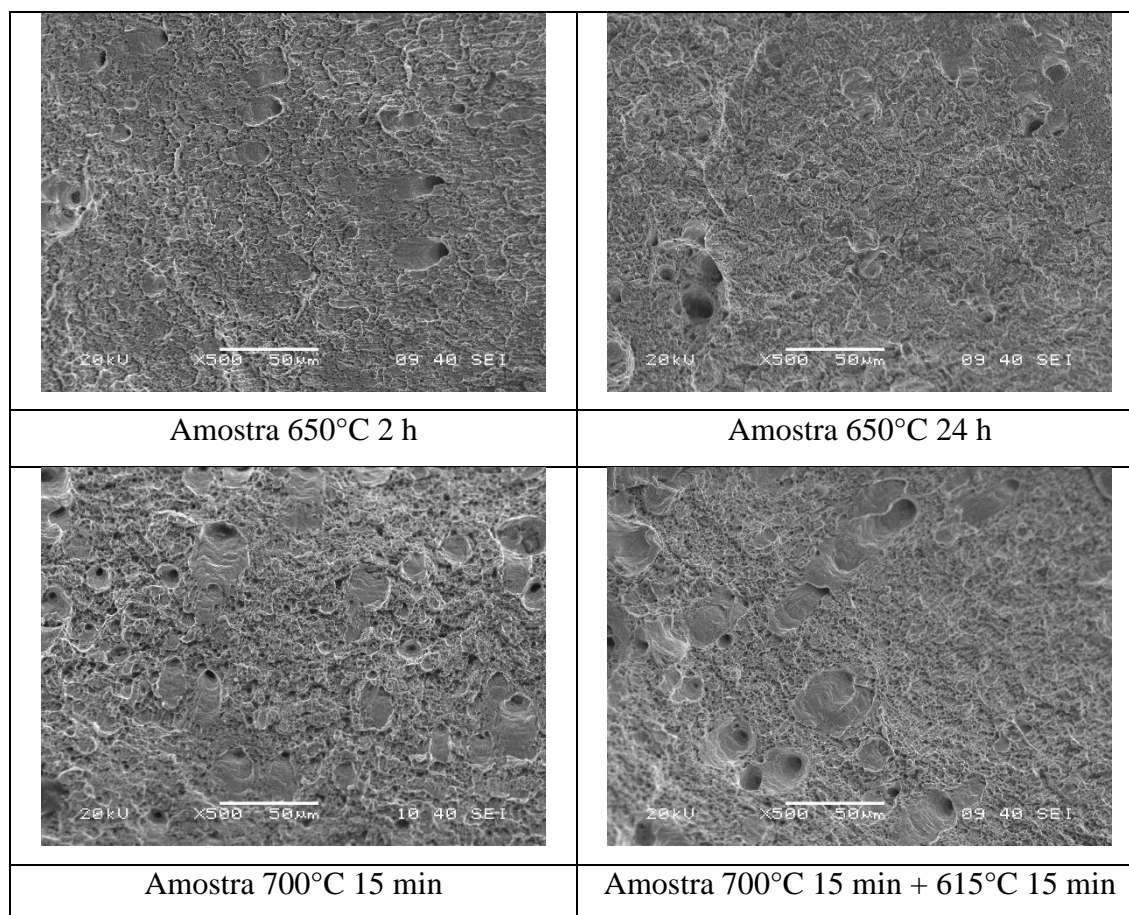
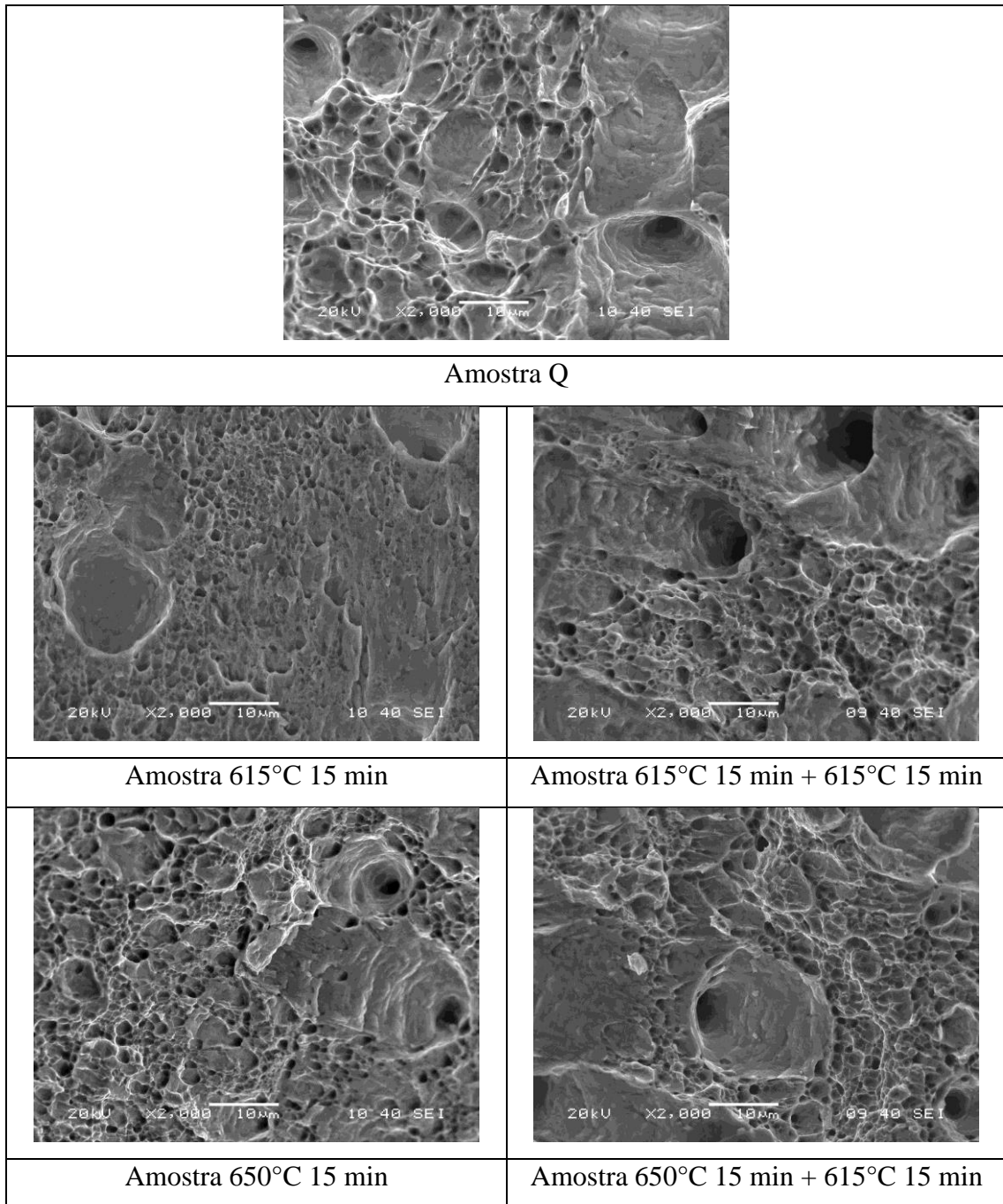


Figura 11.4 – Superfície de fratura. Detalhe da borda com aumento menor.



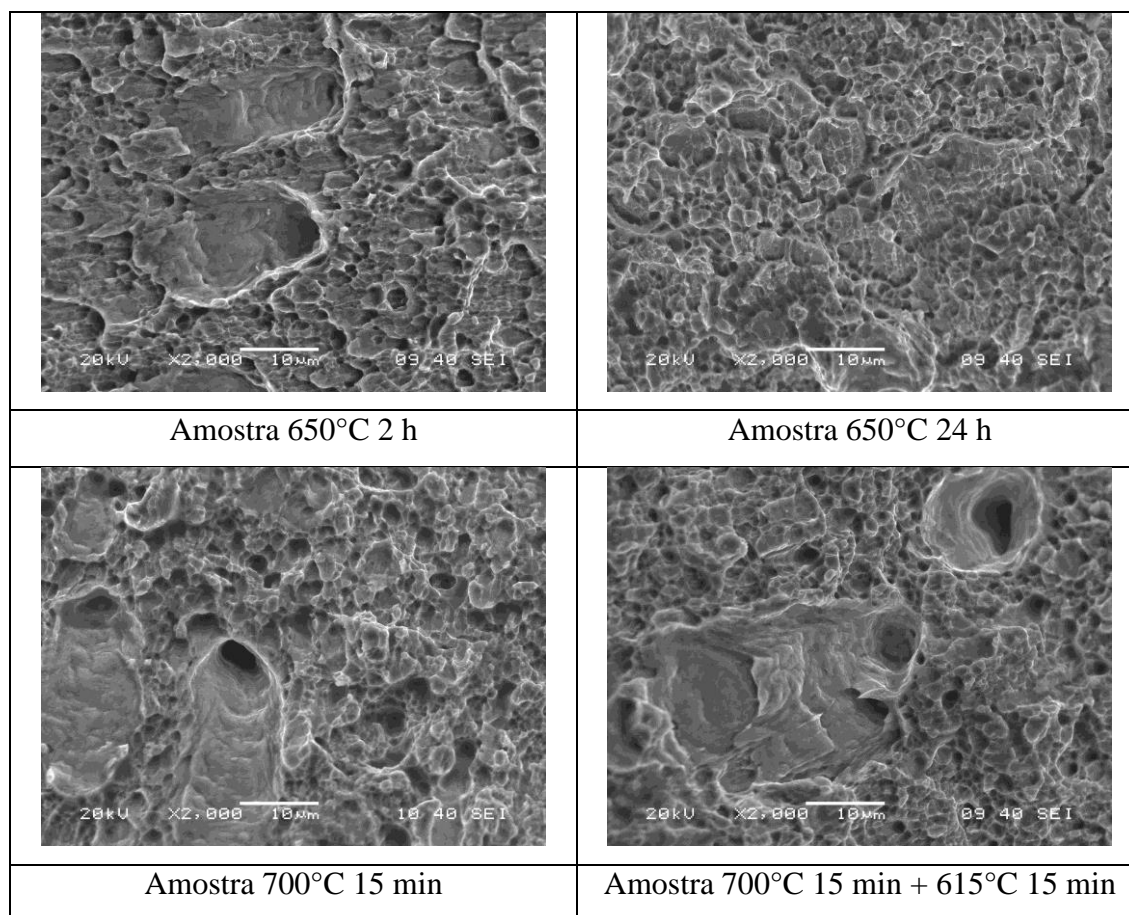


Figura 11.5 – Superfície de fratura. Detalhe da borda com aumento maior.