MARIANA PEREZ DE OLIVEIRA

Influência da adição de nióbio sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de aços inoxidáveis supermartensíticos

Dissertação de Mestrado apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre em
Ciências

São Paulo

2015

MARIANA PEREZ DE OLIVEIRA

Influência da adição de nióbio sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de aços inoxidáveis supermartensíticos

Dissertação de Mestrado apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:

Professora Doutora Neusa Alonso-Falleiros

São Paulo

2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob
responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Oliveira, Mariana Perez de

Influência da adição de nióbio sobre as propriedades mecânicas e de
resistência à corrosão de aços inoxidáveis supermartensíticos / M. P. Oliveira --
versão corr. -- São Paulo, 2015.

154 p.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e aos meus irmãos, parte integrante do que sou hoje, e ao Henrique, que completa o que sou, meu presente e meu futuro.

Agradeço à minha orientadora, Prof. Dra. Neusa, pelo apoio incondicional e pela compreensão, indispensáveis para a conclusão desse trabalho.

Agradeço ao Wilmar pela enorme paciência em me explicar e discutir o que quer que fosse e pela ajuda em muitas das etapas deste trabalho. Agradeço a ele e também ao Duberney pelo companheirismo durante os fins de semana de ensaios, que não foram poucos.

Agradeço ao Lívio, sempre pronto a ajudar com bom humor nas mais diversas tarefas e à Carol, incansável no auxílio a muitos dos ensaios realizados. Deixo aqui também um agradecimento especial ao Veríssimo pelo auxílio nos exames feitos via microscópio eletrônico de varredura.

Agradeço ao Centro Universitário FEI, em especial à pessoa do Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, que não se limitou apenas a disponibilizar equipamentos como também, por inúmeras vezes, mostrou interesse no entendimento dos problemas que surgiram e em como resolvê-los, tendo grande contribuição neste trabalho.

Por fim agradeço à CBMM, empresa que me contaminou com a constante busca pelo conhecimento, em especial aos amigos que lá tenho, que me levaram e me levam sempre a buscar mais.

RESUMO

O aumento na demanda do petróleo tem transformado reservas antes não consideradas exploráveis em fontes economicamente viáveis de óleo e gás. Entretanto, essas reservas exigem soluções específicas para realização da exploração devido suas características particulares, caso das reservas do pré-sal. Elas estão localizadas em águas profundas e em ambientes contendo diferentes níveis de H_2S e CO_2 , que tornam o meio corrosivo, exigindo a aplicação de ligas resistentes à corrosão. Um dos materiais que vem sendo estudado como solução para níveis moderados desses compostos são os aços inoxidáveis supermartensíticos, que contêm de 13 a 16% de cromo e até 5% de molibdênio em sua composição. Além de cromo e molibdênio, alguns projetos de liga podem conter também a adição de elementos estabilizadores de carbono e nitrogênio tais como o nióbio, não só para evitar a precipitação de carbonetos de cromo, que ocasionam queda no desempenho do aço quanto à corrosão, como também para aumentar as propriedades mecânicas através do endurecimento secundário, obtido com tratamentos térmicos posteriores.

O presente trabalho visa caracterizar e comparar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão por pite de dois aços inoxidáveis supermartensíticos, com ênfase nos efeitos da adição de Nb.

Para tanto foram estudados dois aços supermartensíticos contendo 13%Cr, 5%Ni e 2%Mo, sendo que em um deles foi adicionado nióbio (0,1% Nb). Como esses aços são utilizados na condição revenida, escolheu-se a temperatura de 600°C para o tratamento térmico. Para obter maior detalhe sobre o efeito do revenimento na precipitação de fases e como estas afetam as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão desses aços, o revenimento foi realizado em diferentes tempos: 1h, 2h, 4h, e 8h, e, além disso, a condição apenas temperada também foi submetida a ensaios e exames. Após o revenimento foram realizados testes de tração nas amostras submetidas a 600°C por 2 horas, já que este é o tempo de revenimento normalmente utilizado pela indústria. Foram feitas também medidas de dureza, cálculo de equilíbrio termodinâmico e medidas de porcentagem de fase não magnética para o

entendimento das transformações de fase que ocorrem durante o tratamento térmico desses aços.

O aço ao nióbio apresenta valores médios de limite de escoamento e limite de resistência superiores aos valores obtidos para o aço de referência na condição revenida por 2 horas a 600°C. A maior resistência mecânica é atribuída à precipitação de carbonetos de nióbio e fase Chi, e ocorre sem grande prejuízo ao alongamento, indicando um bom compromisso entre a maior resistência mecânica e condições de processamento.

A corrosão por pite e o grau de sensitização estão diretamente relacionados com as transformações da microestrutura durante o revenimento. A adição de Nb ao aço melhora o desempenho quanto ao grau de sensitização em todos os intervalos de tempo estudados, essa melhora de desempenho é devida à diminuição da quantidade de regiões pobres em cromo. Pode-se afirmar que, para a corrosão por pite, no tempo de 2 horas, que é o tempo de revenimento mais utilizado industrialmente, os aços apresentam comportamento equivalente. Para tempos inferiores a este, o aço ao nióbio apresenta menores valores de resistência à corrosão por pite, devido ao atraso no alívio de tensões da martensita. Para tempos superiores a 2 horas, o aço ao nióbio apresenta desempenho similar ou superior em relação ao aço de referência, já que para maiores tempos o processo de homogeneização da composição química tem condições de ocorrer.

Palavras-chave: Aço inoxidável supermartensítico; Nióbio; Tratamento térmico; Resistência mecânica; Corrosão por pite; Sensitização.

ABSTRACT

The constant increase in oil and gas demand has made reserves, previously not considered economically feasible, to become viable sources. However, such reserves demand specific project solutions since each one of them present unique features. This is the case of the pre-salt reserves in Brazil, they are located in deep waters and can contain different levels of H_2S and CO_2 , which result in a more corrosive environment, and require the use of corrosion resistant alloys. One of the materials under study, as a solution to moderate H_2S and CO_2 contents, is the supermartensitic stainless steel family, which contains 13 to 16%Cr and up to 5%Mo. Besides chromium and molybdenum, some alloy designs can also contain the addition of carbon and nitrogen stabilizing elements, such as niobium. This is not only to avoid chromium carbide precipitation, which causes a lower corrosion performance of the material, but also to increase mechanical properties through secondary hardening, obtained with the quenching and tempering of the steel.

The present work aims to characterize and compare the corrosion and mechanical properties of two supermartensitic stainless steels, focusing on the effect of niobium addition.

In order to do that, two supermartensitic steels containing 13%Cr, 5%Ni and 2%Mo, one of them with niobium addition (0.1%), have been studied. Supermartensitic stainless steels are normally used in the 600°C tempered condition, , in order to observe in better detail the tempering effect in the phase precipitation and how this affects the mechanical and corrosion resistance properties, tempering has been done at different times: 1h, 2h, 4h, 8h and the as quenched condition has also been analyzed. After tempering, tensile tests have been performed in the samples treated during 2h at 600°C, as this is the tempering time normally used in industrial practice. Besides tensile tests, hardness measurements, thermodynamic equilibrium calculations and determination of nonmagnetic phases fraction have also been performed in order to understand the phase transformation that occur during heat treatment of such steels.

The steel containing niobium has average yield and tensile strength values superior to the ones obtained in the reference steel at 600°C for 2h. The higher mechanical properties are attributed to niobium carbide and Chi phase precipitation, and occurs without greatly compromising the elongation, indicating a good relationship between higher strength with processing conditions.

Pitting corrosion resistance and the sensitization degree of the steels are directly related with the microstructure transformation that happens during tempering. Niobium addition improves the sensitization performance of the steel as the steel containing niobium showed lower sensitization values in all the conditions studied, this improve in performance is explained by the lower quantity of impoverished chromium regions. For the pitting corrosion resistance, at 2h tempering, which is the time normally used by the industry, the steels presented equivalent behavior. At times lower than 2 h, the niobium bearing steel has lower pitting corrosion resistance, mainly due to the delay in the martensite stress relieving process. At times superior to 2 hours, the niobium bearing steel presented equivalent or superior pitting resistance in relation to the reference steel, since there is time enough for the chemical composition homogenization process to begin.

Key-words: Supermartenistic Stainless Steel, Niobium, Heat Treatment, Mechanical Resistance, Pitting Corrosion Resistance, Sensitization.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
2	Justificativa	6
3	Revisão Bibliográfica	7
3.1	Aços Inoxidáveis	7
3.2	Aços Inoxidáveis Martensíticos	23
3.3	Aços Inoxidáveis Supermartensíticos.....	39
4	Objetivo.....	51
5	Materiais e Métodos.....	51
5.1	Exames em Microscópio Óptico	56
5.2	Ensaio de Tração	56
5.3	Ensaio de Dureza	58
5.4	Análise Termodinâmica – Thermo-Calc	59
5.5	Ferritoscópio	59
5.6	Exames em Microscópio Eletrônico de Varredura	60
5.7	Ensaio de Corrosão.....	60
6	Resultados.....	66
6.1	Exames em Microscópio Óptico	66
6.2	Ensaio de Tração	81

6.3	Ensaio de Dureza	83
6.4	Análise Termodinâmica – Thermo-Calc	85
6.5	Ferritoscópio	97
6.6	Exames em Microscópio Eletrônico de Varredura	99
6.7	Ensaio de Corrosão.....	110
7	Discussão	123
8	Conclusões	146
9	Sugestões de Estudos Futuros.....	147
10	Referências Bibliográficas	148

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração acerca das profundidades de exploração em diferentes reservas. (PETROBRAS, 2014).	1
Figura 2: Diagrama de seleção de materiais baseado nas quantidades de CO ₂ , H ₂ S e na temperatura de aplicação. (Modificado de NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL, 2014).	2
Figura 3: Coluna convencional de produção. (ALMEIDA, 2006).	3
Figura 4: Diagrama de fases Fe-Cr calculado via software de simulação termodinâmica Thermo-Calc, usando a base de dados termodinâmicos PBIN. (Modificado de CALPHAD, 2014).	8
Figura 5: Potencial de pite (mV, ECS em 3,5% NaCl, pH 8, temperatura ambiente) em função do PREN para os principais representantes das famílias de aços inoxidáveis citadas. Os dados para potencial de pite dos aços UNS S30400, UNS S31600, UNS S43000 e UNS S32205 foram retirados dos catálogos da APERAM (http://www.aperam.com/brazil/port/arquivos/Aco-Inoxidavel-Asolucao-perfeita-para-o-desenvolvimento-sustentavel.pdf e http://www.acesita.com.br/port/arquivos/439Port_fin.pdf). O potencial de pite do aço AISI 410 foi retirado do catálogo da empresa JFE (http://www.jfe-steel.co.jp/en/products/stainless/catalog/g1e-001.pdf), já para o aço PH 13-8 (UNS S138000) o potencial de pite foi retirado de CASTELETTI, 2010.	12
Figura 6: Curva de polarização esquemática para aços inoxidáveis em solução de ácido sulfúrico (Modificado de SEDRIKS, 1996).	15
Figura 7: Efeito do teor de cromo na curva de polarização anódica de uma liga Fe-Ni-Cr em uma solução 2N H ₂ SO ₄ a 90°C. O teor de níquel das ligas varia de 8,3 a 9,8%. (Modificado de OZAWA e ENGELL, 1966, apud SEDRIKS, 1985, p.128).	15

Figura 8: Efeito da adição de molibdênio sobre a densidade de corrente crítica (eixo principal) e sobre o potencial de passivação (eixo secundário, em V, ECS) de um aço com 17%Cr em solução 1 M HCl a 29,6°C. (Modificado de LIZLOVS e BOND, 1969, apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986, p. 149).	16
Figura 9: Diagrama de Pourbaix para o sistema Cr-H ₂ O a 25°C (POURBAIX, 1974).	17
Figura 10: Diagrama de Pourbaix para o sistema Mo-H ₂ O a 25°C (Modificado de POURBAIX, 1974).....	18
Figura 11: Curvas de polarização típicas de aços inoxidáveis em solução de ácido sulfúrico com crescentes teores de cloreto (Modificado de SEDRIKS, 1996).	18
Figura 12: Efeito do tratamento térmico na susceptibilidade ao pite de um aço 18Cr-9Ni-Ti em solução FeNH ₄ (SO ₄) ₂ 12H ₂ O+3NH ₄ Cl: 1 – profundidade h do pite em mm, 2- número de pites (N) por dm ² .(ROZENFELD, 1970 apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986, p. 185)	21
Figura 13: Taxas de corrosão por pite em um aço inoxidável ferrítico com 26%Cr recozido a 899°C e posteriormente aquecido por diferentes tempos a 621°C. Teste em FeCl ₃ . (Modificado de RAREY e ARONSON, 1972 apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986, p. 187)	21
Figura 14: Diagrama esquemático dos procedimentos usados no teste DL-EPR. (Modificado de SEDRIKS, 1996) (No presente trabalho, a passivação foi levada até +500mV, ECS).	23
Figura 15: Principais aços da família martensítica. Modificado. (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; TOTTEN, 2006)	25
Figura 16: Diagrama Fe-Cr. (Modificado, LULA, 1986)	27
Figura 17: Influência da adição de C e do N na expansão do campo austenítico no sistema Fe-Cr. (Modificado, LULA, 1986)	28

Figura 18: Influência da adição de níquel no campo austenítico no sistema Fe-Cr. (Modificado, LOVEJOY, 1977)	28
Figura 19: Efeito do carbono e do nitrogênio no limite de escoamento de um aço com 12CrMoV (Modificado, BRIGGS e PARKER, 1965, apud PICKERING, 1979, p. 6)..	31
Figura 20: Relação entre a distorção do parâmetro de rede da austenita e os elementos em solução e o limite de escoamento. (Modificado, HOLMES e DYSON, 1970, apud PICKERING, 1979, p. 26).....	32
Figura 21: a) Esquema mostrando tendências esperadas em função da temperatura de revenimento para a dureza, tenacidade (medida através de testes de impacto ou de dobramento) e taxa de corrosão em aços inoxidáveis martensíticos (Modificado, LULA, 1986). b) Efeito da temperatura de revenimento nas propriedades em temperatura ambiente do aço AISI 410. Austenitização a 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo, submetido a duplo alívio de tensões a 175°C por 15 minutos, temperado em água e revenido por 2 horas, onde LR é o limite de resistência, 0,2% LE o limite de escoamento, LP o limite de proporcionalidade entre LR e 0,2%LE, RA é a redução de área, Al o alongamento em 2 polegadas e Izod é o teste usado para determinar a resistência ao impacto (Modificado, ASM METAL HANDBOOK, 1964).	34
Figura 22: Curva de revenimento para um aço com 0,14%C e 12%Cr (Modificado IRVINE et al., 1979).	36
Figura 23: Efeito do nióbio (0,25 e 0,67%) na resistência ao revenimento de um aço 0,1%C-12%Cr-NiMo (Modificado IRVINE et al., 1979).....	36
Figura 24: Valores de I_r/I_a para diferentes temperaturas de revenimento obtidas pelo teste DL-EPR. (MAGRI et al., 1999).....	38
Figura 25: Variação do grau de sensitização (razão entre a densidade de corrente de segundo máximo e a densidade de corrente crítica) com o tempo de revenimento a 550°C (Magri, 1995).	38

Figura 26: Curvas de polarização cíclica e valores médios obtidos para E_p dos três aços, SMSS+Nb, SMSS+Ti e SMSS não micro-ligado, água do mar sintética, 1 mV/s, ECS. (Modificado RODRIGUES et al., 2006).....	43
Figura 27: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos aços estudados por Picon et al. (2010).	44
Figura 28: Variação a) do limite de escoamento, do limite de resistência em MPa e alongamento (%) e b) de dureza (HRC) com a temperatura de revenimento. Amostras austenitizadas a 1040°C por 1h e revenidas por 3 horas. (Modificado ZOU et al., 2010)	45
Figura 29: Variação do alongamento (%) e da dureza (HRC) em função do tempo de revenimento a 600°C. (Modificado ZOU et al., 2010)	45
Figura 30: Fração volumétrica de austenita (%) em função da temperatura de revenimento (°C) para aços supermartensíticos com 13%Cr, 5%Ni e 1%Mo com e sem adições de Nb (Modificado de MA et al., 2011).....	47
Figura 31: Propriedades mecânicas dos aços 13%Cr em função da temperatura de revenimento. a) Limite de escoamento (LE) em MPa; b) Limite de resistência a tração (LR) em MPa; c) Alongamento (Al%) e d) Energia de impacto - ensaio Charpy a temperatura ambiente em J. (Ma et al., 2012). (Os aços contendo 2%Mo apresentados nesta figura são os mesmos aços do presente trabalho: SM2Mo e SM2MoNb.)	49
Figura 32: Curvas de polarização anódica dos aços supermartensíticos com 13%Cr estudados por Ma et al. Solução naturalmente aerada 3,5%NaCl, eletrodo de calomelano saturado. (MA et. al, 2012).....	50
Figura 33: Chapas laminadas a quente tais como recebidas. a) aço SM2Mo e b) aço SM2MoNb.	53
Figura 34: Aço SM2MoNb a) Amostra tal como recebida e b) Amostra recozida a 1050 °C por 48 h. Ambas as amostras foram atacadas eletroliticamente com 20% NaOH, microscopia ótica, 100x. (PASSANANTE et al., 2014).....	53

- Figura 35: Propriedades mecânicas de aços supermartensíticos 13%Cr em função da temperatura de revenimento com destaque para os intervalos de temperatura de 550 a 625 °C e para a temperatura intermediária de 600 °C. a) Limite de escoamento (LE) em MPa; b) Limite de resistência a tração (LR) em MPa; c) Alongamento (Al%) e d) Energia de impacto - ensaio Charpy a temperatura ambiente em J. Figuras retiradas e adaptadas de Ma et al., 2012. Os aços contendo 2%Mo apresentados nesta figura são os mesmos aços do presente trabalho: SM2Mo e SM2MoNb (Modificado, MA et al., 2012)54
- Figura 36: Esquematisação das diferentes etapas de tratamento térmico empregadas no presente trabalho.55
- Figura 37: Forno tubular usado nas etapas de tratamento térmico. Equipamento pertencente ao Laboratório de Ensaio Mecânicos do PMT/USP.....55
- Figura 38: Esquema retirado da norma ASTM A370: 2010 indicando as dimensões do corpo cilíndrico usado para ensaio de tração.....57
- Figura 39: Arranjo experimental da célula eletroquímica utilizada no ensaio: 1 – Termômetro, 2- Amostra embutida em resina, 3- Eletrodo de Calomelano Saturado, 4- Contra-eletrodo (fio de platina); 5- Nível do eletrólito;61
- Figura 40: Exemplo de curva resultante do ensaio de reativação potenciodinâmica na versão ciclo duplo (DL-EPR) usando o eletrólito 1M H₂SO₄+0,01M KSCN para o aço SM2MoNb, revenido por 1 hora a 600 °C. As densidades de corrente de ativação (*i_a*) e reativação (*i_r*) estão identificadas no gráfico.....64
- Figura 41: Exemplo de obtenção de *E_p* através do método das tangentes para o aço SM2MoNb na condição sem revenimento. Curva potencial de eletrodo (mV, ECS) em função do logaritmo da densidade de corrente (A/cm²) em solução 3,5%NaCl naturalmente aerada.65
- Figura 42: Exame metalográfico do aço SM2Mo após tratamentos térmicos de homogeneização, têmpera e revenimento por 2h a 600°C. Aumento 200X, após polimento em pano de 1 µm, sem ataque.66

Figura 43: Exame metalográfico do aço SM2MoNb após tratamentos térmicos de homogeneização e têmpera. Aumento 200X, após polimento em pano de 1 µm, sem ataque.	67
Figura 44: Micrografias do aço SM2Mo temperado, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.....	70
Figura 45: Micrografias do aço SM2MoNb temperado, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.	71
Figura 46: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 1h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.	72
Figura 47: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 1h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.	73
Figura 48: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 2h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.	75
Figura 49: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 2h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.	76
Figura 50: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 4h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.	77
Figura 51: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 4h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.	78
Figura 52: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 8h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.	79
Figura 53: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 8h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.	80
Figura 54: Valores médios de dureza em HRC para os aços SM2Mo e SM2MoNb nas diferentes condições de tratamento térmico estudadas. O valor de 32 HRC é a máxima dureza especificada pela norma ISO 6980:2007.....	83

Figura 55: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa de austenita (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2Mo.	86
Figura 56: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa de $M_{23}C_6$ (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2Mo.	87
Figura 57: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa de fase Chi (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2Mo.	88
Figura 58: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa da ferrita (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2Mo.	89
Figura 59: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa da austenita (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2MoNb.	92
Figura 60: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa de NbC (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2MoNb.....	92
Figura 61: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa da fase Chi (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2MoNb.....	93
Figura 62: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa do carboneto $M_{23}C_6$ (eixo principal) e da variação da sua composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2MoNb.	94
Figura 63: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa da ferrita (eixo principal) e da variação da sua composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM 2MoNb.	95

- Figura 64: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa de M_6C (eixo principal) e da variação da sua composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2MoNb.96
- Figura 65: Representação gráfica da fração em massa das diferentes fases precipitadas no aço SM2MoNb. No eixo principal está plotada a porcentagem em massa da fase Chi de acordo com a temperatura e no eixo secundário está a porcentagem em massa de carbonetos NbC, $M_{23}C_6$ e M_6C96
- Figura 66: Gráfico com a porcentagem de fase não magnética em função das horas de revenimento a 600°C para os aços SM2Mo e SM2MoNb.98
- Figura 67: Micrografias do aço SM2Mo na condição temperada, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X e b) elétrons secundários, aumento X20.000. 100
- Figura 68: Micrografias do aço SM2MoNb na condição temperada, reagente Vilella. a) elétrons secundários 4.000X e b) elétrons secundários 20.000X..... 101
- Figura 69: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 1h, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X e b) elétrons secundários, aumento 20.000X. 102
- Figura 70: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 1h, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X e b) elétrons secundários, aumento 20.000X. 103
- Figura 71: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 2h, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X e b) elétrons secundários, aumento 20.000X. 105
- Figura 72: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 2h, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X e b) elétrons secundários, aumento 20.000X. 106
- Figura 73: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 8h, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X, b) elétrons secundários, aumento 20.000X. 107
- Figura 74: Micrografia do aço SM2Mo revenido por 8h, reagente Vilella. Elétrons secundários, aumento 100.000X..... 108

Figura 75: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 8h, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X e b) elétrons secundários, aumento 20.000X.	109
Figura 76: Gráfico com a média e desvio padrão do grau de sensitização (%) em função do tempo de revenimento para o aço SM2Mo. DL-EPR, eletrólito 1M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN.	111
Figura 77: Valores médios e desvios padrão para o GS nas cinco condições de tratamento térmico estudadas para os aços SM2Mo e SM2MoNb. DL-EPR, eletrólito 1M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN.	114
Figura 78: Valores médios de Ep e desvios padrão encontrados para o aço SM2Mo em 3,5% NaCl, solução naturalmente aerada. Eletrodo padrão usado: eletrodo de calomelano saturado (ECS).	118
Figura 79: Valores médios de Ep e desvios padrão encontrados para o aço SM2Mo e SM2MoNb em 3,5% NaCl, solução naturalmente aerada. Eletrodo padrão usado: eletrodo de calomelano saturado (ECS).	121
Figura 80: Gráfico relacionando valores de dureza em HRC (eixo principal) e Ep (eixo secundário) em função do tempo de revenimento para o aço SM2Mo.	127
Figura 81: Difratoograma para o aço SM2Mo na condição 0h.	129
Figura 82: Difratoograma para o aço SM2Mo na condição 1h.	132
Figura 83: Difratoograma para o aço SM2Mo na condição 2h.	133
Figura 84: Difratoograma para o aço SM2Mo na condição 4h.	135
Figura 85: Difratoograma para o aço SM2Mo na condição 8h.	136
Figura 86: Gráfico relacionando valores de dureza em HRC (eixo principal) e Ep (eixo secundário) em função do tempo de revenimento para o aço SM2MoNb.	137
Figura 87: Difratoograma para o aço SM2MoNb na condição 0h.	140
Figura 88: Difratoograma para o aço SM2MoNb na condição 1h.	140

Figura 89: Difratoograma para o aço SM2MoNb na condição 2h.....	141
Figura 90: Difratoograma para o aço SM2MoNb na condição 4h.....	142
Figura 91: Difratoograma para o aço SM2MoNb na condição 8h.....	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química e propriedades mecânicas dos principais aços inoxidáveis.....	11
Tabela 2: Solubilidade do carbono e nitrogênio em ferro nas fases α e γ . Vale notar que não há impurezas como Si, Mn e outras. (LULA, 1986).....	26
Tabela 3: Efeito de diferentes elementos de liga na temperatura A_{c1} e M_s de aços inoxidáveis com 12%Cr. Mudança na temperatura em °C por porcentagem em peso de elemento adicionado. (PICKERING, 1985)	29
Tabela 4: Exemplos de composições químicas para os aços supermartensíticos (% em massa). (JOCHUM et al., 2002).	40
Tabela 5: Propriedades mecânicas típicas para aços supermartensíticos (JOCHUM et al., 2002).	40
Tabela 6: Composição química (% em massa) dos aços inoxidáveis supermartensíticos estudados por Rodrigues et al. 2006 - modificado.	42
Tabela 7: Valores de dureza, limite de escoamento, limite de resistência, alongamento e impacto para os aços estudados por Rodrigues et al. (2006 - modificado).....	42
Tabela 8: Composição química (% em massa) dos aços estudados por Picon et al. (2010).....	44
Tabela 9: composição química (% em massa) dos aços estudados em Ma et al., 2010.	47
Tabela 10: Composição química (% em massa) dos aços estudados por Ma et al. (2010, 2011, 2012 e 2013)	49
Tabela 11: Composição química dos aços SM2Mo e SM2MoNb (% em massa).....	51

Tabela 12: Dimensões retiradas da norma ASTM A370:2010 e usadas na confecção dos corpos de prova.....	57
Tabela 13: Análise para os aços SM2Mo e SM2MoNb do tamanho médio das inclusões encontradas e a porcentagem de área de inclusão em cada superfície analisada.....	68
Tabela 14: Resultados do ensaio de tração para os aços SM2Mo e SM2MoNb.	81
Tabela 15: Propriedades obtidas por Ma et al. (2012) para os mesmos aços deste trabalho, após tratamento feito a 1050°C por 30 minutos seguido de têmpera e revenido a 600°C por 2 horas.....	82
Tabela 16: Propriedades para aços com 13%Cr de acordo com a norma ISO/DIS 6980: 2007 – “Petroleum and natural gas industries — Corrosion-resistant alloy seamless tubes for use as casing, tubing and coupling stock — Technical delivery conditions”.	82
Tabela 17: Valores médios e desvios padrão (dp) de dureza Rockwell C (HRC) para os aços SM2Mo e SM2MoNb nas diferentes condições de tratamento térmico.....	83
Tabela 18: Fases encontradas no cálculo via Thermo-Calc e suas respectivas estruturas cristalinas, estequiometrias e propriedades magnéticas.	86
Tabela 19: Fases encontradas no cálculo via Thermo-Calc e suas respectivas estruturas cristalinas, estequiometrias e propriedades magnéticas.	90
Tabela 20: Porcentagem em massa das fases e suas respectivas composições químicas em equilíbrio para os aços SM2Mo e SM2MoNb a 600°C.	97
Tabela 21: Valores médios obtidos para a porcentagem das fases não magnéticas nos aços SM2Mo e SM2MoNb em diferentes tempos de revenimento na temperatura de 600°C.	98
Tabela 22: Valores médios e desvios padrão para GS, aço SM2Mo. DL-EPR, eletrólito 1M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN.	111

Tabela 23: Análise em microscópio óptico das amostras do aço SM2Mo após ensaio de GS. Aumento X500, acabamento em lixa #600.....	113
Tabela 24: Valores médios e desvios padrão para GS, aço SM2MoNb. DL-EPR, eletrólito 1M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN.	114
Tabela 25: Análise em microscópio óptico das amostras do aço SM2MoNb após ensaio de GS. Aumento X500, acabamento em lixa #600.	116
Tabela 26: Valores médios e desvios padrão encontrados para o potencial de pite do aço SM2Mo em meio naturalmente aerado de 3,5%NaCl, medidas em mV, ECS.	117
Tabela 27: Morfologia de pite e curvas típicas dos ensaios realizados nas diferentes condições de tratamento térmico para o aço SM2Mo. Aumento de 200 vezes em microscópio óptico, acabamento lixa #600.....	120
Tabela 28: Valores médios e desvios padrão encontrados para o potencial de pite do aço SM2MoNb em meio naturalmente aerado de 3,5%NaCl, medidas em mV, ECS.	121
Tabela 29: Morfologia de pite e curvas típicas dos ensaios realizados nas diferentes condições de tratamento térmico para o aço SM2MoNb. Aumento de 200 vezes em microscópio óptico, acabamento lixa #600.....	122
Tabela 30: Ângulos 2θ em que são detectados os picos de maior intensidade (I maior ou igual a 50) para as fases Ferrita, Austenita e Chi em aços inoxidáveis*.	131

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

γ – austenita;

α – ferrita alfa;

γ_{retida} – austenita retida;

Ac_1 – temperatura de fim da transformação austenítica;

Al – alongamento em %;

DSHV – válvula de segurança de subsuperfície;

E – potencial aplicado, expresso em mV (caso não haja outra definição de unidade no texto);

E_{corr} – potencial de corrosão, em mV (caso não haja outra definição de unidade no texto);

ECS – eletrodo de calomelano saturado;

E_p – potencial de pite em mV;

E_{pp} – potencial de passivação, em mV (caso não haja outra definição de unidade no texto);

E_t – potencial de transpassivação, em mV (caso não haja outra definição de unidade no texto);

EU – rosca tipo externa upset;

GS – grau de sensitização;

HRC – dureza Rockwell escala C;

i_{crit} – densidade de corrente crítica, em A/cm^2 (caso não haja outra definição de unidade no texto);

i_{pp} – densidade de corrente passiva, em A/cm^2 (caso não haja outra definição de unidade no texto);

LE – limite de escoamento em MPa;

$\log i$ – logaritmo da densidade de corrente, em A/cm^2 (caso não haja outra definição de unidade no texto);

LR – limite de resistência em MPa;

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

M_f – temperatura de final de transformação martensítica;

M_s – temperatura de início de transformação martensítica;

PREN – pitting corrosion equivalent number;

TSR – Junta telescópica;

δ – ferrita delta;

σ – fase sigma;

1 Introdução

O aumento na demanda e nos preços do petróleo têm transformado reservas antes não consideradas exploráveis em fontes economicamente viáveis de óleo e gás. Entretanto, essas reservas exigem soluções específicas para realização da exploração devido suas características particulares.

Esse é o caso das reservas do pré-sal, descobertas no Brasil em 2006 (PETROBRAS, 2009), elas estão localizadas em águas profundas, a mais de 2000 metros abaixo da lâmina d'água no caso da Bacia de Santos, sendo necessária a perfuração de cerca de 7000 metros de profundidade a partir do leito do mar (PETROBRAS, 2014), como esquematizado na Figura 1, através de uma camada de sal que possui comportamento fluido quando submetida à deformação (THE VALLOUREC OIL & GAS ONLINE MAGAZINE, 2012).

Figura 1: Ilustração acerca das profundidades de exploração em diferentes reservas. (PETROBRAS, 2014).

Além dessas características, essas reservas possuem níveis mais altos de contaminantes, tais como o ácido sulfídrico (H_2S) e o gás carbônico (CO_2), quando comparadas com reservas atualmente já exploradas no Brasil, o que aumenta a corrosividade do fluido extraído. Há também, em muitos casos, aumento das pressões e temperaturas envolvidas no processo de extração (THE VALLOUREC OIL & GAS ONLINE MAGAZINE, 2012).

Um dos principais desafios a ser enfrentado, portanto, é a especificação de materiais pois esses devem ter não só propriedades mecânicas suficientes que possibilitem suportar as altas pressões e as variações de temperaturas, como também resistência à corrosão, para evitar a falha prematura do componente. O diagrama da Figura 2 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL, 2014), exemplifica como a variação de alguns desses parâmetros influencia na escolha final do tipo de material a ser utilizado.

Figura 2: Diagrama de seleção de materiais baseado nas quantidades de CO_2 , H_2S e na temperatura de aplicação. (Modificado de NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL, 2014).

Outro ponto a ser levado em conta na escolha dos materiais a serem usados é garantir que sua integridade seja mantida durante todo o tempo de exploração da reserva, pois

a realização de manutenção e reparos não deve ser considerada já que envolve altos custos e riscos.

Tendo em vista a necessidade de materiais com maior resistência à corrosão, aços inoxidáveis e ligas de níquel passaram a ser considerados na seleção de materiais para aplicação na coluna de produção dos poços do pré-sal.

A coluna de produção, mostrada esquematicamente na Figura 3, é constituída basicamente por tubos metálicos e tem como principal função a condução dos fluidos da reserva até a superfície do poço (ALMEIDA, 2006). Como neste caso há o contato direto entre fluido e material, é essencial a escolha de materiais não só de adequada resistência mecânica, como também com apropriada resistência à corrosão.

Figura 3: Coluna convencional de produção. (ALMEIDA, 2006).

Dentre os principais aços inoxidáveis usados para essa aplicação estão a classe dos supermartensíticos, dos duplex e dos super-duplex. Os fatores determinantes para a

escolha do aço inoxidável mais apropriado como já citado anteriormente são: a composição do meio, a temperatura e a pressão de operação. (SERRA, 2010).

Essas classes de aços possuem faixas semelhantes de resistência mecânica, variando de 80 a 110 ksi de limite de escoamento, e diferem principalmente quanto à resistência à corrosão. Os aços duplex e super-duplex possuem altos teores de cromo, de 20 a 30%, e até 5% de molibdênio em sua composição, o que confere a eles maior resistência à corrosão quando comparados com as ligas supermartensíticas, que contêm de 13 a 16% de cromo e até 2% de molibdênio. Entretanto, por possuírem maior quantidade de elementos de liga, esses aços (duplex) também apresentam custos mais elevados quando comparados com os aços supermartensíticos.

Portanto, por apresentar boas propriedades mecânicas e moderada resistência à corrosão a custos menores que os duplex e super-duplex, a classe de aços supermartensíticos tem sido estudada como alternativa para aplicação no setor de óleo e gás para determinadas concentrações de CO₂ e H₂S.

Além de cromo e molibdênio nos níveis acima citados, esses aços contêm baixos teores de carbono (<0,03%) e adições de níquel da ordem de 5%. Alguns projetos de liga podem conter também a adição de elementos estabilizantes de carbono e nitrogênio tais como titânio e nióbio. Eles precipitam preferencialmente com o carbono e o nitrogênio presentes na matriz martensítica, evitando assim a precipitação de carbonetos de cromo, principalmente do tipo M₂₃C₆, que quando formados acarretam o aparecimento de regiões pobres em cromo e, conseqüentemente, ocasionam queda no desempenho do aço quanto à corrosão (KONDO et al., 1999; MA et al. 2010, MA et al. 2011, MA et al. 2012, MA et al. 2013, SCHWEITZER, 2007). Outra função dessa precipitação, na forma de carbonetos ou nitretos, é o aumento das propriedades mecânicas através do endurecimento secundário, obtido através de tratamentos térmicos posteriores, onde pode ocorrer também a formação de fases intermetálicas. (CASTELETTI et al., 2010; MA et al., 2012).

Atualmente poucos são os autores e trabalhos na literatura que tratam da adição de nióbio em aços supermartensíticos, com a presente pesquisa foram encontrados apenas: Ma et al., 2010; Ma et al., 2011; Ma et al., 2012; Ma et al., 2013; Rodrigues

et al., 2006; Picon et al., 2010; ZOU et al., 2010. Tendo isso em vista, percebe-se a necessidade de pesquisa explorando em maior detalhe o papel do nióbio nesses aços quanto às relações entre microestrutura e propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Este trabalho propõe estudar a influência da adição de 0,1% Nb sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão por pite de aço inoxidável supermartensítico 13%Cr-5%Ni-2%Mo.

2 Justificativa

A realização da presente pesquisa e outras pesquisas relacionadas com o desenvolvimento de novos materiais justificam-se, pois tratam da investigação de novas soluções para componentes utilizados na exploração do petróleo do pré-sal, reserva que impõe inúmeros desafios tecnológicos nas etapas de prospecção e tratamento, não só devido à sua localização como também a suas características. Essa busca por novos materiais contribuirá para diminuição do custo de produção dessas reservas, aumentando sua atratividade e competitividade junto ao mercado internacional. Além da busca por materiais com melhor custo/benefício, o maior conhecimento sobre as propriedades mecânicas e o comportamento desses novos materiais em diferentes meios agressivos também contribuirá para sua correta aplicação e, conseqüentemente, para a conservação do meio ambiente e para a maior segurança na operação de poços e plataformas, já que o maior conhecimento sobre os limites desses materiais diminui a incidência de falhas em serviço e a ocorrência de acidentes.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas Fe-Cr com teores de cromo em solução sólida superiores a 10,5%. Esse valor é considerado o mínimo necessário para que haja formação da chamada película passiva, uma camada de óxido de cromo responsável pela resistência à corrosão, característica dos aços inoxidáveis (SCHWEITZER, 2007).

A Figura 4 mostra o diagrama de equilíbrio para o sistema Fe-Cr, calculado via software de simulação termodinâmica Thermo-Calc. Ele apresenta as possíveis fases presentes em equilíbrio termodinâmico para diferentes combinações de teores de ferro e cromo a diferentes temperaturas. (CALPHAD, 2014).

Pelo diagrama pode ser observado que, no estado sólido, e dependendo dos teores de ferro e cromo presentes na liga, as possíveis fases de equilíbrio são: austenita (γ), ferrita alfa (α), fase sigma (σ) e as misturas $\gamma+\alpha$ e $\alpha+\sigma$.

Além do ferro e do cromo, outros elementos também integram estas ligas. Eles são adicionados para obtenção de melhor desempenho de propriedades mecânicas ou de resistência à corrosão.

De maneira geral, esses elementos podem ser classificados em dois grupos (LIPPOLD e KOTECKI, 2005):

- Elementos gamagênicos: elementos estabilizadores de austenita, sendo os principais carbono (C), nitrogênio (N), manganês (Mn) e níquel (Ni);
- Elementos alfaagênicos: elementos estabilizadores de ferrita, caso do cromo (Cr), molibdênio (Mo), titânio (Ti) e também do nióbio (Nb).

O Cr, como já citado anteriormente, é o principal elemento responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis e pode ser adicionado em teores de até

30%; adições de Mo também podem ser feitas visando melhorias na resistência à corrosão por pite e por fresta. Já o N, além da melhor resistência à corrosão, pode trazer melhorias de resistência mecânica.

O Ni é muito usado para estabilizar a fase austenítica e também ocasiona melhor desempenho em situações de corrosão sob tensão. Já o Nb e o Ti são normalmente utilizados como elementos estabilizadores do C e do N presentes no aço, eles formam carbonetos e nitretos preferencialmente ao cromo, evitando o empobrecimento de cromo na matriz que ocorre com a formação de carbonetos tipo $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 . (SCHWEITZER, 2007).

Geralmente os aços inoxidáveis são divididos em cinco grupos principais (ASM METALS HANDBOOK, 1990):

Figura 4: Diagrama de fases Fe-Cr calculado via software de simulação termodinâmica Thermo-Calc, usando a base de dados termodinâmicos PBIN. (Modificado de CALPHAD, 2014).

- **Aços Austeníticos:** são ligas Fe-Cr-Ni não magnéticas que possuem estrutura cúbica de faces centradas. Nessa classificação estão incluídas as chamadas séries 200 e 300. Os aços austeníticos apresentam boa resistência à corrosão, boa

ductilidade, estampabilidade e soldabilidade. As ligas podem conter teores de carbono que variam de 0,03 a 0,15%, os principais aços utilizam teores cada vez mais próximos do limite inferior desse intervalo e teores de cromo na faixa de 16 a 18%. A diferença principal entre as séries 200 e 300 está nos teores de níquel e manganês presentes na liga. Os aços da série 200 têm menores teores de níquel (3,5 - 6%) e maiores teores de manganês (5,5 - 10%) em relação à série 300, que possui teores de níquel variando de 8 a 15% e teores de manganês menores do que 2%. Dentre os aços mais conhecidos da família dos austeníticos estão o UNS S30400 e o UNS S31600 e suas versões baixo carbono, UNS S30403 e UNS S31603, respectivamente e cujas composições químicas e propriedades mecânicas são encontradas na Tabela 1.

- Aços Ferríticos: são ligas Fe-Cr magnéticas que possuem estrutura cúbica de corpo centrado. Elas, em conjunto com os aços inoxidáveis martensíticos, também podem ser chamadas de ligas da série 400. Usualmente possuem teores de carbono menores em relação aos aços martensíticos; já os teores de cromo podem chegar a 20%. Esses aços apresentam boa resistência a oxidação cíclica, à fadiga térmica e à corrosão sob tensão. Em aplicações que exigem soldagem, esses aços são normalmente estabilizados ao Nb e/ou ao Ti, para evitar a ocorrência de sensitização na região da solda (Gordon et al., 1996, Yoshioka et al., 1986), fenômeno que está abordado mais detalhadamente adiante. O aço normalmente usado como referência da família dos ferríticos é o aço UNS S43000, que tem sua composição química e principais propriedades mecânicas listadas na Tabela 1.

- Aços Martensíticos: assim como a classe dos ferríticos, são ligas Fe-Cr magnéticas mas possuem matriz martensítica com estrutura tetragonal compacta ou cúbica de corpo centrado, dependendo do teor de carbono presente na liga. Conforme já mencionado, eles, em conjunto com os aços ferríticos, formam a chamada série 400. Os aços martensíticos, entretanto, possuem geralmente teores mais altos de carbono, o que permite a estabilização da austenita em alta temperatura e, após resfriamento, formação de estrutura martensítica. Eles contêm em geral 12% a 14% Cr, 0,1% a 1% C, podendo apresentar adições de molibdênio de até 2,75%. Esses aços apresentam elevada resistência mecânica e, quanto à resistência à corrosão, possuem menor performance se comparados com os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, devido não só aos menores teores de cromo que possuem, como

também aos seus teores mais elevados de carbono. Quando tratados termicamente, o carbono presente nesses aços tende a precipitar com o cromo, formando precipitados do tipo $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 , acarretando empobrecimento de cromo na matriz e consequentemente menor resistência à corrosão. O representante mais conhecido da classe dos aços martensíticos é o aço UNS S41000, também apresentado quanto à composição química e propriedades mecânicas na Tabela 1. Essa classe de aços está apresentada em maior detalhe nos itens que se seguem já que é dela que derivam os aços inoxidáveis supermartensíticos, objeto de estudo deste trabalho.

- Aços Duplex: são ligas magnéticas bifásicas baseadas no sistema Fe-Cr-Ni, formadas aproximadamente por 50% de ferrita e 50% de austenita. Devido à estrutura ferrítico-austenítica e devido a sua composição química, elas apresentam propriedades mecânicas e de resistência à corrosão superiores às dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. São caracterizados pelo seu baixo teor de carbono ($<0,03\%$) e por adições de molibdênio, nitrogênio, tungstênio e cobre. O aço mais conhecido da classe duplex é o aço UNS S32205, cuja composição química e principais propriedades mecânicas se encontram na Tabela 1.
- Aços Endurecíveis por Precipitação (PH): são ligas Fe-Cr-Ni que podem ser endurecidas por tratamento de envelhecimento, através da precipitação não só de carbonetos ou nitretos como também de fases intermetálicas. Podem ser austeníticos, semi-austeníticos ou martensíticos, sendo que essa classificação é feita de acordo com a sua microestrutura na condição temperada. Para viabilizar a reação de envelhecimento, muitas vezes se utiliza o trabalho a frio e/ou a adição de elementos de liga como alumínio, titânio, nióbio e cobre. Essas ligas têm boa ductilidade e tenacidade com moderada resistência à corrosão. O aço UNS S13800 ou PH 13-8 é um exemplo dessa família e encontra-se descrito quanto à composição química e propriedade mecânica na Tabela 1.

Uma visão geral quanto à resistência à corrosão dos principais representantes dessas diferentes famílias pode ser vista na Figura 5. Ela mostra o potencial de pite (E_p) em solução de 3,5% NaCl (pH 8) à temperatura ambiente em função do Pitting Resistant Equivalent Number (PREN), número calculado a partir de uma fórmula empírica, baseada apenas na composição química e usada pela indústria em geral para

comparar os diferentes tipos de aços inoxidáveis quanto à sua resistência à corrosão por pite. Ela se baseia principalmente nos teores de Cr, Mo e N presentes no aço, principais elementos que influenciam essa propriedade. Entre as fórmulas utilizadas, tem-se a seguinte equação para cálculo do PREN:

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 30\%N \quad \text{Equação 1}$$

A Figura 5 mostra que, quanto maior o PREN, maior é a resistência à corrosão por pite do aço em questão (para a condição 3,5% NaCl, à temperatura ambiente e em pH 8).

A seguir a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é detalhada.

Tabela 1: Composição química e propriedades mecânicas dos principais aços inoxidáveis.

	Composição Química (% em massa)							Propriedades Mecânicas		
	C max	N max	Cr	Mn max	Ni	Mo	Outros	LE (MPa)	LR (MPa)	A (%)
UNS S30400	0,07	0,10	17,5-19,5	2,0	8,0-10,5	-	-	280	600	58
UNS S30403	0,03	0,10	17,5-19,5	2,0	8,0-12,0	-	-	300	680	55
UNS S31600	0,07	0,10	16,5-18,0	2,0	10,0-13,0	2,0-2,5	-	340	650	51
UNS S31603	0,03	0,10	16,5-18,0	2,0	10,0-13,0	2,0-2,5	-	340	650	51
UNS S43000	0,08	-	16,0-18,0	1,0	0,75	-	-	350	520	30
UNS S41000	0,15	-	11,5-13,5	1,0	-	-	-	276	517	30
UNS S32205	0,03	0,14-0,20	22,0-23,0	2,00	4,5-6,5	3,0-3,5	-	660	840	27
UNS S13800	0,05	0,01	12,25-13,25	0,20	7,50-8,50	2,00-2,50	0,90-1,35 Al	827	1103	17

LE = limite de escoamento; LR = limite de resistência; A = alongamento. Composição química e propriedades mecânicas dos aços UNS S30400, UNS S30403, UNS S31600, UNS S31603, UNS S43000 e UNS S32205 retiradas do Catálogo da APERAM (<http://www.aperam.com/brazil/port/arquivos/Aco-Inoxidavel-Asolucao-perfeita-para-o-desenvolvimento-sustentavel.pdf>). Os dados para os aços UNS S41000 foram retirados de SEDRIKS, 1996 e os valores para o aço PH 13-8 de NICKEL INSTITUTE (http://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/DesignGuidelinesfortheSelectionandUseofStainlessSteels_9014_.pdf#page=1).

Figura 5: Potencial de pite (mV, ECS em 3,5% NaCl, pH 8, temperatura ambiente) em função do PREN para os principais representantes das famílias de aços inoxidáveis citadas. Os dados para potencial de pite dos aços UNS S30400, UNS S31600, UNS S43000 e UNS S32205 foram retirados dos catálogos da APERAM (<http://www.aperam.com/brazil/port/arquivos/Aco-Inoxidavel-Asolucao-perfeita-para-o-desenvolvimento-sustentavel.pdf> e http://www.acesita.com.br/port/arquivos/439Port_fin.pdf). O potencial de pite do aço AISI 410 foi retirado do catálogo da empresa JFE (<http://www.jfe-steel.co.jp/en/products/stainless/catalog/g1e-001.pdf>), já para o aço PH 13-8 (UNS S138000) o potencial de pite foi retirado de CASTELETTI, 2010.

Resistência à Corrosão

De maneira geral, entende-se por corrosão o fenômeno que ocorre quando um metal é colocado em contato com um meio aquoso, o que provoca uma série de reações que resultam em perda de massa do metal ao longo do tempo.

Essa degradação é um dos tipos de corrosão que podem ocorrer no caso dos metais, ela é classificada como corrosão em meios aquosos e é um fenômeno predominantemente eletroquímico, que envolve a passagem de corrente elétrica através de uma distância finita. Essa passagem de corrente elétrica ocorre através da movimentação de partículas carregadas tais como íons e elétrons (WOLYNEC, 2003).

Existem outros três tipos de corrosão, tais como corrosão a quente, corrosão em meios orgânicos e corrosão por metais líquidos (WOLYNEC, 2003), estes não serão tratados no presente trabalho; aqui, o termo corrosão, quando empregado, se refere sempre à corrosão eletroquímica que ocorre em meios aquosos.

A troca de cargas entre metal e solução, também chamada de eletrólito, é caracterizada principalmente pela reação de dissolução anódica do metal, representada genericamente pela Equação 3 (SEDRIKS, 1986).

Como já mencionado anteriormente, a superior resistência à corrosão dos aços inoxidáveis deve-se à presença de uma película passiva que atua como uma barreira, dificultando a troca de partículas carregadas entre o metal e a solução e, por consequência, retardando a ocorrência do processo corrosivo. O cromo é o principal elemento responsável pelo desenvolvimento dessa camada passiva, pois em meio aquoso forma compostos que permanecem na superfície exposta do metal, evitando a reação de oxidação do mesmo: o fluxo de corrente cai a níveis muito pequenos, da ordem de 10^{-6} A/cm², e o material, portanto, praticamente não sofre corrosão, é dito que ele está passivado (WOLYNEC, 2003). Para que uma área suficiente do metal seja recoberta, é necessário, como já citado anteriormente, um teor mínimo de cromo em solução no metal, da ordem de 10,5% em massa (SCHWEITZER, 2007).

É importante ressaltar, entretanto, que essa condição passiva ocorre para um intervalo específico de potenciais, no qual a camada passiva é formada e se mantém estável, chamada de região passiva.

No caso de aços inoxidáveis, uma curva típica de potencial aplicado (E) versus o logaritmo da densidade de corrente (log i), conhecida como curva de polarização, é mostrada esquematicamente na Figura 6 (SEDRIKS, 1996), para uma solução de ácido sulfúrico.

Na região de sobretensão anódica percebe-se que, em potenciais imediatamente acima do potencial de corrosão (E_{corr}) – potencial que corresponde à intersecção entre a curva anódica do material e a curva catódica do hidrogênio – a curva apresenta um

trecho chamado de ativo, no qual a dissolução anódica da matriz ocorre. Nele, na medida em que o potencial aplicado aumenta também ocorre um aumento da densidade de corrente. A partir de certo ponto, quando se atinge o potencial de passivação (E_{pp}) e a chamada corrente crítica (i_{crit}) ou transição ativa/passiva, ocorre a transição do trecho ativo para o trecho passivo: a partir desse ponto, à medida em que se aumenta o valor de potencial aplicado a densidade de corrente cai, até atingir um valor muito baixo, da ordem de 10^{-6} A/cm² (WOLYNEC, 2003), a corrente nesse intervalo é chamada de corrente passiva (i_{pp}). A partir daí, aumentos de potencial são acompanhados por nenhuma ou por pequenas alterações na densidade de corrente, até ser atingido o potencial de transpassivação (E_t), que representa o potencial no qual tem início a dissolução da película passiva, e em potenciais mais elevados, a eletrólise da água com formação de oxigênio.

O intervalo de potencias em que a película passiva é estável depende de uma série de fatores, entre os mais importantes estão: a composição química do aço, o potencial e o tempo de permanência do sistema nessas condições, a composição química do eletrólito e a temperatura (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986).

Um exemplo da influência da composição química do aço no intervalo de estabilidade da camada passiva é mostrado na Figura 7; percebe-se que, na medida em que o teor de cromo do aço aumenta, o trecho ativo diminui, já que o potencial E_{pp} e a corrente i_{crit} são levados a valores mais baixos, aumentando o intervalo de passivação.

Sabe-se também que outros elementos influenciam a formação e estabilidade da película passiva, entre os que têm efeito mais significativo está o molibdênio, ele participa diretamente na película passiva em conjunto com o cromo (CLAYTON e OLEJFORD, 1995). A Figura 8 mostra o efeito da adição de diferentes teores de molibdênio em um aço com 17%Cr (LIZLOVS e BOND, 1969, apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986, p. 149). É possível observar que a adição de molibdênio ao aço acarreta, assim como o visto para o cromo na Figura 7, a diminuição nos valores de i_{crit} e E_{pp} , aumentando o intervalo de estabilidade da película passiva.

Figura 6: Curva de polarização esquemática para aços inoxidáveis em solução de ácido sulfúrico (Modificado de SEDRIKS, 1996).

Figura 7: Efeito do teor de cromo na curva de polarização anódica de uma liga Fe-Ni-Cr em uma solução 2N H_2SO_4 a $90^\circ C$. O teor de níquel das ligas varia de 8,3 a 9,8%. (Modificado de OZAWA e ENGELL, 1966, apud SEDRIKS, 1985, p.128).

Já a influência do pH do eletrólito e da sobretensão aplicada na estabilidade da película passiva podem ser vistos no diagrama de Pourbaix, diagrama de equilíbrio eletroquímico, para o sistema Cr-H₂O (Figura 9) e para o sistema Mo-H₂O (Figura 10). Pode-se observar que, pela Figura 9, dependendo do potencial aplicado e do pH do meio, pode-se estar na região de imunidade (Cr), na região passiva (Cr₂O₃ e Cr(OH)₂) ou nas regiões ativas, nas quais o cromo é mais estável na forma de íons. O mesmo é observado na Figura 10 para o molibdênio, dependendo do potencial e do pH, o Mo pode estar no campo da imunidade (Mo), na região passiva (MoO₂) ou nas regiões ativas, na qual o molibdênio é mais estável na forma de íons e, portanto, não passa mais a fazer parte da película passiva.

Figura 8: Efeito da adição de molibdênio sobre a densidade de corrente crítica (eixo principal) e sobre o potencial de passivação (eixo secundário, em V, ECS) de um aço com 17%Cr em solução 1 M HCl a 29,6°C. (Modificado de LIZLOVS e BOND, 1969, apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986, p. 149).

Um aspecto importante na corrosão de aços inoxidáveis é a presença no eletrólito de íons que desestabilizam a película passiva. Dentre os que afetam sensivelmente essa estabilidade está o íon cloreto em valores moderados de pH, que variam de 3 a 10 (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986). O efeito da presença de Cl⁻ pode ser visto na Figura 6: ela faz com que o intervalo de potenciais em que o aço inoxidável se encontra passivado seja menor; o potencial de transpassivação não chega a ser atingido e a corrente passa a aumentar em potenciais menores, indicado pela sigla Ep na Figura 6.

O potencial E_p é conhecido como o potencial de pite e é um dos parâmetros mais utilizados para caracterização da chamada corrosão por pite, um tipo frequente de corrosão localizada que ocorre nos aços inoxidáveis. Além da corrosão por pite, outras formas localizadas de ataque são importantes nos aços inoxidáveis tais como a corrosão intergranular, a corrosão por frestas e a corrosão sob tensão. Das formas de degradação sem ação de tensões mecânicas, a principal delas é a corrosão por pite.

A Figura 11 mostra, para o caso da corrosão por pite, que quanto maior a concentração de íons cloreto no eletrólito, menor é o trecho em que o aço permanece passivo, sendo menor também o potencial de pite (E_p).

Figura 9: Diagrama de Pourbaix para o sistema Cr-H₂O a 25°C (POURBAIX, 1974).

Figura 10: Diagrama de Pourbaix para o sistema Mo-H₂O a 25°C (Modificado de POURBAIX, 1974)

Figura 11: Curvas de polarização típicas de aços inoxidáveis em solução de ácido sulfúrico com crescentes teores de cloreto (Modificado de SEDRIKS, 1996).

Quando o valor de E_p é atingido, ocorre a nucleação e o crescimento contínuo de pelo menos um pite. Um pite é uma cavidade criada pela dissolução localizada da matriz metálica, e tem início em áreas vulneráveis da superfície, causadas por imperfeições na camada passiva. Os íons Cl^- presentes na solução reagem com o metal da superfície, formando cloretos metálicos que são solúveis e causando a dissolução de metal. A partir do momento em que tem início, o crescimento do pite ocorre de maneira contínua já que o processo é autocatalítico (SEDRIKS, 1986).

O potencial de pite, portanto, além de ser influenciado pelas mesmas condições que afetam a estabilidade da película passiva, já comentadas acima, é também função das imperfeições que esse filme pode apresentar. Essas últimas têm origens químicas, como por exemplo, composição química não homogênea ao longo da superfície do aço, ou físicas, como a presença de defeitos, que ocasionam enfraquecimento ou descontinuidade da película passiva (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986; BAROUX, 1995; SEDRIKS, 1996).

Entre os principais sítios de nucleação estão (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986; SEDRIKS, 1996):

- Contornos entre a matriz metálica e inclusões não metálicas, especialmente inclusões de sulfeto de manganês (MnS) que são solúveis em alguns eletrólitos.
- Regiões nos contornos de precipitados de segunda fase empobrecidas em cromo e molibdênio.
- Contornos de grão, pois normalmente são os locais onde se concentram espécies segregadas ou impurezas.
- Defeitos mecânicos superficiais tais como riscos e trincas.
- Defeitos superficiais (degraus) ocasionados pela movimentação de discordâncias.

É importante ressaltar que a presença e a quantidade desses sítios de nucleação são, por sua vez, grandemente influenciadas pelos parâmetros utilizados no processamento do aço tais como deformação a quente, deformação a frio, tratamentos térmicos aplicados e soldagem (BAROUX, 1995). A identificação exata

do potencial em que o pite se inicia e cresce é, portanto, dependente de muitas variáveis.

No presente trabalho, para estudar o efeito da adição de nióbio sobre a resistência mecânica e resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis supermartensíticos, uma das principais variáveis estudadas foi a realização de tratamentos térmicos em diferentes tempos, o que está detalhado no item 5. Materiais e Métodos. Tendo isso em vista, faz-se adiante um breve apanhado da influência do tratamento térmico sobre a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.

A realização de tratamentos térmicos nos aços em geral provoca uma série de alterações microestruturais e, dentre as mais significativas para a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, está a precipitação de fases que sejam ricas em cromo e molibdênio, já que geram em seu entorno regiões pobres nestes elementos, afetando a estabilidade da película passiva e, conseqüentemente, a resistência à corrosão dessas regiões (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986; SEDRIKS, 1996).

Os precipitados mais comuns encontrados em aços inoxidáveis e que mais afetam a resistência à corrosão são os carbonetos de cromo, principalmente do tipo Cr_{23}C_6 , já as fases que conhecidamente são mais prejudiciais a essa propriedade são as fases Chi e sigma, ricas em cromo e molibdênio e que ocorrem em aços inoxidáveis com altos teores desses elementos, caso de alguns aços austeníticos, duplex e super-ferríticos (SEDRIKS, 1996).

A Figura 12 mostra a variação da profundidade (h, em mm) e do número de pites (N, em pites/dm²) para um aço 18Cr-9Ni-Ti submetido à corrosão por pite após tratamento térmico por duas horas em diferentes temperaturas. É possível observar que na temperatura de 600°C o número de pites formados é máximo. Na Figura 13, para um aço com 26%Cr e diferentes teores de Mo tratado em diferentes tempos à temperatura de 621°C, ocorre também um ponto, por volta de 1 hora de tratamento térmico, em que a taxa de corrosão por pite é máxima.

Figura 12: Efeito do tratamento térmico na susceptibilidade ao pite de um aço 18Cr-9Ni-Ti em solução $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$: 1 – profundidade h do pite em mm, 2- número de pites (N) por dm^2 . (ROZENFELD, 1970 apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986, p. 185)

Figura 13: Taxas de corrosão por pite em um aço inoxidável ferrítico com 26%Cr recozido a 899°C e posteriormente aquecido por diferentes tempos a 621°C. Teste em FeCl_3 . (Modificado de RAREY e ARONSON, 1972 apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986, p. 187)

Uma explicação para esse fato é que à 600°C os dois aços atingem o máximo grau de sensibilização. A sensibilização é um fenômeno envolvido na corrosão localizada de aços inoxidáveis e sua ocorrência está intimamente ligada com a existência de regiões pobres em cromo. Apesar de não ser uma regra, pode-se dizer que, na maioria dos

casos, aços nessa condição sofrerão tanto a corrosão localizada, intergranular ou intragranular, quanto a corrosão por pite (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986).

O termo sensitização é empregado para designar a região empobrecida em cromo e está normalmente associado à corrosão intergranular, já que é nos contornos de grão que muitas vezes ocorre a precipitação dessas fases. Eles são locais preferenciais de precipitação por serem regiões de descontinuidades com maior coeficiente de difusão, para as quais segregam parte dos solutos na liga, permitindo também a precipitação de segunda fase.

Existem diferentes métodos para avaliação da corrosão intergranular, as primeiras técnicas que surgiram, antes do desenvolvimento das técnicas de avaliação eletroquímica, usavam imersão da amostra em ácido. As normas ASTM A262, para aços inoxidáveis austeníticos, e a ASTM A763, para aços inoxidáveis ferríticos, são as mais conhecidas (SEDRIKS, 1996).

Essas técnicas, entretanto, são destrutivas, demoradas e dispendiosas. Os métodos eletroquímicos, por outro lado, são mais rápidos, podem não ser destrutivos e, por isso, são técnicas mais atrativas e mais usadas atualmente. Tais métodos têm sido usados para indicar se há ou não sensitização e também para comparar diferentes níveis de sensitização (MAGRI et al., 1999).

Dentre os métodos eletroquímicos mais usados estão os testes realizados segundo a técnica de reativação potenciocinética (EPR), a saber: ciclo simples (S-EPR), normatizado pela ASTM G108, e duplo-ciclo (DL-EPR) (SEDRIKS, 1996). O teste S-EPR é considerado mais demorado e difícil pois, necessita de polimento fino das amostras em pasta de diamante de 1 micrometro e de medidas de tamanho de grão e, por isso, não será apresentado na presente revisão. Para suprir essas dificuldades, criou-se o teste DL-EPR, Figura 14. O grau de sensitização (GS) é dado pela relação entre I_r e I_a , esse número é proporcional a quantidade de área da superfície da amostra que está pobre em cromo.

Figura 14: Diagrama esquemático dos procedimentos usados no teste DL-EPR. (Modificado de SEDRIKS, 1996)
(No presente trabalho, a passivação foi levada até +500mV, ECS).

A seguir a família dos aços inoxidáveis martensíticos é analisada em maior detalhe quanto as diferentes composições químicas disponíveis e como estas, aliadas aos diferentes parâmetros de tratamento térmico, influenciam as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dessa família de aços inoxidáveis.

3.2 Aços Inoxidáveis Martensíticos

Tendo em vista que a classe de aços inoxidáveis supermartensíticos tem origem na família dos aços inoxidáveis martensíticos, o conhecimento mais aprofundado sobre as principais características dessa família é essencial para melhor entendimento de sua metalurgia e propriedades finais.

Entretanto, é importante ressaltar que, como será visto em mais detalhe adiante, uma das diferenças mais significativas entre as duas famílias está no teor de carbono, cerca de 10 vezes maior para os aços martensíticos quando comparados aos supermartensíticos. Portanto, é esperado que os fenômenos que ocorrem nos aços martensíticos e que tenham influência direta do teor de carbono presente na liga

ocorram em escala muito menor para os aços supermartensíticos. Essa observação será feita ao longo deste item quando for considerada relevante ao tema do presente trabalho.

Como citado anteriormente no item 3.1 Aços Inoxidáveis, aços inoxidáveis martensíticos são ligas com base no sistema Fe-Cr-C que possuem estrutura predominantemente martensítica.

O teor de cromo dessas ligas pode chegar a 18%Cr, sendo mais usual a faixa que vai de 12 a 14% de Cr, já o teor de carbono pode atingir 1,2%, sendo os teores mais usados aqueles entre 0,15 a 0,25%. Para as ligas com maiores teores de carbono pode-se atingir limites de escoamento de até 275 MPa, na condição recozida, e de 1900 MPa na condição temperada e revenida. (LIPPOLD e KOTECKI, 2005)

Além do cromo e do carbono, os aços dessa família podem ter adições de Ni, para melhorias na tenacidade, e de Mo, V e W para maior resistência mecânica em altas temperaturas, conseguida através da precipitação de carbonetos estáveis. Adições de enxofre também podem ser feitas para melhoria de usinabilidade dessas ligas. (LIPPOLD e KOTECKI, 2005)

Os principais aços da família martensítica são mostrados na Figura 15 com relação à composição química do aço AISI 410, que equivale à especificação UNS S41000, um dos mais conhecidos da família. A Figura 15 mantém a mesma nomenclatura dos autores consultados (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; TOTTEN, 2006), por isso os aços estão apresentados com a especificação AISI.

Figura 15: Principais aços da família martensítica. Modificado. (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; TOTTEN, 2006)

Metalurgia Física

Para que se tenha uma estrutura martensítica é preciso que a liga seja resfriada a partir do campo austenítico e de maneira rápida o suficiente para evitar a difusão dos elementos e a consequente decomposição da austenita – de estrutura cúbica de face centrada (CFC) – em ferrita – cúbica de corpo centrada (CCC) – e carbonetos (TSCHIPTSCHIN et al., 1988). Sendo obedecida essa condição tem-se, para os aços com altos teores de carbono (acima de 0,1%, por exemplo), uma estrutura tetragonal compacta através da transformação atérmica da austenita. Essa distorção é causada principalmente pela inibição da difusão dos intersticiais carbono e nitrogênio, ocasionada ou pelo rápido resfriamento ou por alguma dificuldade de movimentação atômica (TSCHIPTSCHIN et al., 1988).

Como mostrado na Tabela 2 (LULA, 1986), o carbono e o nitrogênio têm grande solubilidade na estrutura γ (CFC), mas baixa solubilidade na estrutura α (CCC). A 723°C, por exemplo, o carbono possui solubilidade na austenita da ordem de 0,80%,

nessa mesma temperatura a solubilidade na ferrita é menor que 0,5 ppm. Quando o resfriamento a partir do campo austenítico ocorre de maneira rápida, não proporcionando tempo suficiente para que a difusão ocorra, a martensita é formada em detrimento da formação de ferrita e de carbonetos, que são as fases esperadas de acordo com o diagrama de equilíbrio Fe-C.

Tabela 2: Solubilidade do carbono e nitrogênio em ferro nas fases α e γ . Vale notar que não há impurezas como Si, Mn e outras. (LULA, 1986)

	Temperatura (°C)	Solubilidade (% em massa)
Carbono em ferro α	723	0,02
	20	<0,00005
Carbono em ferro γ	1150	2,04
	723	0,80
Nitrogênio em ferro α	590	0,10
	20	<0,0001
Nitrogênio em ferro γ	650	2,8
	590	2,35

Os dados da Tabela 2 são para o sistema Fe-C, mas considerando-se ligas inoxidáveis – nas quais têm-se o cromo em solução sólida – a solubilidade dos intersticiais C e N são ainda menores e mantêm uma diferença proporcional às mostradas na Tabela 2 (LULA, 1986). É importante também observar que a presença de maior quantidade de elementos de liga torna as transformações nos aços inoxidáveis muito mais lentas, acarretando uma temperabilidade tão alta que torna possível a obtenção de martensita a partir de resfriamento ao ar, dependendo da espessura da peça (ASM METALS HANDBOOK, 1964).

Vale lembrar que os aços do presente estudo possuem teores de carbono quase 10 vezes menores quando comparados aos aços martensíticos mostrados na Figura 15. Com isso, é esperada uma distorção do reticulado muito menor do que a vista em aços com maiores teores de carbono, resultando, conseqüentemente, em menores tensões internas, que estariam limitadas às tensões inerentes as da transformação

martensítica, na qual uma estrutura CFC, com fator de empacotamento de 0,74, passa a uma estrutura CCC com fator de empacotamento de 0,68 sem que haja tempo suficiente para a difusão do C e N presentes na matriz.

Pelo diagrama Fe-Cr, Figura 16, percebe-se que acima de 12% Cr não haveria a possibilidade de obtenção de aços martensíticos, pois as composições estariam fora do campo austenítico. Entretanto, como pode ser visto na Figura 15, os teores de Cr de alguns dos aços inoxidáveis martensíticos mais conhecidos pode superar 12%, o que é possível graças a adição de elementos gamagênicos, tais como de C, N e Ni.

A Figura 17 (LULA, 1986), mostra a influência de adições de C e N no campo austenítico do sistema Fe-Cr. Observa-se que a presença de maiores teores desses elementos na liga possibilita a expansão do campo austenítico para maiores teores de Cr, permitindo, portanto, o desenho de liga de aços inoxidáveis martensíticos com maiores teores desse elemento.

A influência do Ni no campo γ pode ser vista na Figura 18 (LOVEJOY apud BAERLECKEN, 1961). Percebe-se que sua adição tem efeito semelhante ao do C e N: expansão do campo austenítico para maiores valores de Cr. A Figura 17 e a Figura 18 não mostram os limites do campo $\alpha + \gamma$.

Figura 16: Diagrama Fe-Cr. (Modificado, LULA, 1986)

Figura 17: Influência da adição de C e do N na expansão do campo austenítico no sistema Fe-Cr. (Modificado, LULA, 1986)

Figura 18: Influência da adição de níquel no campo austenítico no sistema Fe-Cr. (Modificado, LOVEJOY, 1977)

A adição de elementos gamagênicos leva à estabilização da austenita em um maior intervalo de temperaturas, ocasionando a diminuição da temperatura de início de transformação martensítica (M_s). Essa queda é acompanhada por um abaixamento da temperatura de final de transformação martensítica (M_f) – já que estima-se que a diferença entre a M_s e M_f é de pelo menos 150°C (IRVINE et al., 1960), o que aumenta a probabilidade da presença de austenita à temperatura ambiente, após a têmpera; chamada frequentemente de austenita retida (γ_{retida}). Isso se aplica especialmente se a temperatura M_f estiver abaixo da temperatura ambiente.

Existem atualmente equações empíricas que calculam a M_s para a transformação martensítica, baseando-se na composição química da liga. Dentre as equações existentes tem-se a equação apresentada por PICKERING, 1985:

$$M_s (^{\circ}C) = 550 - 350(\%C) - 40(\%Mn) - 20(\%Cr) - 10(\%Mo) - 8(\%W) - 35(\%V) - 10(\%Cu) + 15(\%Co) + 30(\%Al)$$

Equação 2

Percebe-se que o Cr acarreta a diminuição da temperatura M_s , principalmente pelo fato já mencionado de que sua presença em solução sólida no sistema Fe-C torna as transformações nos aços inoxidáveis muito mais lentas, daí a influência na queda da M_s .

A Tabela 3 mostra também a influência de outros elementos de liga nas temperaturas de transformação Ac_1 (temperatura de fim da transformação austenítica) e M_s .

Tabela 3: Efeito de diferentes elementos de liga na temperatura Ac_1 e M_s de aços inoxidáveis com 12%Cr. Mudança na temperatura em $^{\circ}C$ por porcentagem em peso de elemento adicionado. (PICKERING, 1985)

Elemento	Ac_1 ($^{\circ}C$)	M_s ($^{\circ}C$)
C	-	-474
Mn	-25	-33
Si	+25	-11
Ni	-30	-17
Cr	-	-17
Mo	+25	-21
W	-	-11
V	+50	-11
Co	-5	-
Cu	-	-
Al	-	-
Nb	+50	-11
N	-	-

O correto balanço de elementos de ligas alfa-gênicos e gama-gênicos é, portanto, decisivo na elaboração de aços inoxidáveis martensíticos, pois dele resultam as possíveis fases presentes no aço. Este, em conjunto com o tratamento térmico, define a microestrutura final do aço, sua resistência mecânica e consequentemente sua resistência à corrosão.

Além disso, esse balanço possibilita também a fabricação de aços martensíticos com melhor desempenho quanto à resistência à corrosão, já que permite maiores adições de Cr e também de Mo, principais elementos responsáveis pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.

Propriedades Mecânicas e Influência do Tratamento Térmico

Com relação às propriedades mecânicas, nos aços inoxidáveis martensíticos, assim como nos aços baixa liga, a dureza é governada principalmente pelo teor de C presente na matriz (ASM METALS HANDBOOK, 1964), como pode ser visto na Figura 19 (BRIGGS e PARKER, 1965, apud PICKERING, 1979, p. 6).

Em aços inoxidáveis esse efeito do carbono é mais significativo nos aços martensíticos que possuem teores de carbono acima de 0,15%, já que acima desses valores a busca principal é pela melhoria nas propriedades mecânicas, principalmente no limite de escoamento e na dureza, em detrimento a outras como ductilidade, tenacidade e a resistência à corrosão. Para aqueles inoxidáveis martensíticos com menores teores de carbono, o uso desse efeito é limitado, já que normalmente se busca um estreito compromisso entre as propriedades acima citadas.

Figura 19: Efeito do carbono e do nitrogênio no limite de escoamento de um aço com 12CrMoV (Modificado, BRIGGS e PARKER, 1965, apud PICKERING, 1979, p. 6).

A Figura 20 (HOLMES e DYSON, 1970, apud PICKERING, 1979, p. 26) mostra a influência da adição de outros elementos no aumento de resistência mecânica, nesse caso, no limite de escoamento. Apesar da Figura 20 se referir à distorção que esses elementos causam no parâmetro de rede da austenita, acredita-se que efeito semelhante pode ser atribuído a esses mesmos elementos também quando em solução na martensita, especialmente para os elementos intersticiais, que teriam papel mais significativo no endurecimento por solução sólida da martensita já que ocasionam uma deformação não regular e uma maior distorção da estrutura.

Os aços martensíticos após a têmpera são usualmente submetidos a tratamentos térmicos posteriores de revenimento com o objetivo não só de aliviar as tensões residuais do material, como também para obter o compromisso desejado entre as propriedades mecânicas finais, principalmente com relação ao limite de escoamento, tenacidade e alongamento.

Figura 20: Relação entre a distorção do parâmetro de rede da austenita e os elementos em solução e o limite de escoamento. (Modificado, HOLMES e DYSON, 1970, apud PICKERING, 1979, p. 26)

O revenimento consiste em submeter o aço a temperaturas elevadas, normalmente entre 500 e 700°C, por repetidas vezes se necessário. A escolha das temperaturas de revenimento a serem empregadas é feita de acordo com as propriedades finais objetivadas. Durante o tratamento, dependendo dos teores de carbono presente no aço, podem ocorrer diferentes fenômenos tais como a segregação do carbono para defeitos do reticulado, precipitação de diversos tipos de carbonetos, decomposição da austenita retida (γ_{retida}) e recuperação e recristalização da estrutura martensítica (TSCHIPTSCHIN et al., 1988).

A Figura 21 a) (LULA, 1986) mostra esquematicamente a tendência esperada para propriedades como a dureza, a tenacidade e a taxa de corrosão em função da temperatura de revenimento para aços inoxidáveis martensíticos. É importante observar que as tendências mostradas se aplicam para todos os tipos de aços martensíticos endurecíveis via tratamento térmico e que essas podem variar conforme

a composição química do aço estudado e o tratamento a que ele foi submetido. A taxa de corrosão aqui se refere às taxas de ataque que aços inoxidáveis martensíticos podem sofrer nos meios oxidantes em que são normalmente utilizados.

Observa-se que a dureza, que neste caso representa a resistência mecânica, tem os maiores valores para a condição sem revenimento, que é também a condição onde se encontra a melhor resistência à corrosão – já que todos os elementos estão em solução, inclusive o cromo. Entretanto, devido à maior dureza da martensita, frequentemente essa é também a condição que apresenta o menor valor de tenacidade, o que é especialmente aplicável para aços martensíticos com maiores teores de carbono, da ordem de 0,15%. No alívio de tensões, usualmente realizado entre 100 e 300°C, há uma melhoria da tenacidade – causada pela difusão do carbono para defeitos na microestrutura (TSCHIPTSCHIN et al., 1988) – e resultando apenas em leve queda na dureza.

As melhores condições de tenacidade são obtidas acima de 500°C, aqui se observa a queda gradual da dureza e da resistência à corrosão até atingirem valores mínimos. Acredita-se que nesta faixa de temperaturas ocorra a precipitação de carbonetos de cromo tipo $M_{23}C_6$, em conjunto com a recuperação – fenômeno no qual há a aniquilação e o rearranjo de discordâncias. A retirada de carbono de solução sólida e a precipitação de carbonetos explicam a queda na dureza da martensita, que perde carbono e sofre a recuperação, e a queda na resistência à corrosão, já que parte do cromo, antes completamente em solução na matriz, precipita com o carbono, deixando de participar da formação da película passiva, diminuindo a resistência do aço à corrosão. É importante lembrar que a intensidade com que o cromo precipita na forma de carboneto depende diretamente do teor de carbono presente na liga, o que, por consequência, influencia a intensidade com que essa etapa de ganho de tenacidade e de queda gradual na dureza e da resistência à corrosão ocorre.

Acima de certa temperatura a dureza volta a subir; o autor (LULA, 1986) não explica este aumento da dureza, mas acredita-se que nessas elevadas temperaturas de revenimento – acima de 800°C, ocorre a transformação da martensita em austenita e, em seguida, no resfriamento deste tratamento térmico, essa austenita se transforma

em martensita, agora não revenida, aumentando a dureza e melhorando a resistência à corrosão, já que os elementos voltam a ficar em solução sólida.

A Figura 21 b) (ASM METALS HANDBOOK, 1964), mostra os resultados obtidos a diferentes temperaturas de revenimento - 300 a 700°C aproximadamente – para o aço AISI 410. Nela é possível observar as tendências relatadas na Figura 21 a) para a dureza, resistência mecânica e tenacidade.

Figura 21: a) Esquema mostrando tendências esperadas em função da temperatura de revenimento para a dureza, tenacidade (medida através de testes de impacto ou de dobramento) e taxa de corrosão em aços inoxidáveis martensíticos (Modificado, LULA, 1986). b) Efeito da temperatura de revenimento nas propriedades em temperatura ambiente do aço AISI 410. Austenitização a 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo, submetido a duplo alívio de tensões a 175°C por 15 minutos, temperado em água e revenido por 2 horas, onde LR é o limite de resistência, 0,2% LE o limite de escoamento, LP o limite de proporcionalidade entre LR e 0,2%LE, RA é a redução de área, Al o alongamento em 2 polegadas e Izod é o teste usado para determinar a resistência ao impacto (Modificado, ASM METAL HANDBOOK, 1964).

Portanto, a definição dos parâmetros a serem usados no tratamento de revenimento após a têmpera devem ser determinados pelas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão finais que se deseja obter para o material.

Dentre os parâmetros mais importantes para a realização desse tratamento térmico estão a temperatura e o tempo. A temperatura possibilita não só a ocorrência de transformações previstas termodinamicamente, que no revenimento estão relacionadas principalmente com a precipitação de carbonetos, como também é responsável pela velocidade de difusão dos átomos, determinante da cinética das transformações e também dos fenômenos que ocorrem durante o revenimento. A extensão em que essas transformações ocorrem e o quanto as fases resultantes e suas composições se aproximam das condições de equilíbrio são função do tempo de revenimento empregado.

A influência do tempo de revenimento em aços inoxidáveis martensíticos é exemplificada na Figura 22 para um aço com 0,14%C e 12%Cr. De maneira geral, o aumento no tempo de revenimento em uma mesma temperatura ocasiona queda nos valores de dureza, que pode ser atribuída, nesse caso, ao coalescimento dos precipitados de cromo. Pode-se observar também que o coalescimento ocorre de maneira mais rápida para as maiores temperaturas. Nesse aço em particular, ocorre um endurecimento secundário para temperaturas entre 400 e 450°C, indicando, segundo o autor, IRVINE et al., 1979, a redissolução de precipitados tipo Fe_3C para a precipitação fina e dispersa de precipitados do tipo Cr_7C_3 .

Portanto, é importante ressaltar que apesar da tendência geral ser um gradual coalescimento dos precipitados e uma gradual queda na dureza com o aumento do tempo de revenimento, dependendo da composição química e dos elementos de liga presentes no aço, pode haver comportamentos distintos dos observados acima. A presença de outros elementos de liga pode provocar um atraso nas reações que ocorrem durante o revenimento e também, previamente ao coalescimento, um endurecimento secundário ocasionado pela precipitação fina e dispersa de carbonetos de elementos antes em solução sólida (PICKERING, 1985, IRVINE et al., 1979).

Um exemplo da influência da adição de elementos de liga no comportamento em função do tempo de revenimento pode ser visto na Figura 23 (IRVINE et al., 1979), no qual nióbio é adicionado em diferentes proporções a um aço 12%Cr-0,1%C.

Figura 22: Curva de revenimento para um aço com 0,14%C e 12%Cr (Modificado IRVINE et al., 1979).

Figura 23: Efeito do nióbio (0,25 e 0,67%) na resistência ao revenimento de um aço 0,1%C-12%Cr-NiMo (Modificado IRVINE et al., 1979).

Percebe-se que a adição de nióbio tem influência nas reações que ocorrem durante o revenimento: o endurecimento secundário sofre um leve atraso - isso é visto com maior clareza para a condição solubilizada a 1200°C, e, para temperaturas acima de 550°C, a queda na dureza é menor para os aços ao nióbio, mostrando maior resistência do aço ao nióbio ao revenimento em maiores temperaturas. É importante observar que, devido aos altos teores de carbono no aço em questão, quando o nióbio é adicionado ocorre a precipitação de carbonetos primários, que se formam em altas temperaturas e, por isso, não são completamente dissolvidos na solubilização e não contribuem para o aumento da dureza, acarretando uma dureza inicial mais baixa da matriz martensítica do que o aço sem nióbio, devido ao menor teor de carbono em solução sólida.

Resistência à Corrosão e Influência do Tratamento Térmico

Como já mencionado acima e no item Aços Inoxidáveis, a resistência à corrosão por pite e a sensitização são afetadas pelos fenômenos que ocorrem durante o tratamento térmico, principalmente pela precipitação de fases ricas em cromo e molibdênio, casos dos carbonetos de cromo e das fases sigma e Chi.

Magri (1995) testou a sensibilidade dos diferentes métodos disponíveis para avaliar a sensitização do aço inoxidável martensítico AISI 410 em diferentes temperaturas e tempos de revenimento. O parâmetro I_r/I_a , obtido no ensaio DL-EPR foi o que apresentou melhor sensibilidade na determinação do grau de sensitização.

Para revenimentos por 2 horas em diferentes temperaturas, o comportamento na Figura 21 a), também foi relatado por Magri et al. (1999). Segundo Magri et al. (1999), a 550°C a corrosão medida pelo grau de sensitização atinge o máximo valor, Figura 24, e depois cai, devido ao fenômeno de recuperação da sensitização, o qual está relacionado à homogeneização da composição química da matriz.

Magri (1995) também avaliou a variação do grau de sensitização com o tempo de revenimento por diferentes métodos para a temperatura de 550°C e observou que o

grau de sensitização é máximo entre 2 e 3 horas de revenimento, Figura 25, diminuindo a partir desse tempo já que ocorre a recuperação das regiões pobres em cromo. O grau de sensitização no caso da Figura 25 é avaliado através da razão entre a densidade de corrente anódica de segundo máximo (Δi_{2max}) e a densidade de corrente crítica (Δi_{crit}).

Figura 24: Valores de i_r/i_a para diferentes temperaturas de revenimento obtidas pelo teste DL-EPR. (MAGRI et al., 1999).

Figura 25: Variação do grau de sensitização (razão entre a densidade de corrente de segundo máximo e a densidade de corrente crítica) com o tempo de revenimento a 550 $^{\circ}C$ (Magri, 1995).

3.3 Aços Inoxidáveis Supermartensíticos

Aços inoxidáveis supermartensíticos são caracterizados por possuírem uma microestrutura predominantemente martensítica, podendo, de acordo com a composição química, apresentar certa fração volumétrica de ferrita delta, austenita retida e carbonetos (JOCHUM et al., 2002).

Para que a estrutura martensítica seja obtida após o resfriamento a temperatura ambiente, a solubilização completa do material deve ocorrer dentro do campo austenítico. Entretanto, o baixo nível de carbono, normalmente abaixo de 0,01%, e o mínimo teor de 11% de cromo, necessários para conferir ao aço boa soldabilidade e resistência à corrosão, respectivamente, afetam a estabilidade da fase austenítica, e tornam obrigatória a adição de elementos gamagênicos, evitando a formação de ferrita δ , prejudicial à obtenção de propriedade mecânica, trabalhabilidade a quente e resistência à corrosão sob tensão (KONDO et al., 1999).

Nos aços supermartensíticos, o níquel é o elemento mais utilizado para a estabilização da fase austenítica, sendo adicionado em teores que variam de 2 a 6,5%. Excessos de adição de níquel podem levar à presença da fase austenítica a temperatura ambiente, o que acarreta perda nas propriedades de limite de escoamento e limite de resistência mas ganho em tenacidade e alongamento. Além de cromo e níquel, esses aços também podem conter teores de molibdênio em torno de 3%, para obtenção de maior resistência à corrosão por pite (KONDO et al., 1999).

A Tabela 4 (JOCHUM et al., 2002), mostra exemplos de composições químicas típicas desses aços.

Após serem solubilizados, a temperaturas que variam de 950°C a 1050°C, os aços supermartensíticos são usualmente resfriados ao ar, graças à sua alta temperabilidade (KONDO et al., 1999; VLASTIMIL et al., 2001).

Tabela 4: Exemplos de composições químicas para os aços supermartensíticos (% em massa). (JOCHUM et al., 2002).

	C	Cr	Ni	Mo
Baixo teor de elementos de liga	<0,015	10-12	1,5-2,5	-
Médio teor de elementos de liga	<0,015	11-13	4,0-5,0	1,0-2,0
Alto teor de elementos de liga	<0,015	12	6,0-7,0	2,0-3,0

Para que se obtenha um equilíbrio entre resistência mecânica e tenacidade, após a têmpera ao ar é realizado um tratamento de revenimento, a temperaturas que podem variar entre 500°C e 700°C, dependendo da composição química do aço (TOUSSAINT e DUFRANE, 2002; JOCHUM et al., 2002). O revenimento permite o alívio de tensões residuais e, quando realizado em temperaturas acima da A_{c1} , a formação de austenita revertida, conferindo tenacidade ao material (VLASTIMIL et al., 2001).

A Tabela 5 (JOCHUM et al., 2002), mostra propriedades mecânicas típicas dos aços supermartensíticos.

Tabela 5: Propriedades mecânicas típicas para aços supermartensíticos (JOCHUM et al., 2002).

	Limite de Escoamento – LE (MPa)	Limite de Resistência a Tração – LR (MPa)	Alongamento (%min)
Baixo teor de elementos de liga	550-650	700-850	≤ 18
Médio teor de elementos de liga	550-700	750-900	≤ 18
Alto teor de elementos de liga	600-750	800-950	≤ 18

Durante o revenimento ou na soldagem de aços supermartensíticos com 13%Cr, a precipitação de carbonetos de cromo do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ ocorre com certa facilidade e em uma larga faixa de temperaturas, que vão de 400°C a 800°C (GOOCH et al., 2005).

A precipitação de uma fase contendo cromo implica em uma queda de desempenho do aço com relação à resistência à corrosão. Caso a precipitação de cromo ocorra nos contornos de grão, o que é frequente, o aço torna-se sensibilizado, podendo sofrer corrosão intergranular devido ao empobrecimento de cromo nessas regiões. Para evitar que isso ocorra, podem ser adicionados ao aço elementos fortes formadores de carbonetos, nitretos e/ou carbonitretos, eles estabilizam o carbono e nitrogênio evitando a formação de precipitados de cromo, melhorando a resistência à corrosão e trazendo aumento de resistência mecânica. Os elementos mais comumente usados como estabilizadores em aços inoxidáveis são o nióbio e o titânio.

Rodrigues et al. (2006) estudaram a adição de Nb e Ti em um aço supermartensítico contendo 12,5%Cr, 5%Ni e 2%Mo (Tabela 6). Foram avaliadas propriedades mecânicas – através de ensaio de tração, impacto e medidas de dureza – e também a resistência à corrosão por pite em água do mar sintética. As amostras foram recozidas a 1000°C e revenidas em temperaturas de 570, 610 e 630°C. As propriedades mecânicas obtidas para algumas das condições de tratamento térmico são mostradas na Tabela 7. Os autores concluíram que a adição de 0,2%Nb ou de 0,3%Ti é benéfica para a melhoria das propriedades mecânicas do aço supermartensítico, principalmente no que se refere ao impacto. A adição desses elementos promove a precipitação de carbonitretos de Nb e de Ti, o que resulta em uma microestrutura refinada e homogênea, totalmente martensítica. Quanto à resistência à corrosão, é dito que o aço ao nióbio apresentou E_p de 1110mV (curva de polarização anódica, eletrodo de calomelano saturado e varredura de 1mV/s), sendo próximo ao do aço inoxidável duplex. Exemplos de curvas obtidas e dos valores médios de E_p são apresentados na Figura 26.

Tabela 6: Composição química (% em massa) dos aços inoxidáveis supermartensíticos estudados por Rodrigues et al. 2006 - modificado.

	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	N	Outros
SMSS	12,50	5,05	2,12	0,013	0,30	0,18	<0,0010	-
SMSS+Nb	12,50	5,36	2,10	0,019	0,31	0,21	<0,0010	0,20Nb
SMSS+Ti	12,50	5,39	2,09	0,017	0,30	0,30	<0,0010	0,13Ti

Tabela 7: Valores de dureza, limite de escoamento, limite de resistência, alongamento e impacto para os aços estudados por Rodrigues et al. (2006 - modificado)

Aço	Dureza (HRC)	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)	Impacto (J)
SMSS Revenido a 570°C	26	802	840	21,0	193
SMSS+Nb Revenido a 610°C	26	860	910	20,8	199
SMSS+Ti Revenido a 570°C	28	764	804	23,7	256

Em trabalho de Picon et al. (2010), realizado aparentemente com os mesmos três aços, devido à semelhança observada nas composições químicas com as apresentadas em Rodrigues et al. (2006) – Tabela 8 – e também aos coautores coincidentes nos dois trabalhos, a resistência à corrosão por pite é avaliada em amostras recozidas a 1000°C por 45 minutos e revenidas a 570°C por 2 horas na condição polida, em água do mar com pH 8, usando-se o eletrodo de calomelano saturado como referência e a velocidade de varredura de 1mV/s. Nesse trabalho, o aço ao nióbio é o que apresenta menor resistência à corrosão por pite, Figura 27, seguido do aço sem microligante. A melhor condição quanto à resistência à corrosão por pite é observada para o aço com adição de titânio. Portanto, os resultados

apresentados por Picon et al. (2010) diferem dos apresentados por Rodrigues et al. (2006), ambos os trabalhos não mencionam o número de repetições realizadas para cada condição de ensaio e tampouco especificam se os valores apresentados são valores médios; não são apresentados também os desvios padrão, o que dificulta uma comparação entre os valores apresentados nos dois trabalhos. Nota-se ainda que os valores encontrados para o aço SMSS+Nb são conflitantes: Rodrigues et al. 2006 apresenta um E_p de 1110mV, enquanto Picon et al. 2010 apresenta aproximadamente 250mV. Esses resultados divergentes são aqui colocados já que tratam e avaliam propriedades semelhantes às dos aços estudados no presente trabalho. Outro ponto importante que deve ser ressaltado é que o valor de potencial de pite reportado por Rodrigues et al. para o aço SMSS+Nb, por volta de 1100 mV, ECS, é condizente com o de aços inoxidáveis duplex, que possuem maiores teores de Cr, N e Mo e, portanto, um PREN da ordem de 40 (Figura 5). Para aços inoxidáveis com teores de Cr da ordem de 13% e adições de 2% de Mo, caso dos aços supermartensíticos estudados no trabalho, o PREN estaria em torno de 20 (Equação 1), o que geraria uma expectativa por valores menores de potencial de pite, abaixo de 300 mV, ECS.

Figura 26: Curvas de polarização cíclica e valores médios obtidos para E_p dos três aços, SMSS+Nb, SMSS+Ti e SMSS não micro-ligado, água do mar sintética, 1 mV/s, ECS. (Modificado RODRIGUES et al., 2006)

Tabela 8: Composição química (% em massa) dos aços estudados por Picon et al. (2010).

Liga	Elementos									
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	S	P	Nb	Ti
SMSS	0,013	12,50	5,05	2,12	0,30	0,18	0,0014	0,005	-	-
SMSS+Nb	0,019	12,50	5,36	2,10	0,31	0,21	0,0010	0,005	0,20	-
SMSS+Ti	0,017	12,50	5,39	2,09	0,30	0,30	0,0010	0,005	-	0,13

Figura 27: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos aços estudados por Picon et al. (2010).

Zou et al. (2010) avaliaram a influência da temperatura e do tempo de revenimento nas propriedades mecânicas de um aço supermartensítico contendo 12,5%Cr, 4,38%Ni, 0,96%Mo, 0,02%Nb e 0,1%V, com teores de C e N da ordem de 0,022% e 0,044%, respectivamente. Foram avaliados o limite de escoamento, o limite de resistência, o alongamento e a dureza. Amostras do aço foram revenidas primeiramente nas temperaturas de 520, 560, 600, 640, 680 e 720°C por 3 horas. A temperatura de 600°C, segundo os autores, foi a que apresentou melhor compromisso entre resistência mecânica e alongamento (Figura 28) e, por isso, foi escolhida para realização de tratamentos de revenimento em diferentes tempos: 3, 6, 8, 10 e 12

horas. Feitos os tratamentos, foram medidos a dureza e o alongamento em cada condição (Figura 29). A medida que o tempo de revenimento aumenta, observam-se menores valores para a dureza e maiores valores de alongamento.

Figura 28: Variação a) do limite de escoamento, do limite de resistência em MPa e alongamento (%) e b) de dureza (HRC) com a temperatura de revenimento. Amostras austenitizadas a 1040°C por 1h e revenidas por 3 horas. (Modificado ZOU et al., 2010)

Figura 29: Variação do alongamento (%) e da dureza (HRC) em função do tempo de revenimento a 600°C. (Modificado ZOU et al., 2010)

Os resultados de propriedade mecânica medidos foram correlacionados diretamente com a porcentagem de austenita no aço, quantificada via difração de raio-X, para cada condição de tratamento térmico. A quantidade de austenita presente no aço é máxima, da ordem de 13%, para 600°C com revenimento de 3 horas, que é a condição de melhor compromisso entre alongamento, limite de escoamento e limite de resistência. Para os diferentes tempos de tratamento térmico a 600°C, ela tem o maior valor (~14%) para o tempo de 12 horas, no qual são observados o maior valor de alongamento e o menor valor de dureza (Figura 29). Os autores também mencionam a possível ocorrência de endurecimento secundário devido ao aumento de dureza observado entre 520 e 680°C, ele é atribuído à formação de carbonetos durante o revenimento e de martensita não revenida no resfriamento.

Ma Xiaoping publicou uma série de trabalhos sobre aços supermartensíticos com adição de nióbio (MA et al., 2010; MA et al., 2011; MA et al., 2012; MA et al., 2013).

Inicialmente, os autores (MA et al., 2010) estudaram a adição de Ti, Nb e V em aços supermartensíticos com 13%Cr, 5%Ni e 1%Mo. Nesse trabalho, são feitos cálculos de equilíbrio termodinâmico que revelam que a adição de Ti, Nb e V suprime a precipitação de nitretos de cromo do tipo CrN e Cr₂N. Foram realizados também diferentes tratamentos térmicos para avaliar a influência da temperatura de revenimento nas propriedades mecânicas das ligas estudadas. As amostras foram recozidas a 1050°C por 30 minutos, temperadas e revenidas por 2 horas em seis diferentes temperaturas: 550, 575, 600, 625, 650 e 700°C. Após tratadas, as amostras foram submetidas a ensaios de tração e impacto e a ensaios de corrosão por pite. Elas também foram caracterizadas quanto à sua microestrutura e a fração de austenita presente foi determinada via difração de raios-X.

As composições químicas estudadas são exibidas na Tabela 9.

Observou-se que os maiores valores de resistência mecânica, tanto para o limite de escoamento quanto para o limite de resistência, foram obtidos para o aço com adições de nióbio de 0,11%, nas temperaturas de 550, 575 e 600°C, Figura 31. Esses maiores valores de resistência mecânica correspondem aos pontos em que esse aço apresenta menores valores obtidos para o alongamento e impacto. O aço contendo vanádio é o que apresenta os menores valores para todas as propriedades testadas.

Tabela 9: composição química (% em massa) dos aços estudados em Ma et al., 2010.

	C	Cr	Ni	Mo	N	Nb	V	Ti	Al
13Cr5Ni1Mo_0.01N	0.02	12.84	4.44	0.69	0.01	—	—	—	—
13Cr5Ni1Mo_0.01N0.10Nb	0.01	13.35	5.10	1.08	0.01	0.11	—	—	—
13 Cr5Ni1Mo_0.06N 0.025Nb0.1V	0.03	12.87	5.26	0.94	0.058	0.025	0.09	0.01	0.03

Trabalhos posteriores, como em MA et al., 2011, destacam também que as diferentes composições químicas afetam de maneiras distintas a quantidade de austenita medida. Como mostra a Figura 30, o aço referência (13Cr5Ni1Mo_0.01N ou Control SMSS na Figura 30) tem o teor máximo (9,3%) de austenita formado a 625°C. Para o aço com adição de nióbio, chamado de Nb-SMSS na Figura 30, o valor máximo atingido é maior, chegando a 11,6% e ocorre em temperaturas maiores, a 650°C. Os autores denominam a austenita formada de *reversed austenite*.

Figura 30: Fração volumétrica de austenita (%) em função da temperatura de revenimento (°C) para aços supermartensíticos com 13%Cr, 5%Ni e 1%Mo com e sem adições de Nb (Modificado de MA et al., 2011).

A microestrutura do aço, além de formada por martensita revenida e austenita, contém também a precipitação de carbonetos. No aço ao nióbio eles são nanométricos e tem o tamanho variando entre 5 a 15nm. A melhor correlação entre as propriedades mecânicas é vista para a temperatura de 600°C.

Foram feitos exames mais detalhados da microestrutura e, em Ma et al. 2011, os autores concluem que a adição de nióbio ao aço supermartensítico com 13%Cr, 5%Ni e 1%Mo evita a formação de carbonetos de cromo já que combina preferencialmente

com o carbono. A formação desses carbonetos é homogênea e bem distribuída ao longo da microestrutura, o que auxilia no aumento das propriedades mecânicas.

Em Ma et al. (2012), duas novas composições químicas são submetidas a processamento semelhante aos realizados para as ligas já apresentadas. A principal mudança está no teor de molibdênio, de 2%, objetivando melhor resistência à corrosão. As amostras foram recozidas a 1050°C por 30 minutos, temperadas e revenidas por 2 horas nas mesmas temperaturas já utilizadas: 550, 575, 600, 625, 650 e 700°C. A composição química dos aços é dada na Tabela 10 e os resultados dos testes de tração e impacto estão resumidos na Figura 31.

Observa-se que os maiores valores de propriedades mecânicas são obtidos para o aço com 2%Mo e adição de nióbio (13Cr5Ni2Mo-0.1Nb0.01N) no intervalo de 550 a 625°C. A temperatura de 600°C é tida como a temperatura em que se tem o melhor compromisso entre resistência, tenacidade e alongamento. A fração de austenita máxima nos aços com 2%Mo e sem a adição de nióbio é atingida a 650°C (~10,2%). Para o aço ao nióbio, ela também é atingida a 650°C e é reportada como sendo em torno de 9,7%. (MA et al., 2013).

A resistência à corrosão por pite foi medida por curvas de polarização anódica utilizando eletrodo de calomelano saturado como referência, em solução naturalmente aerada de 3,5% NaCl a uma taxa de 2mV/s. Os resultados obtidos por Ma et al. (2012), para todos os aços, se encontram na Figura 32. De acordo com a figura, os aços com 2%Mo têm a melhor resistência à corrosão pois apresentam os maiores valores de potencial de pite, sendo o aço ao nióbio o que possui o maior valor (250mV, ECS). Eles são seguidos dos aços com 1%Mo, sendo que, novamente, o aço ao nióbio apresenta maior valor do que o aço apenas ao molibdênio (100mV, ECS).

Tabela 10: Composição química (% em massa) dos aços estudados por Ma et al. (2010, 2011, 2012 e 2013)

Steel Grade	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb	V	Ti
1MoNbVN	0.030	0.31	0.58	0.011	0.009	12.87	5.26	0.94	0.058	0.025	0.089	0.0100
1Mo	0.022	0.30	0.57	0.022	0.001	12.84	4.44	0.69	0.010	—	—	—
1MoNb	0.008	0.39	0.63	0.010	0.007	13.35	5.10	1.08	0.010	0.11	—	0.0080
2Mo	0.020	0.42	0.51	0.016	0.004	12.59	5.01	1.90	0.013	—	—	0.0062
2MoNb	0.022	0.41	0.48	0.016	0.006	12.91	5.16	2.05	0.010	0.11	—	0.0043

Figura 31: Propriedades mecânicas dos aços 13%Cr em função da temperatura de revenimento. a) Limite de escoamento (LE) em MPa; b) Limite de resistência a tração (LR) em MPa; c) Alongamento (Al%) e d) Energia de impacto - ensaio Charpy a temperatura ambiente em J. (Ma et al., 2012). (Os aços contendo 2%Mo apresentados nesta figura são os mesmos aços do presente trabalho: SM2Mo e SM2MoNb.)

Figura 32: Curvas de polarização anódica dos aços supermartensíticos com 13%Cr estudados por Ma et al. Solução naturalmente aerada 3,5%NaCl, eletrodo de calomelano saturado. (MA et. al, 2012).

A revisão bibliográfica realizada mostra que as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos apresentam forte dependência de sua composição química, temperaturas e tempos de tratamento térmico, principalmente, do revenimento. Além disso, nota-se que os aços inoxidáveis supermartensíticos, que diferem pelo baixo teor de carbono e adição de níquel, ainda foram pouco estudados pela comunidade científica.

4 Objetivo

O objetivo do presente trabalho é caracterizar as propriedades mecânicas (resistência à tração e dureza) e resistência à corrosão por pite e grau de sensitização de dois aços inoxidáveis supermartensíticos, com ênfase nos efeitos da adição de Nb.

5 Materiais e Métodos

Foram usados dois aços supermartensíticos, denominados neste trabalho de SM2Mo e SM2MoNb, cujas composições químicas são dadas na Tabela 11. Como se pode observar, os aços apresentam composição química semelhante, exceto pelo teor de nióbio de 0,11% presente no aço SM2MoNb.

Tabela 11: Composição química dos aços SM2Mo e SM2MoNb (% em massa)

	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti
SM2Mo	0,020	0,013	0,42	0,51	0,016	0,004	12,59	5,01	1,90	-	0,0062
SM2MoNb	0,022	0,010	0,41	0,48	0,016	0,006	12,91	5,16	2,05	0,11	0,0043

O material foi doado pelas universidades *McMaster University* e *North Eastern University* na forma de chapa laminada a quente com espessura final de 12 mm. O material tal como recebido pode ser visto na Figura 33.

Exames metalográficos preliminares, feitos por Calderón-Hernández e Passanante (2013), do material na condição tal como recebida, mostraram que a microestrutura é composta, para os dois aços, de uma matriz martensítica com ilhas dispersas de ferrita delta (δ). Como o objetivo deste trabalho é estudar um aço com matriz predominantemente martensítica e, como é sabido que a presença de ferrita δ é prejudicial às propriedades mecânicas (QIN et al., 2007) e de resistência à corrosão

dos aços inoxidáveis em geral (SEDRIKS, 1996 e PASSANANTE, 2014), foram realizados tratamentos térmicos visando sua eliminação.

Tais investigações indicaram que um tratamento térmico de recozimento a 1050°C por 48 horas seguido de resfriamento em óleo, elimina a ferrita delta presente no material.

A Figura 34, retirada de Passanante et al. (2014), exibe micrografias para o aço SM2MoNb antes e após o tratamento de homogeneização, comprovando a eliminação por completo da ferrita δ . Desse modo, esse tratamento foi aplicado às amostras do presente trabalho. Todos os tratamentos térmicos foram realizados nas dependências do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT/USP).

Esse mesmo estudo preliminar de Calderón-Hernández e Passanante (2013) mostrou que o recozimento por 48 horas acarreta aumento do tamanho de grão austenítico para os dois aços e, conseqüentemente, aumento dos pacotes de martensita, posteriormente formados, o que certamente influenciaria nas propriedades mecânicas finais. Por isso, após o recozimento, foi realizado tratamento térmico a 1050°C por 30 minutos para ajuste do tamanho de grão, seguido novamente de têmpera em óleo.

As amostras assim tratadas apresentaram microestrutura totalmente martensítica quando examinadas em microscópio óptico, como será mostrado no item 6. Resultados.

O próximo passo foi a escolha da temperatura de revenimento. Para tanto, consultou-se estudos anteriores realizados por Ma et al. (2012) acerca dos aços em questão.

As melhores propriedades mecânicas finais para tração e impacto para esses aços foram obtidas no intervalo de 550°C a 625°C, conforme apresentado na Revisão Bibliográfica na Figura 31 de Ma et al. (2012), reapresentada na Figura 35 com este intervalo de temperatura destacado. Tendo isso em vista, optou-se por uma temperatura intermediária de 600 °C. Além disso, vários trabalhos encontrados na literatura (ZOU et al. 2010, QIN et al. 2007, MA et al. 2010; MA et al. 2012) mencionam o tratamento de revenimento de 550 °C a 625 °C como sendo o intervalo de temperatura para obtenção das melhores propriedades mecânicas.

Figura 33: Chapas laminadas a quente tais como recebidas. a) aço SM2Mo e b) aço SM2MoNb.

Figura 34: Aço SM2MoNb a) Amostra tal como recebida e b) Amostra recozida a 1050 °C por 48 h. Ambas as amostras foram atacadas eletroliticamente com 20% NaOH, microscopia ótica, 100x. (PASSANANTE et al., 2014).

Quanto ao tempo de revenimento, encontram-se na literatura (MA et al. 2010 e MA et al. 2012) tratamentos com duração de 2 horas. No entanto, devido ao caráter investigativo do presente trabalho, fez-se a avaliação dos aços na condição sem revenimento e na condição de revenimento intermediário, com duração de 1 hora. Além disso, como forma de estudar o efeito da cinética da precipitação durante o revenimento, também foram realizados revenimentos por 4 horas e 8 horas.

Tal procedimento foi adotado para permitir entender os mecanismos que influenciam na resistência à corrosão, os quais dependem de precipitação e difusão dos elementos de liga. Após revenimento as amostras foram resfriadas ao ar.

Figura 35: Propriedades mecânicas de aços supermartensíticos 13%Cr em função da temperatura de revenimento com destaque para os intervalos de temperatura de 550 a 625 °C e para a temperatura intermediária de 600 °C. a) Limite de escoamento (LE) em MPa; b) Limite de resistência a tração (LR) em MPa; c) Alongamento (Al) e d) Energia de impacto - ensaio Charpy a temperatura ambiente em J. Figuras retiradas e adaptadas de Ma et al., 2012. Os aços contendo 2%Mo apresentados nesta figura são os mesmos aços do presente trabalho: SM2Mo e SM2MoNb (Modificado, MA et al., 2012)

A Figura 36 resume esquematicamente dos tratamentos térmicos aplicados às amostras.

Figura 36: Esquematização das diferentes etapas de tratamento térmico empregadas no presente trabalho.

No presente trabalho, as diferentes condições de tratamento térmico serão identificadas pelo tempo de revenimento a 600°C (0h para a amostra sem revenimento e 1h , 2h , 4h e 8h para as demais).

As etapas de tratamento térmico foram realizadas em forno tubular, Figura 37, com atmosfera de argônio.

Figura 37: Forno tubular usado nas etapas de tratamento térmico. Equipamento pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos do PMT/USP.

Após tratadas as amostras foram cortadas e embutidas em resina de cura a quente de modo que a face exposta, de aproximadamente 1 cm² de área, fosse aquela perpendicular ao sentido da laminação. Essas amostras foram usadas para caracterização microestrutural em microscópio óptico e eletrônico de varredura, para medições de dureza e para a realização dos ensaios referentes à resistência à corrosão por pite e à determinação do grau de sensibilização.

Para os ensaios de tração, foram usinados corpos de prova com dimensões descritas no item 5.2 Ensaaios de Tração.

Os itens a seguir apresentam em detalhes as técnicas e ensaios utilizados neste trabalho.

5.1 Exames em Microscópio Óptico

Após embutidas, as amostras nas condições 0h, 1h, 2h, 4h e 8h, foram lixadas até lixa #1200 e polidas com pasta de diamante até o pano de 1µm. Elas então foram submetidas à análise de distribuição de inclusões em microscópio óptico de acordo com a norma ASTM E45 com auxílio do software ImageJ.

Para a observação da microestrutura, as amostras polidas foram atacadas com reagente Vilella (100 ml de etanol acrescidos de 1g de ácido pícrico e 5ml de ácido clorídrico) e observadas em microscópio óptico marca OLYMPUS BX60M com diferentes aumentos.

5.2 Ensaaios de Tração

Ensaaios de tração foram realizados em corpos de prova de ambos os aços após o tratamento de recozimento, uniformização do tamanho de grão, têmpera e

revenimento a 600°C por 2 horas. Essas condições foram escolhidas para a avaliação das propriedades mecânicas devido ao já exposto acima: a temperatura de 600°C é uma temperatura intermediária no intervalo de temperaturas estudado por Ma et al. (2012) que apresentou melhores resultados de propriedades mecânicas e tenacidade.

Os corpos de prova foram preparados e ensaiados conforme a norma ASTM A370:2010 – Seção 5 a 13, indicada na norma ISO/DIS 6980:2007, a qual regula as condições de entrega de ligas resistentes à corrosão usadas em tubos sem costura para a estruturação de poços de petróleo, para realização de ensaios de tração de materiais metálicos. Três amostras cilíndricas, com dimensões indicadas na Figura 38, e explicitadas na Tabela 12, foram testadas para cada aço.

Os testes foram realizados a 24°C na máquina universal de ensaio DL 20000, com extensômetro calibrado, pertencente ao laboratório SGS LABMAT - ANÁLISES E ENSAIOS DE MATERIAIS LTDA, certificado pela NBR ISO/IEC 17025.

Figura 38: Esquema retirado da norma ASTM A370: 2010 indicando as dimensões do corpo cilíndrico usado para ensaio de tração.

Tabela 12: Dimensões retiradas da norma ASTM A370:2010 e usadas na confecção dos corpos de prova.

Itens indicados na Figura 38	Medidas em milímetros para Corpo de Prova Reduzido (de acordo com a norma ASTM A 370: 2010)
Comprimento original do corpo de prova (G)	25,0 ± 0,10
Diâmetro (D)	6,25 ± 0,12
Raio do Chanfro (R)	5
Comprimento mínimo da secção reduzida (A)	32

5.3 Ensaios de Dureza

Com o intuito de complementar a caracterização das propriedades mecânicas dos dois aços revenidos por 2 horas e de auxiliar no entendimento das possíveis transformações de fase que ocorrem ao longo dos diferentes tempos de revenimento aplicados, foram realizadas medidas de dureza.

A norma utilizada para realização das medidas de dureza foi a ASTM E18-14, indicada pela norma ISO/DIS 6980:2007, norma já citada anteriormente e que estabelece as condições para ligas resistentes à corrosão usadas em tubos sem costura para a estruturação de poços de petróleo.

A ISO/DIS 6980:2007 estabelece, para aços supermartensíticos com 13%Cr, o uso da dureza Rockwell, escala C (HRC).

As medidas foram feitas em durômetro marca Sussen – Wolpert pertencente ao PMT/USP. A carga indicada pela norma para a escala C e usada nas medidas foi de 150kgf e o indentador usado, também de acordo com a norma, foi o de diamante (formato cônico).

As amostras embutidas em baquelite foram lixadas até lixa #1200 para a realização das medidas.

Com o intuito de verificar a influência do embutimento nas medições de dureza, foram feitas medidas preliminares em amostra com e sem a baquelite e não foram constatadas diferenças significativas entre os valores encontrados para um mesmo material e na mesma condição de tratamento térmico. Tendo isso em vista, optou-se por realizar as medidas nas amostras com o embutimento.

Foram realizadas 6 a 8 medidas por amostra, as médias e desvios padrão encontrados estão apresentados no item 6. Resultados.

5.4 Análise Termodinâmica – Thermo-Calc

Com base nas composições químicas dos aços SM2Mo e SM2MoNb, foram simuladas, pelo programa de cálculo termodinâmico “Thermo-Calc”, as fases possivelmente presentes nas condições de equilíbrio termodinâmico em temperaturas de 400 a 1200°C. A versão do programa utilizada neste estudo foi a 3.1 e a base de dados a TCFE7, pertencentes ambos ao Centro Universitário da FEI.¹

Após a entrada dos dados de composição química, o programa utiliza equações termodinâmicas para encontrar as fases mais estáveis em cada temperatura e, feito o cálculo, tem-se uma lista de fases encontradas, suas respectivas frações em massa e a composição química das mesmas em função da temperatura. As composições utilizadas para o cálculo encontram-se descritas na Tabela 11.

5.5 Ferritoscópio

Dado que a revisão bibliográfica realizada indicou que aços supermartensíticos apresentam em sua microestrutura uma fração de austenita (MA et al. 2010, 2011 e 2013), utilizou-se de um ferritoscópio para determinar (indiretamente) a fração dessa fase.

O ferritoscópio é um aparelho usado para quantificar a fração de fases magnéticas presentes em uma amostra. A medição é feita utilizando o método por indução magnética, o aparelho possui uma bobina que gera um campo magnético, este sofre interferência das fases magnéticas presentes na amostra, o que é traduzido em uma voltagem medida pelo aparelho por uma segunda bobina, essa voltagem gerada é

¹ Agradecimentos ao Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco (FEI) pelo auxílio na realização dos cálculos e também na interpretação dos resultados.

proporcional a quantidade em massa de fase magnética presente (HELMUT-FISCHER, 2014).

O aparelho utilizado para realização das medidas foi o FERRITSCOPE MP30, da empresa Helmut-Fischer, pertencente ao Centro Universitário da FEI². Após calibração do equipamento, foram realizadas 10 medidas para cada condição. As amostras utilizadas nas medidas foram lixadas até lixa #600.

Para obter-se a fração de fases não magnéticas presentes em cada condição, subtraiu-se os valores obtidos de 100%. Os valores encontrados estão apresentados na forma de tabela e gráfico no item 6. Resultados.

5.6 Exames em Microscópio Eletrônico de Varredura

Com o objetivo de caracterizar fases não perceptíveis em microscópio óptico, as amostras atacadas com Vilella foram examinadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca FEI INSPECT F50, pertencente ao LabMicro do PMT/USP.

Foram realizadas imagens de elétrons secundários em aumentos de 4.000, 20.000 e 100.000 vezes.

5.7 Ensaios de Corrosão

Para os ensaios de corrosão foram feitos furos com rosca para contato elétrico nas amostras embutidas, as quais foram lixadas até lixa #600. Elas então foram ensaiadas

² Agradecimentos ao Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco (FEI) pelo auxílio na realização das medidas feitas com o ferritoscópio.

quanto ao grau de sensitização e à resistência à corrosão por pite. Os ensaios foram realizados a temperatura de $(25 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ e pelo menos cinco repetições foram feitas para cada tipo de ensaio e condição. Foram calculados média e desvio padrão dos valores dos parâmetros obtidos: grau de sensitização (GS) e potencial de pite (E_p).

O equipamento usado para realização dos ensaios foi um potenciostato/galvanostato modelo 273A, com célula de corrosão modelo K0047, eletrodo de calomelano saturado (ECS) e um fio de platina como contra eletrodo; todo o aparato experimental foi manufactured pela empresa PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR). Para a aquisição dos dados durante ensaio foi utilizado o programa PowerSuite, versão 2.58, 2003, também da PAR. A célula de corrosão utilizada pode ser vista na Figura 39.

Figura 39: Arranjo experimental da célula eletroquímica utilizada no ensaio: 1 – Termômetro, 2- Amostra embutida em resina, 3- Eletrodo de Calomelano Saturado, 4- Contra-eletrodo (fio de platina); 5- Nível do eletrólito;

Após os ensaios de corrosão, as amostras foram limpas com água destilada e álcool, secas e observadas em microscópio óptico, a fim de se verificar a morfologia de corrosão.

A seguir são descritos os ensaios de grau de sensitização e de corrosão por pite.

Ensaio de Grau de Sensitização

Quando são consultadas normas relativas à corrosão intergranular (ASTM A262, A763 e G108), o termo sensitização é empregado para designar a região empobrecida em cromo, devida à precipitação de carbonetos de cromo em aços inoxidáveis. As normas mencionam que tal região empobrecida em cromo pode dar origem à corrosão intergranular, se esta estiver localizada nos contornos de grão, mas ainda menciona que as regiões empobrecidas ao redor de carbonetos de cromo intragranulares, também contribuem para a intensidade das medidas de GS; isso é mencionado, particularmente, pela norma ASTM G108. Inclusive, essa norma menciona que após os ensaios de GS, é necessário o exame em microscópio óptico para identificar o local da sensitização, uma vez que uma sensitização intragranular, não gera corrosão intergranular, mas pode diminuir a resistência à corrosão localizada.

Isso posto, convém esclarecer que, no presente trabalho, os ensaios de determinação de GS foram utilizados para determinar a quantidade de superfície afetada pelo empobrecimento em cromo, (devido à precipitação de fases ricas em cromo e não apenas de carbonetos), além de indicar a localização dessas regiões: intergranular e/ou intragranular.

A sensitização foi avaliada por meio de curvas de reativação potenciodinâmica na versão ciclo duplo (DL-EPR), em eletrólito 1M H₂SO₄ + 0,01M KSCN. Esta solução foi escolhida após uma série de ensaios preliminares, baseados no trabalho feito por Calderón-Hernandez et al. 2012. Nele, diferentes eletrólitos com concentrações distintas de H₂SO₄ e KSCN foram estudados a fim de se determinar qual seria o mais adequado na determinação do grau de sensitização em aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr5Ni1Mo_0,06N_0,025Nb_0,1V via o método DL-EPR. Os eletrólitos de Calderón-Hernandez et al. 2012, foram testados no presente trabalho, mas os resultados não foram satisfatórios, pois as três opções apresentadas pelos

autores (Calderón-Hernandez et al., 2012) geraram graus de sensitização muito pequenos, impedindo a diferenciação das condições deste estudo. Por isso, elaborou-se um eletrólito mais agressivo, contendo 1M H₂SO₄ + 0,01M KSCN. As opções de Calderón-Hernandez et al., 2012, apresentavam menor teor de H₂SO₄ ou de KSCN. Para os aços do presente estudo, a solução 1M H₂SO₄ + 0,01M KSCN foi a que apresentou melhores resultados, já que possibilitou a maior distinção entre o grau de sensitização para cada condição de tratamento térmico estudada.

A velocidade de varredura usada foi de 1,67 mV/s, tendo início no potencial de corrosão até o potencial de 500 mV, ECS, determinado por Calderón-Hernández et al. (2012) como o potencial em que a mínima densidade de corrente na região passiva é atingida para essa classe de aços supermartensíticos.

Tendo-se alcançado o potencial de 500 mV, ECS, a polarização foi revertida até ser atingido o potencial de corrosão inicial.

O GS, expresso na forma de porcentagem, foi calculado a partir da equação:

$$GS\% = 100 * \left(\frac{i_r}{i_a} \right) \quad \text{Equação 3}$$

Onde, i_a é a densidade de corrente de ativação e i_r a densidade de corrente de reativação, ambas provenientes dos máximos picos de densidades de corrente encontrados nas curvas DL-EPR, como exemplificado na Figura 40. A rigor, pode-se fazer o quociente com as correntes de reativação e ativação, ao invés das densidades de corrente, pois a área considerada da amostra é a mesma.

O princípio desse ensaio é o da metaestabilidade da passivação das regiões empobrecidas em cromo: o primeiro trecho do ensaio, que é a região de ativação, tem o papel de eliminar a película passiva criada pela exposição do aço ao ar e corresponde à corrosão de 100% da superfície. Ao ser atingida a região de passivação – até 500mV, ECS – a passivação é refeita, e tem seu melhor desempenho quanto à corrosão, na densidade de corrente mínima, que ocorre nesse potencial. A 500 mV, ECS, tem-se, portanto, 100% da superfície recoberta por película passiva, tanto as regiões ricas em cromo, quanto aquelas mais pobres nesse elemento estão passivas. Com a diminuição do potencial de eletrodo, durante certo intervalo de potenciais, o

material ainda se encontra no trecho passivo, razão pela qual, a densidade de corrente passiva continua a diminuir (Figura 40). No entanto, ao ser atingida a região onde a passivação não é mais estável, a tendência é a dissolução da película passiva e a densidade de corrente volta a aumentar. Aqui, torna-se importante a velocidade de varredura: as baixas velocidades de varredura permitem que a termodinâmica atue, rompendo 100% da película passiva, e o valor de i_r torna-se igual a i_a ; velocidades muito altas, acabam por não permitir a ação da termodinâmica e a película não se rompe, obtendo-se um potencial de corrosão mais alto e no trecho onde ocorreria a i_r tem-se a corrente catódica, sem nenhuma corrosão. Por fim, uma velocidade de varredura de potencial intermediária permite que as regiões ricas em cromo permaneçam passivadas e as pobres nesse elemento tenham sua película passiva rompida, gerando uma somatória de correntes nessas regiões que resulta no valor i_r (menor do que i_a); tal velocidade de varredura é 1,67mV/s.

A relação entre as densidades de corrente i_r e i_a é chamada de grau de sensitização. Como mostrado na Equação 3, o GS será dado na forma de porcentagem de área da amostra que se encontra pobre em cromo.

Figura 40: Exemplo de curva resultante do ensaio de reativação potenciodinâmica na versão ciclo duplo (DL-EPR) usando o eletrólito 1M H_2SO_4 +0,01M KSCN para o aço SM2MoNb, revenido por 1 hora a 600 °C. As densidades de corrente de ativação (i_a) e reativação (i_r) estão identificadas no gráfico.

Ensaio de Corrosão por Pite

Foram feitos ensaios de polarização potenciodinâmica eletroquímica em eletrólito naturalmente aerado contendo 3,5% em massa de NaCl (ou seja: 0,6M NaCl), preparado com água destilada e deionizada e reagente padrão analítico (P.A.).

As curvas foram levantadas com uma velocidade de varredura de 1 mV/s, imposta a partir do potencial de circuito aberto, sem uso de sobretensão catódica, até que fosse atingida a densidade de corrente de 10^{-3} A/cm^2 .

O potencial de pite (E_p) foi medido como sendo o potencial em que ocorre a mudança de inclinação na curva de potencial de eletrodo *versus* densidade de corrente, através do método das tangentes, ilustrado na Figura 41. E_p é, portanto, o potencial a partir do qual foi possível a nucleação e crescimento contínuo de pelo menos um pite.

Figura 41: Exemplo de obtenção de E_p através do método das tangentes para o aço SM2MoNb na condição sem revenimento. Curva potencial de eletrodo (mV, ECS) em função do logaritmo da densidade de corrente (A/cm^2) em solução 3,5%NaCl naturalmente aerada.

6 Resultados

6.1 Exames em Microscópio Óptico

Análise de Inclusões

Os exames metalográficos dos dois aços estão apresentados na Figura 42 e Figura 43.

Figura 42: Exame metalográfico do aço SM2Mo após tratamentos térmicos de homogeneização, têmpera e revenimento por 2h a 600°C. Aumento 200X, após polimento em pano de 1 μm , sem ataque.

Figura 43: Exame metalográfico do aço SM2MoNb após tratamentos térmicos de homogeneização e têmpera. Aumento 200X, após polimento em pano de 1 μm , sem ataque.

Pode-se observar que os dois aços apresentam nível de inclusões semelhantes. Os resultados da determinação do tamanho médio das inclusões e da participação em porcentagem que estas têm na área total de cada superfície analisada, foram feitos com o auxílio do programa ImageJ, e estão mostrados na Tabela 13.

Ambos os aços apresentam resultados semelhantes quanto ao tamanho médio de inclusões e porcentagem de área que estas ocupam. O nível de inclusões, portanto, por ser muito semelhante para os dois aços, não será considerado como variável a ser analisada no presente trabalho.

Tabela 13: Análise para os aços SM2Mo e SM2MoNb do tamanho médio das inclusões encontradas e a porcentagem de área de inclusão em cada superfície analisada

SM2Mo		
	Tamanho médio (em μm)	Área (%)
Micro 1	0	0,029
Micro 2	0,019	0,031
Micro 3	0,021	0,053
Micro 4	0,013	0,029
Micro 5	0,014	0,066
Micro 6	0,017	0,036
Micro 7	0,02	0,034
Micro 8	0,022	0,022
Micro 9	0,021	0,016
Micro 10	0,031	0,015
Micro 11	0,021	0,014
Micro 12	0,02	0,027
Micro 13	0,041	0,030
média	0,02	0,031
desvio padrão	0,01	0,015

SM2MoNb		
	Tamanho médio (em μm)	Área (%)
Micro 1	0,03	0,036
Micro 2	0,02	0,032
Micro 3	0,03	0,014
Micro 4	0,04	0,040
Micro 5	0,03	0,061
Micro 6	0,02	0,026
Micro 7	0,01	0,027
Micro 8	0,02	0,019
Micro 9	0,02	0,021
Micro 10	0,02	0,042
Micro 11	0,02	0,021
Micro 12	0,02	0,036
Micro 13	0,02	0,028
média	0,02	0,030
desvio padrão	0,01	0,011

Microestrutura

Como já descrito anteriormente, amostras das condições 0h, 1h, 2h, 4h e 8h, de revenimento a 600°C, foram polidas, atacadas com reagente Vilella e observadas em microscópio óptico. As micrografias são apresentadas na Figura 44 a Figura 53, para aumentos de 500 e 1000 vezes.

A microestrutura do estado inicial (0h), que corresponde à condição temperada, para os aços SM2Mo e SM2MoNb (Figura 44 e Figura 45) é muito semelhante e constituída

por blocos de martensita. Através do ataque é possível revelar os antigos contornos de grão austeníticos em ambos os aços.

Após 1h de revenimento ainda é possível observar os antigos contornos de grão austeníticos em ambos os aços (Figura 46 e Figura 47). A microestrutura permanece sendo composta por blocos de martensita. A precipitação de fases durante o revenimento permite que a estrutura martensítica seja melhor revelada. Comparando-se as micrografias com aumento de 1000 vezes (Figura 46 b) e Figura 47 b), percebe-se que a amostra do aço SM2Mo possui visualmente maior quantidade de precipitados do que a amostra do aço SM2MoNb; esse resultado deve estar relacionado a uma maior quantidade de fases precipitadas na matriz no caso do aço SM2Mo. Vale ressaltar que é possível perceber para os dois aços sinais de precipitação fina e uniformemente distribuída.

Figura 44: Micrografias do aço SM2Mo temperado, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.

Figura 45: Micrografias do aço SM2MoNb temperado, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.

Figura 46: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 1h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.

Figura 47: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 1h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.

Essa diferença na quantidade de fases precipitadas é vista novamente e de maneira mais intensa para a condição de 2h (Figura 48 e Figura 49). Devido à maior precipitação no aço SM2Mo, é possível observar em maior detalhe e com melhor definição a estrutura martensítica em relação à condição de 1h (Figura 46) para esse mesmo aço e também em relação ao aço SM2MoNb para a mesma condição de tratamento em 2h (Figura 49). Em ambos os aços ainda são visíveis os antigos contornos de grão austeníticos para 2h de tratamento.

Em 4h ocorre um ataque mais acentuado, que talvez esteja relacionado ao coalescimento das fases precipitadas no aço SM2Mo (Figura 50), os antigos contornos de grãos austeníticos ainda podem ser vistos mas em menor intensidade. No aço SM2MoNb (Figura 51) percebe-se um aumento na quantidade de fases precipitadas na matriz, mas em menor intensidade da que foi observada no aço SM2Mo. Os grãos austeníticos que originaram a estrutura martensítica continuam a ser observados nessa condição de tratamento térmico.

A 8h continua o processo de precipitação para ambos os aços, as micrografias para o aço SM2Mo (Figura 52) mostram-se mais escurecidas com relação à condição anterior (Figura 50), evidenciando o efeito da precipitação e/ou coalescimento das fases. Para o aço SM2MoNb, a 8h (Figura 53) tem-se uma maior definição da microestrutura, principalmente quanto aos contornos pré-existentes da austenita, provavelmente causada pela continuidade do processo de precipitação.

Os exames micrográficos deixam clara a diferença entre os aços com e sem adição de Nb. Conforme relatado, as micrografias dão sinais de que há precipitação de fases durante os revenimentos e os aspectos micrográficos sugerem que a cinética de precipitação para o aço SM2Mo é mais rápida do que a do SM2MoNb, uma vez que o primeiro sempre apresenta-se mais atacado.

Figura 48: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 2h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.

Figura 49: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 2h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.

Figura 50: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 4h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.

Figura 51: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 4h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.

Figura 52: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 8h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.

Figura 53: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 8h, reagente Vilella. a) aumento X500; b) X1000.

6.2 Ensaios de Tração

Os resultados obtidos nos ensaios de tração para os aços SM2Mo e SM2MoNb são mostrados na Tabela 14.

O aço SM2MoNb apresenta valores médios de limite de escoamento (LE) e limite de resistência (LR) maiores quando comparados aos valores obtidos para o aço SM2Mo: ambos são cerca de 18% maiores do que os valores obtidos para o aço SM2Mo. Entretanto, provavelmente devido aos maiores valores de resistência mecânica obtidos, o alongamento médio para o aço SM2MoNb é 14% menor do que o do aço sem adições de nióbio.

Os valores obtidos por Ma et al. (2012), para os mesmos aços, estão mostrados na Tabela 15. Observa-se que, apesar destes serem pouco menores do que os mostrados na Tabela 14, a tendência e proporção dos resultados se mantêm: o aço ao nióbio (13Cr5Ni2Mo-0.1Nb0.01N) apresenta maiores valores para LE e LR e menores valores de alongamento, quando comparado com o aço sem adição de nióbio (13Cr5Ni2Mo-0.01N). Os valores para LE e LR são cerca de 18% maiores para o aço com nióbio e o alongamento é cerca de 14% menor, mesma proporção obtida nos resultados deste trabalho.

Tabela 14: Resultados do ensaio de tração para os aços SM2Mo e SM2MoNb.

Material	Limite de Escoamento MPa (ksi)	Limite de Resistência MPa (ksi)	Alongamento (%)
SM2Mo	814 ± 9 (118,0 ± 1,3)	875 ± 9 (126,9 ± 1,3)	19,2 ± 0,3
SM2MoNb	965 ± 24 (140,0 ± 3,5)	1036 ± 3 (150,3 ± 0,45)	16,5 ± 0,9

Tabela 15: Propriedades obtidas por Ma et al. (2012) para os mesmos aços deste trabalho, após tratamento feito a 1050°C por 30 minutos seguido de têmpera e revenido a 600°C por 2 horas.

Propriedades*	Limite de Escoamento MPa	Limite de Resistência MPa	Alongamento (%)
13Cr5Ni2Mo-0.01N	800	850	22
13Cr5Ni2Mo-0.1Nb0.01N	950	1000	19

*Valores obtidos através de leitura dos gráficos publicados por Ma et al. 2012 e mostrados na Figura 31

De acordo com a norma ISO/DIS 6980:2007, norma que regula as condições de entrega de ligas resistentes à corrosão usadas em tubos sem costura para a estruturação de poços de petróleo, os aços supermartensíticos com 13%Cr, 5%Ni e 2%Mo devem possuir propriedades mecânicas de acordo com a Tabela 16.

Os aços avaliados neste estudo, portanto, podem ser classificados de acordo com o Grau 110, já que os valores de LE, LR e alongamento atendem às especificações estabelecidas. É importante observar que o aço SM2MoNb se encontra no limite superior da norma quanto ao LE, sugerindo a obtenção de um maior grau, não especificado pela norma.

Tabela 16: Propriedades para aços com 13%Cr de acordo com a norma ISO/DIS 6980: 2007 – “Petroleum and natural gas industries — Corrosion-resistant alloy seamless tubes for use as casing, tubing and coupling stock — Technical delivery conditions”.

ISO/DIS 680	Grau	Condição de Entrega	Limite de Escoamento (MPa)		Limite de Resistência (MPa)	Alongamento* (%)	Dureza Média (HRC)
			mín.	máx.	mín.	mín.	máx.
13-5-2 (0,02%C, 13%Cr, 5%Ni, 2%Mo)	80	QT	552	655	621	12	27
	95	QT	655	758	724	10	28
	110	QT	758	965	793	9	32

QT= temperado e revenido; *alongamento mínimo calculado com base na área dos corpos de prova e no limite de resistência mínimo especificado ($AI\% = 1944 \cdot (A^{0,2}/LR^{0,9})$)

6.3 Ensaios de Dureza

Os valores médios e desvios padrão encontrados para a dureza Rockwell C (HRC) para os dois materiais e para cada uma das condições de tratamento térmico estão apresentados na Tabela 17 e Figura 54.

Tabela 17: Valores médios e desvios padrão (dp) de dureza Rockwell C (HRC) para os aços SM2Mo e SM2MoNb nas diferentes condições de tratamento térmico.

Horas (h)	SM2Mo		SM2MoNb	
	Média (HRC)	dp	Média (HRC)	dp
0	28	1	30	1
1	24	1	30	1
2	29	3	29	3
4	23	2	31	1
8	23	1	30	0

Figura 54: Valores médios de dureza em HRC para os aços SM2Mo e SM2MoNb nas diferentes condições de tratamento térmico estudadas. O valor de 32 HRC é a máxima dureza especificada pela norma ISO 6980:2007.

A norma ISO/DIS 6980:2007, estabelece, Tabela 16, que a dureza média máxima para os aços com 13-5-2 (0,02%C, 13%Cr, 5%Ni, 2%Mo) Grau 110 seja de 32 HRC, como indicado pela linha tracejada na Figura 54. Portanto, pode-se concluir que, quanto a esse requisito, ambos os aços em quaisquer das condições de tratamento térmico realizadas neste trabalho estão de acordo com o estabelecido pela norma.

É possível perceber que os valores encontrados para o aço SM2MoNb são maiores que os do aço SM2Mo em todas as condições de revenimento estudadas, a exceção apenas da condição de revenimento em 2h, na qual ambos aços apresentam mesmo valor de dureza médio e mesmo desvio padrão para as medidas realizadas; para as outras condições a dureza observada para o aço SM2MoNb é superior.

No aço SM2Mo ocorre uma queda na dureza após 1h de revenimento. Entretanto, com 2 horas de tratamento observa-se uma recuperação dessa propriedade e ocorre o máximo valor obtido. Na condição 4h é vista uma nova queda no valor médio encontrado e um aumento na dispersão dos resultados. A 8h o valor médio encontrado é o mesmo mas com menor dispersão.

Os dois aços apresentam tendências semelhantes para a dureza em função do tempo de revenimento mas com uma defasagem no tempo. O aço SM2MoNb apresenta queda no valor médio de dureza com o dobro de tempo de revenimento quando comparado ao aço SM2Mo, 2h e 1h, respectivamente. Assim como no aço SM2Mo, o aço ao nióbio também apresenta uma recuperação dos valores, 2h e 4h, respectivamente. Para 8h, o aço SM2Mo mantém a dureza mínima, já alcançada para 4h de revenimento, e o aço SM2MoNb tem pequena diminuição da dureza para esse tempo de revenimento.

A diferença de dureza entre os dois aços, bem como sua variação em função do tempo, está relacionada aos processos de precipitação de fases e seu coalescimento. No momento de aumento de dureza, entende-se que há precipitação de fase, finamente dispersa, enquanto que nos momentos de diminuição, acima de 2h, há crescimento e coalescimento. Os detalhes desse comportamento estão discutidos mais adiante, (Capítulo 7. Discussão), com o auxílio da análise por Thermo-Calc que está apresentada a seguir.

6.4 Análise Termodinâmica – Thermo-Calc

O principal objetivo do cálculo feito via Thermo-Calc foi o de identificar tendências quanto às fases presentes nos aços estudados e nas condições de tratamento térmico realizadas. Os dados obtidos auxiliam também no embasamento para a interpretação dos resultados dos ensaios de corrosão e de caracterização mecânica e também na identificação de possíveis mecanismos atuantes no aço. A seguir são apresentados os resultados obtidos para cada aço.

Aço SM2Mo

As fases encontradas pelo cálculo e suas respectivas células unitárias, estequiometria e propriedade magnética estão listadas na Tabela 18.

As fórmulas químicas das fases $M_{23}C_6$ e Chi, apresentadas na Tabela 18 foram obtidas a partir da conversão da fração em massa em porcentagem atômica encontradas na análise por Thermo-Calc. As proporções atômicas encontradas foram comparadas com as apresentadas na literatura (ASM METAL HANDBOOK, 1990; TOTTEN, 2006; LO, 2009) e, então, foi escolhida a mais próxima dessa literatura. As propriedades magnéticas foram retiradas da literatura (LO, 2009; PADILHA, 2006; HALL e ALGIE, 1966; JOUBERT e PHEJAR, 2009)

Na Figura 55 tem-se no eixo principal a fração em massa da fase austenítica presente no aço SM2Mo em diferentes temperaturas, já no eixo secundário são mostradas as variações ocorridas quanto à composição química da fase em função da temperatura. Nas condições de equilíbrio, segundo os cálculos, acima de 803°C o aço é completamente austenítico. A 803°C, inicia-se a decomposição da fase austenítica e os teores presentes dessa fase gradativamente diminuem. Entretanto, esta fase continua presente mesmo a temperaturas em torno de 400°C, apresentando teores de 3,8%. Observa-se que em condições de resfriamento a austenita é gradativamente enriquecida em Ni e empobrecida nos demais elementos como C, Mo e Cr.

Tabela 18: Fases encontradas no cálculo via Thermo-Calc e suas respectivas estruturas cristalinas, estequiometrias e propriedades magnéticas.

Fase	Célula Unitária, Estequiometria e Propriedade Magnética
Austenita	CFC – baseada no sistema Fe-C-Cr-Ni – não magnética
Ferrita Alfa	CCC – baseada no sistema Fe-C-Cr – magnética
Carboneto $M_{23}C_6$	CFC – $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ – não magnética
Fase G	CFC – $(Ni,Fe,Cr)_{16}(Nb,Ti)_6Si_7$ – não magnética
Fase Chi	CCC – $(Fe,Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$ – não magnética
Fase Sigma	Tetragonal – $(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$ – não magnética
Fase Mu	Romboédrica – $(Cr, Fe, Mo)_4$ – não magnética

Figura 55: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa de austenita (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2Mo.

A Figura 56 mostra que a formação dos carbonetos ricos em cromo, do tipo $M_{23}C_6$, inicia-se a 830°C – temperatura acima da do início da decomposição da austenita (803°C), e a precipitação segue até 400°C. Destaca-se que a fração em massa desses

carbonetos é máxima (0,39%) no intervalo de 400 a 600°C. A composição química do carboneto se mantém praticamente constante durante todo o intervalo de temperaturas estudado, a exceção do empobrecimento em Ni, que ocorre a medida em que a temperatura diminui.

No intervalo entre 480 a 800°C, como mostra a Figura 57, tem-se também a presença da chamada fase Chi, rica em Fe, Cr e Mo, e de estequiometria próxima à da mostrada na Tabela 18. A máxima formação de fase Chi ocorre a aproximadamente 500°C, cerca de 6,26%. Com a diminuição da temperatura, observa-se um enriquecimento gradual nos teores de Ni e Cr presentes nessa fase na condição de equilíbrio. A temperatura de início de precipitação de fase Chi, é praticamente coincidente com a da decomposição da austenita (803°C).

Figura 56: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa de $M_{23}C_6$ (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2Mo.

No intervalo de 400 a 730°C, como mostra a Figura 58, tem-se a formação da ferrita α , para a qual a fração mássica máxima de 91,16% é atingida a 480°C. Convém notar

que essa temperatura coincide com o término da estabilidade da fase Chi, que é uma fase que consome Fe, Cr e Mo. O Cr e o Mo acabam diminuindo na fase ferrítica, o que parece num primeiro momento contraditório, mas isso é devido à precipitação de outras fases (como $M_{23}C_6$ – Figura 56 e fase Chi – Figura 57), gerando o aumento do teor de Fe na ferrita, além do aumento da fração de ferrita.

Figura 57: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa de fase Chi (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2Mo.

Figura 58: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa da ferrita (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2Mo.

Entre 400 e 500°C o Thermo-Calc também prevê o início da precipitação das fases G, Mu e Sigma. Entretanto, como os intervalos de formação dessas fases não coincidem com as temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos realizados neste trabalho, estas não foram aqui consideradas. Além disso, a cinética de formação dessas fases é muito lenta nessas temperaturas, devido às baixas temperaturas e aos elevados teores de Ni, Cr e/ou Mo exigidos em suas composições químicas.

Aço SM2MoNb

Para o aço com adição de nióbio as fases encontradas pelo cálculo do programa, suas respectivas células unitárias, estequiometria e propriedades magnéticas estão listadas na Tabela 19.

Tabela 19: Fases encontradas no cálculo via Thermo-Calc e suas respectivas estruturas cristalinas, estequiometrias e propriedades magnéticas.

Fase	Tipo de Estrutura Cristalina e Estequiometria
Austenita	CFC – baseada no sistema Fe-C-Cr-Ni – não magnética
Ferrita Alfa	CCC – baseada no sistema Fe-C-Cr - magnética
Carboneto $M_{23}C_6$	CFC – (Cr,Fe,Mo) ₂₃ C ₆ – não magnética
Fase G	CFC – (Ni,Fe,Cr) ₁₆ (Nb,Ti) ₆ Si ₇ – não magnética
Carboneto MC	CFC – NbC – não magnética
Fase Chi	CCC – (Fe,Ni) ₃₆ Cr ₁₈ Mo ₄ – não magnética
Fase Sigma	Tetragonal – (Fe,Ni) _x (Cr,Mo) _y – não magnética
Fase Mu	Romboédrica – (Cr, Fe, Mo) ₄ – não magnética
Carboneto M_6C	CFC – (Fe,Nb,Cr,Mo) ₆ C – não magnética

Os mesmos procedimentos da construção da Tabela 18 foram aplicados à Tabela 19. A comparação das fórmulas químicas das fases foi feita através das referências ASM Metal Handbook (1990), Totten (2006) e Lo (2009). As propriedades magnéticas foram retiradas da literatura (LO, 2009; PADILHA, 2006; HALL e ALGIE, 1966; JOUBERT e PHEJAR, 2009).

Portanto, quando comparado com o aço SM2Mo, observam-se duas novas fases presentes em equilíbrio no aço, ambas compostas por carbono. Uma delas é rica em Nb, na forma de NbC, e a outra rica em Mo, a M_6C , onde M representa átomos metálicos, nesse caso Fe, Nb, Cr e Mo.

A Figura 59 mostra a variação da fração em massa da fase austenítica com a temperatura. Acima de 830°C a austenita é a fase predominante no equilíbrio. No intervalo que vai de 400 a 830°C a fração gradualmente diminui, assim como no aço SM2Mo.

A adição de nióbio, de acordo com o cálculo, altera o intervalo de estabilidade da austenita em 27°C. Comparando-se os dois aços, percebem-se apenas pequenas mudanças nas frações mássicas da austenita: a 400°C, por exemplo, a austenita continua a ser estável, tendo teores ligeiramente menores do que no aço SM2Mo, da ordem de 3,63%. Assim como no aço SM2Mo, para o aço SM2MoNb também existem variações na composição química da austenita presente durante o intervalo de temperaturas analisado. A medida em que o aço é resfriado, a austenita é empobrecida nos elementos C, Cr, Mo e Nb e enriquecida em Ni, isso é consequência das fases que se precipitam abaixo de 830°C.

O NbC é a primeira fase a ser formada e sua precipitação tem início ainda na matriz 100% austenítica, à temperatura de 1046°C, como mostra a Figura 60. O intervalo de precipitação dessa fase vai de 576 a 1046°C e sua maior fração em massa, cerca de 0,12%, ocorre de 600 a 790°C. Quanto à composição química, as quantidades de Nb e C se mantêm praticamente constantes no intervalo de equilíbrio da fase, percebe-se a presença de pequena quantidade de Cr na composição do precipitado.

Como também ocorreu para o aço SM2Mo, a fase Chi, mostrada na Figura 61, tem o início de sua precipitação atrelada ao início da decomposição da fase austenítica, que para o aço SM2MoNb ocorre numa temperatura maior: 830°C. Esta segue estável até a temperatura de 478°C; nota-se, portanto, que a adição de Nb ampliou o intervalo de temperatura onde a fase Chi é estável. O valor máximo da fração de Chi precipitada é atingido a 490°C, cerca de 7,48%, a qual é maior que a obtida para o aço SM2Mo: 6,3% (a 503°C). Novamente, como no caso do aço SM2Mo, no resfriamento a mudança mais significativa na composição química ocorre para o Ni e Cr, os quais têm seus teores enriquecidos nas temperaturas mais baixas; os teores de Fe e Mo sofrem leve empobrecimento.

Figura 59: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa da austenita (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2MoNb.

Figura 60: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa de NbC (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2MoNb.

Figura 61: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa da fase Chi (eixo principal) e da variação da composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2MoNb.

O intervalo de precipitação de carbonetos ricos em cromo tipo $M_{23}C_6$ se estende de 400 até 790°C, como mostra a Figura 62. A precipitação dessa fase atinge um máximo de 0,43% para o intervalo de 400 a 527°C. Pode-se observar que a presença de Nb na liga diminui o intervalo de precipitação do $M_{23}C_6$ em aproximadamente 40°C. Como já visto, o carboneto formado possui em sua composição C, Cr, Mo e Ni e tem composição praticamente constante desses elementos durante o intervalo de precipitação observado, exceto pelo empobrecimento de Ni. Deve-se lembrar de que esta análise trata de condição de equilíbrio, onde há tempo suficiente para que as fases dissolvam e precipitem conforme determina o resultado termodinâmico. Como em temperaturas mais altas no aço SM2MoNb já se tem a precipitação de C com o elemento Nb, a precipitação de $M_{23}C_6$ em temperaturas mais baixas ficará suprimida devido à difusão mais lenta.

Figura 62: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa do carboneto M₂₃C₆ (eixo principal) e da variação da sua composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2MoNb.

No sentido do resfriamento, a 730°C tem-se o início da formação da ferrita, Figura 63, que prossegue até 400°C, temperatura na qual o maior valor de fração em massa é encontrado para esta fase, em torno de 90% (478°C). Analogamente ao aço SM2Mo, na condição de resfriamento a fase ferrítica, do aço SM2MoNb, é empobrecida nos principais elementos presentes na liga (Cr e Mo) mas é enriquecida em Ni e Fe. Isso se deve, como já mencionado, à precipitação de fase Chi e, agora, de M₂₃C₆, que contém Cr e Mo, entretanto, deve-se lembrar de que, como mencionado acima, a presença de Nb evitará essa precipitação devido à formação de NbC em maiores temperaturas e à lenta cinética de difusão nas temperaturas mais baixas que impedem a dissolução de NbC para formação de M₂₃C₆. Em resumo, o empobrecimento em Cr e Mo, da fase ferrita dos dois aços, é devida principalmente à precipitação de fase Chi.

Entre as diferentes fases observadas no aço SM2MoNb quando comparado com o aço SM2Mo, tem-se, além da precipitação de NbC, a precipitação de um carboneto

rico em Mo e de estequiometria M_6C , onde M representa a presença de átomos metálicos, nesse caso específico de Mo, Fe, Cr, Ni e Nb. Essa fase tem um pequeno intervalo de precipitação: 527 a 598°C, como mostra a Figura 64. A máxima porcentagem mássica é de 0,79%, a 545°C. A precipitação dessa fase é a principal causa da diminuição da porcentagem das fases Chi (Figura 61) e $M_{23}C_6$ (Figura 62) nesse intervalo de temperaturas, como mostra a Figura 65. No entanto, deve-se lembrar de que a presença de Nb suprime a precipitação de outros tipos de carbonetos em temperaturas mais baixas, conforme já comentado anteriormente.

Assim como no aço SM2Mo, de 400 a 500°C o Thermo-Calc prevê também o início da precipitação das fases G, Mu e Sigma. Entretanto, como já justificado, estas não foram aqui consideradas.

Um resumo dos dados obtidos com a análise por Thermo-Calc a 600°C é apresentado na Tabela 20.

Figura 63: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa da ferrita (eixo principal) e da variação da sua composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM 2MoNb.

Figura 64: Cálculo via Thermo-Calc da fração em massa de M₆C (eixo principal) e da variação da sua composição química (eixo secundário) em função da temperatura para o aço SM2MoNb.

Figura 65: Representação gráfica da fração em massa das diferentes fases precipitadas no aço SM2MoNb. No eixo principal está plotada a porcentagem em massa da fase Chi de acordo com a temperatura e no eixo secundário está a porcentagem em massa de carbonetos NbC, M₂₃C₆ e M₆C.

Tabela 20: Porcentagem em massa das fases e suas respectivas composições químicas em equilíbrio para os aços SM2Mo e SM2MoNb a 600°C.

SM2Mo a 600°C								
Fase	% em massa	Composição Química (%)						
		Fe	C	Cr	Ni	Mo	Nb	Si+Mn
Austenita	15,3	72,4	2 ppm	10,9	13,0	1,1	-	2,6
Ferrita	79,9	82,5	$7,9 \times 10^{-6}$	12,1	3,6	1,1	-	0,7
M ₂₃ C ₆	0,4	9,3	5,1	65,4	0,3	19,9	-	0,03
Chi	4,4	57,3	-	21,9	3,3	17,5	-	-
SM2MoNb a 600°C								
Fase	% em massa	Composição Química (%)						
		Fe	C	Cr	Ni	Mo	Nb	Si+Mn
Austenita	16,1	72,2	1,9 ppm	11,1	13,1	1,1	67 ppm	2,4
Ferrita	77,7	82,2	0,1 ppm	12,5	3,7	1,1	73 ppm	0,7
NbC	0,1	54 ppm	10,4	0,2	$2,2 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-5}$	89,4	0,4 ppm
M ₂₃ C ₆	0,2	9,1	5,1	65,6	0,3	19,9	-	0,02
Chi	5,9	57,3	-	22,2	3,36	17,2	-	-
M ₆ C	-	-	-	-	-	-	-	-

6.5 Ferritoscópio

Os resultados obtidos com o ferritoscópio foram convertidos em porcentagem de fase não magnética, conforme indicado no item 5.5 Ferritoscópio. Os valores médios obtidos para as fases não magnéticas, presentes nos aços SM2Mo e SM2MoNb, nas diferentes condições de tratamento térmico utilizadas, são mostrados na Tabela 21 e apresentados em forma de gráfico na Figura 66.

A Figura 66 mostra que o aço após têmpera apresenta maior quantidade de fase não magnética, e que esta é praticamente a mesma para os dois materiais. Já após uma hora de revenimento, a quantidade de fase não magnética diminui significativamente para os dois materiais e tende a um patamar em função do tempo.

Convém notar que no período de 1 a 8 horas de revenimento, o aço SM2MoNb sempre apresenta maior teor de fase não magnética (austenita, fase Chi e carbonetos) do que o aço SM2Mo.

Tabela 21: Valores médios obtidos para a porcentagem das fases não magnéticas nos aços SM2Mo e SM2MoNb em diferentes tempos de revenimento na temperatura de 600°C.

Horas de Revenimento (h)	SM2Mo		SM2MoNb	
	Média de fase não magnética	Desvio padrão	Média de fase não magnética	Desvio Padrão
0	36,4%	2,1%	37,5%	2,9%
1	8,0%	2,9%	17,4%	1,7%
2	10,0%	3,5%	19,3%	3,0%
4	17,2%	3,1%	18,5%	3,2%
8	11,1%	2,8%	17,4%	4,0%

Figura 66: Gráfico com a porcentagem de fase não magnética em função das horas de revenimento a 600°C para os aços SM2Mo e SM2MoNb.

6.6 Exames em Microscópio Eletrônico de Varredura

Na tentativa de se confirmar a presença da austenita, de carbonetos, da fase Chi e a relação destas com os valores de dureza obtidos para os aços com e sem nióbio, foram realizados exames em microscópio eletrônico de varredura em amostras das condições 0h, 1h, 2h e 8h, revenidas a 600°C, após ataque com reagente Vilella.

As micrografias para cada condição são apresentadas na Figura 67 a Figura 75 com diferentes aumentos. Foram feitas imagens com o sensor de elétrons secundários, que destacam as diferenças de relevo na superfície da amostra.

Para a condição temperada ambos os aços, Figura 67 a) e b) e Figura 68 a) e b), os exames em MEV se assemelham aos feitos em microscópio óptico (Figura 44 e Figura 45): a microestrutura do estado inicial (0h) é muito semelhante para os aços SM2Mo e SM2MoNb e constituída por blocos de martensita. O ataque Vilella revela os antigos contornos de grão austeníticos em ambos os aços. A presença de austenita não pode ser detectada com a técnica utilizada muito possivelmente devido à sua morfologia e distribuição: de acordo com a literatura ela encontra-se distribuída entre as interfaces da martensita e pôde ser identificada apenas através da utilização de microscopia eletrônica de transmissão (MA et al. 2011).

Em 1h de tratamento percebe-se, pelas Figura 69 a) e b) e Figura 70 a) e b), um aumento na quantidade de interfaces para ambos os aços, que pode ser atribuída à precipitação de fases que ocorre durante o tratamento a 600°C por 1h. Pode-se afirmar, baseando-se na maior quantidade de interfaces observadas, que a precipitação de fases ocorre com maior intensidade para o aço SM2Mo.

A análise dos resultados de fases em equilíbrio a 600°C (Tabela 20) indica que as fases presentes em equilíbrio seriam austenita, carbonetos de cromo e fase Chi, no caso do aço SM2Mo, e austenita, carbonetos de cromo, carbonetos de nióbio e fase Chi no caso do aço SM2MoNb. Devido ao tamanho das fases precipitadas não foi possível fazer uma análise química qualitativa das mesmas via EDS.

Figura 67: Micrografias do aço SM2Mo na condição temperada, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X e b) elétrons secundários, aumento X20.000.

Figura 68: Micrografias do aço SM2MoNb na condição temperada, reagente Vilella. a) elétrons secundários 4.000X e b) elétrons secundários 20.000X.

Figura 69: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 1h, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X e b) elétrons secundários, aumento 20.000X.

Figura 70: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 1h, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X e b) elétrons secundários, aumento 20.000X.

Na condição revenida por 2h percebe-se para o aço SM2Mo, Figura 71 a) e b), que não há grande diferença com relação a quantidade de fases precipitadas para esse mesmo aço quando comparado com a amostra de 1h, (Figura 69 a) e b)). É possível observar o aparecimento de áreas de ataque localizado na matriz (Figura 71 a) e b)), ocasionadas provavelmente pela precipitação de fases ricas em Cr e Mo.

Para o aço SM2MoNb, a quantidade de fases precipitadas em 1h e 2h também pode ser considerada muito semelhante quando comparada com a amostra desse mesmo aço a 1h. Podem ser vistos também alguns pontos de corrosão localizada na matriz, mas em menor quantidade do que as amostras do aço SM2Mo, o que pode ser constatado pela comparação entre as Figura 71 b) e Figura 72 b).

Com 8h de tratamento a 600°C o aço SM2Mo, Figura 73 a) e b), apresenta maior quantidade de fases precipitadas do que a condição 2h, Figura 71 a) e b). Quando comparado com o aço SM2MoNb na mesma condição, Figura 75 a) e b), percebe-se que a quantidade de fases precipitadas no aço SM2Mo é muito mais intensa. Outro ponto a ser observado é o ataque diferencial das fases presentes no aço SM2Mo, o que pode ser percebido com maior clareza na Figura 74. Pode-se constatar a presença de fases menos atacadas pelo reagente Vilella do que a matriz. A maior resistência a corrosão dessas fases pode ser atribuída a maior concentração de Cr e Mo, principais elementos responsáveis pela maior resistência à corrosão. De acordo com o cálculo de equilíbrio termodinâmico realizado via Thermo-Calc (Tabela 20), as possíveis fases presentes para o aço SM2Mo a 600°C enriquecidas em Cr e Mo seriam os carbonetos de cromo e a fase Chi.

O aço S2MoNb a 8h, Figura 75 a) e b), apresenta quantidade de interfaces de fases precipitadas menor com relação ao tratamento feito por 2h nesse mesmo aço, Figura 72 a) e b), como já observado anteriormente nos exames feitos via microscopia ótica (Figura 49 e Figura 53, respectivamente)

Os exames em MEV confirmam, portanto, o resultado dos exames feitos em microscópio óptico: há precipitação inter e intragranular. Devido ao tamanho das fases precipitadas não foi possível a identificação da composição química dos mesmos e tampouco a sua distinção entre austenita, fase chi e carbonetos de cromo e nióbio.

Figura 71: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 2h, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X e b) elétrons secundários, aumento 20.000X.

Figura 72: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 2h, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X e b) elétrons secundários, aumento 20.000X.

Figura 73: Micrografias do aço SM2Mo revenido por 8h, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X, b) elétrons secundários, aumento 20.000X.

Figura 74: Micrografia do aço SM2Mo revenido por 8h, reagente Vilella. Elétrons secundários, aumento 100.000X.

Figura 75: Micrografias do aço SM2MoNb revenido por 8h, reagente Vilella. a) elétrons secundários, aumento 4.000X e b) elétrons secundários, aumento 20.000X.

6.7 Ensaios de Corrosão

Apresentam-se a seguir os resultados referentes ao grau de sensitização e à corrosão por pite dos aços SM2Mo e SM2MoNb nas condições de tratamento térmico já descritas anteriormente.

Grau de Sensitização (GS)

Para auxiliar o entendimento e interpretação dos resultados obtidos quanto à resistência à corrosão por pite, principal foco deste trabalho, foram realizados ensaios para determinar o GS dos dois aços nas diferentes condições de tratamento térmico. O GS foi obtido por meio de ensaios de reativação potenciodinâmica na versão ciclo duplo (DL-EPR) em eletrólito 1M H₂SO₄ + 0,01M KSCN.

A seguir são apresentados os resultados obtidos para cada aço.

Aço SM2Mo

Os valores médios para GS para o aço SM2Mo estão mostrados na Tabela 22 e na Figura 76.

Pode-se observar que o GS aumenta na medida em que se aumenta o tempo de revenimento. Na condição 0h o GS encontrado é próximo de zero, bem como a dispersão dos resultados.

Na condição 1h o GS atinge 4,7%, percebe-se também um aumento na dispersão dos resultados encontrados para essa condição. A 2h, tem-se um crescimento menos

intenso no GS, que atinge o valor médio de 6% e dispersões da mesma ordem de grandeza das amostras tratadas a 600°C por 1h.

Após 4h de tratamento, o GS atinge 21,7%, a dispersão dos valores também aumenta e, na condição de tratamento a 8h, atinge-se o maior valor médio para GS: 24,3%.

Tabela 22: Valores médios e desvios padrão para GS, aço SM2Mo. DL-EPR, eletrólito 1M H₂SO₄ + 0,01M KSCN.

Tempo (h)	Média	Desvio Padrão
0	0,2%	0,0
1	4,7%	1,0
2	6,0%	1,6
4	21,7%	4,0
8	24,3%	2,8

Figura 76: Gráfico com a média e desvio padrão do grau de sensitização (%) em função do tempo de revenimento para o aço SM2Mo. DL-EPR, eletrólito 1M H₂SO₄ + 0,01M KSCN.

Após o ensaio de sensibilização, as amostras foram observadas em microscópio óptico. Na Tabela 23 estão apresentadas micrografias típicas da morfologia de corrosão encontrada. São apresentadas também, ao lado direito de cada micrografia, exemplos de curvas típicas obtidas em cada condição de ensaio.

Nota-se que a polarização é capaz de relevar a microestrutura do aço, apesar da superfície inicial ter acabamento de lixa #600, observa-se que as superfícies reveladas nos ensaios DL-EPR guardam semelhanças com as micrografias obtidas com ataque de reagente Vilella (Figura 44, Figura 46, Figura 48, Figura 50 e Figura 52).

Para 0h observa-se uma corrosão intergranular, mas associada a um GS baixo (conforme Tabela 23); já para 1h e 2h nota-se ataque da matriz, além de leve ataque intergranular, principalmente para 2h.

Essa morfologia se mantém para 4h e 8h, mas acrescida de corrosão localizada (cavidades escuras encontradas nas micrografias) e, além disso, para 8 horas de revenimento, observa-se uma microestrutura mais grosseira, com agulhas de martensita menos definidas, mostrando que há transformação de fase durante este revenido mais longo, a 600°C.

Aço SM2MoNb

Os resultados para GS do aço SM2MoNb estão mostrados na Tabela 24 e Figura 77. A critério de comparação, na Figura 77 apresentam-se também os resultados do aço SM2Mo.

Observa-se a mesma tendência do aço SM2Mo para o aço ao nióbio: o GS aumenta com o tempo de revenimento. Entretanto, nota-se que o GS do aço SM2MoNb é sempre menor do que o obtido para o aço SM2Mo.

Tabela 23: Análise em microscópio óptico das amostras do aço SM2Mo após ensaio de GS. Aumento X500, acabamento em lixa #600.

	SM2Mo (X500)	Curvas DL-EPR típicas
0h
1h
2h
4h
8h

Tabela 24: Valores médios e desvios padrão para GS, aço SM2MoNb. DL-EPR, eletrólito 1M H₂SO₄ + 0,01M KSCN.

Tempo (h)	Média	Desvio Padrão
0	0,1%	0,2
1	1,9%	0,5
2	3,5%	1,7
4	4,6%	0,9
8	11,6%	2,1

Como feito para o aço SM2Mo, as morfologias de corrosão das amostras submetidas ao ensaio DL-EPR foram analisadas em microscópio óptico e estão apresentadas na Tabela 25. Nota-se a mesma tendência observada para o aço SM2Mo: leve ataque intergranular a 0h; ataque intergranular e da matriz em 1h e 2h; ataque localizado para 4h – em menor intensidade do que o observado para o aço SM2Mo – e a 8h ataque intergranular mais intensificado, em conjunto com ataque da matriz e corrosão localizada – em menor escala do que observado no aço SM2Mo.

Figura 77: Valores médios e desvios padrão para o GS nas cinco condições de tratamento térmico estudadas para os aços SM2Mo e SM2MoNb. DL-EPR, eletrólito 1M H₂SO₄ + 0,01M KSCN.

Novamente, como ocorreu para o aço SM2Mo, as superfícies obtidas após aplicação do ensaio DL-EPR, revelaram aspectos muito parecidos com aqueles obtidos nos exames metalográficos com reagente Vilella (Figura 45, Figura 47, Figura 49, Figura 51 e Figura 53).

Vale lembrar que os ensaios DL-EPR têm por objetivo quantificar e localizar as regiões empobrecidas em Cr. Diante dos resultados apresentados de GS e exames morfológicos da superfície, nota-se que há empobrecimento inicialmente (tempos menores de revenimento) nos contornos de grão e, em seguida, na matriz e de forma mais acentuada para tempos de 4h e 8h

Tabela 25: Análise em microscópio óptico das amostras do aço SM2MoNb após ensaio de GS. Aumento X500, acabamento em lixa #600.

	SM2MoNb (X500)	Curvas DL-EPR típicas
0h
1h
2h
4h
8h

Corrosão por pite (Ep)

Com o objetivo de verificar qual o efeito do tratamento de revenimento e qual é a influência do nióbio sobre a resistência à corrosão por pite em meio de 3,5% NaCl, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica para os dois aços apresentados nas condições de tratamento térmico já citadas.

Os resultados são apresentados a seguir para cada aço.

Aço SM2Mo

Os valores médios e desvios padrão encontrados para Ep encontram-se na Tabela 26 e Figura 78.

Tabela 26: Valores médios e desvios padrão encontrados para o potencial de pite do aço SM2Mo em meio naturalmente aerado de 3,5%NaCl, medidas em mV, ECS.

Tempo (h)	Média (mV, ECS)	Desvio Padrão.
0	103	65
1	129	53
2	72	35
4	-8	51
8	14	54

A condição 0h e 1h são as que apresentam maiores valores médios para Ep no aço SM2Mo. Para tempos superiores a 1 hora de tratamento, observa-se uma queda na resistência à corrosão por pite. Em 4 e 8 horas de revenimento percebe-se uma estabilização para os valores médios de Ep. A condição 8h apresenta valor médio um pouco maior do que o mostrado em 4h mas com maior dispersão dos valores obtidos.

A Tabela 27 apresenta na coluna da esquerda morfologias típicas dos pites encontrados nas diferentes condições de tratamento térmico e, respectivamente, à direita, curvas características de Ep. A morfologia dos pites nas diferentes condições

de tratamento é semelhante: formas arredondadas com diâmetro menor do que a profundidade.

Figura 78: Valores médios de E_p e desvios padrão encontrados para o aço SM2Mo em 3,5% NaCl, solução naturalmente aerada. Eletrodo padrão usado: eletrodo de calomelano saturado (ECS).

Aço SM2MoNb

Os valores médios e desvios padrão para os E_p obtidos para as diferentes condições de tratamento térmico são apresentados na Tabela 28 e Figura 79. A título de comparação, na Figura 79 também foram colocados os valores obtidos para o aço SM2Mo.

O valor médio de E_p obtido para o aço SM2MoNb a 0h é inferior ao do aço SM2Mo mas, levando-se em conta a dispersão dos valores obtidos, pode-se considerar que os valores de E_p para ambos os aços a 0h são equivalentes. A 1h de revenimento, o

aço SM2MoNb praticamente mantém o mesmo valor médio de E_p , entretanto, inferior ao valor médio de E_p do aço SM2Mo.

Na condição de 2h o valor médio do E_p para o aço SM2MoNb aumenta, atingindo nível semelhante ao do SM2Mo. A 4h de revenimento o valor médio de E_p para o aço ao nióbio diminui, voltando a ficar abaixo do aço SM2Mo mas, com 8h de tratamento o valor médio volta a subir, atingindo o valor máximo encontrado dentre as condições testadas e superando o valor encontrado para o aço SM2Mo nessa mesma condição.

Pode-se afirmar que, assim como foi observado para os valores medidos de dureza, o aço SM2MoNb tem comportamento semelhante ao do aço SM2Mo mas, com atraso em relação ao tempo de revenimento. Ambos os aços apresentam um aumento no valor médio de E_p encontrado, seguido de uma queda e, para o maior tempo de revenimento, há uma recuperação nos valores de E_p .

Para o aço SM2Mo o aumento no valor médio de E_p é visto para a condição 1h, a queda é gradual e ocorre para as condições 2h e 4h com leve recuperação em 8h. Entretanto, para o aço SM2MoNb, o aumento no valor médio de E_p é observado para a 2h, ou seja, uma hora a mais de revenimento do que para o aço SM2Mo. A diminuição ocorre para a condição de 4h, seguida de intensa recuperação na condição a 8h.

A Tabela 29 apresenta na coluna da esquerda, morfologias típicas dos pites encontrados nas diferentes condições de tratamento térmico e, respectivamente, à direita, curvas típicas de E_p .

A morfologia dos pites para o aço SM2MoNb é semelhante à encontrada no aço SM2Mo. Eles apresentam formas arredondadas com diâmetro menor do que a profundidade.

Tabela 27: Morfologia de pite e curvas típicas dos ensaios realizados nas diferentes condições de tratamento térmico para o aço SM2Mo. Aumento de 200 vezes em microscópio óptico, acabamento lixa #600.

	SM2Mo (X200)	Curvas típicas para E_p - mV, ECS
0h
1h
2h
4h
8h

Tabela 28: Valores médios e desvios padrão encontrados para o potencial de pite do aço SM2MoNb em meio naturalmente aerado de 3,5%NaCl, medidas em mV, ECS.

Tempo (h)	Média (mV,ECS)	Desvio Padrão
0	25	29
1	25	11
2	75	30
4	-17	27
8	158	45

Figura 79: Valores médios de E_p e desvios padrão encontrados para o aço SM2Mo e SM2MoNb em 3,5% NaCl, solução naturalmente aerada. Eletrodo padrão usado: eletrodo de calomelano saturado (ECS).

Tabela 29: Morfologia de pite e curvas típicas dos ensaios realizados nas diferentes condições de tratamento térmico para o aço SM2MoNb. Aumento de 200 vezes em microscópio óptico, acabamento lixa #600.

	SM2MoNb (X200)	Curvas típicas para E_p - mV, ECS
0h
1h
2h
4h
8h

7 Discussão

Propriedades Mecânicas: Ensaio de Tração e Dureza

Conforme apresentado nos resultados da Tabela 14, a adição de Nb no aço supermartensítico aumentou tanto o limite de escoamento quanto o limite de resistência no ensaio de tração. O aumento foi superior a 18% para as duas propriedades medidas com relação ao aço sem adição de nióbio revenido por 2 horas a 600°C. A maior resistência mecânica ocorre sem grande prejuízo ao alongamento, indicando um bom compromisso entre resistência mecânica e condições de processamento.

O desempenho superior do aço ao nióbio com relação às propriedades mecânicas também é mostrado nas medidas de dureza (Figura 54). Em todas as condições de tratamento térmico analisadas, os valores obtidos para o aço ao nióbio foram maiores quando comparados ao aço sem nióbio, exceção apenas da condição de revenimento em 2 horas, para a qual os valores médios de dureza dos dois aços coincidiram.

A dureza também auxilia na análise dos fenômenos de alívio de tensões internas e precipitação de fases ao longo do tempo de revenimento. Como mencionado no item 6. Resultados, os aços SM2Mo e SM2MoNb apresentam comportamentos semelhantes, mas com uma defasagem no tempo para o aço ao nióbio. A presença de nióbio em solução sólida na martensita atrasa os processos que ocorrem durante o revenimento, tais como o alívio de tensões e precipitação de fases (PICKERING, 1985, IRVINE et al., 1979).

O alívio de tensões internas da martensita, em aços com alto teor de carbono (UNS S41000 e S4200) deve-se à difusão desse elemento (e também do nitrogênio) para as regiões de defeitos, tais como discordâncias. Os aços do presente estudo caracterizam-se por apresentar baixo teor de carbono e nitrogênio (aproximadamente 0,022% C e 0,013% N), por isso, não se deve atribuir o alívio de tensões apenas a

esse fenômeno. Nesses aços, deve prevalecer na etapa de alívio de tensões, o aniquilamento de discordâncias, bem como, a precipitação de fases em seu estágio inicial (formação de núcleos). Tais fenômenos são observados para o aço SM2Mo na condição 1h de revenimento, já, para o aço ao nióbio, ocorre na condição 2h. Lembrando que os elementos substitucionais devem ser particionados para a nucleação das fases, a contribuição do nióbio ocorre no sentido de diminuir a cinética global do processo, uma vez que se tem aqui mais um elemento que deve ser particionado.

Consequentemente, após o alívio de tensões, tem-se o chamado endurecimento secundário, causado pela precipitação intensa, fina e dispersa de fases. No aço SM2Mo isso é observado para o intervalo entre as condições 1h e 4h, intervalo no qual observa-se o máximo valor médio de dureza. Já, para o aço SM2MoNb, esse máximo valor médio é observado em 4h, sugerindo que o endurecimento secundário acontece no intervalo entre as condições 2h e 8h.

Para explicar o que ocasiona esse endurecimento secundário, recorreu-se aos resultados calculados pelo programa Thermo-Calc. A 600°C há fases de diferentes naturezas em equilíbrio que podem justificar esse aumento na dureza. No aço SM2Mo o principal carboneto a ser formado é o $M_{23}C_6$, rico em cromo, como mostra a Figura 56 e a Tabela 20. Já, para o aço SM2MoNb, ocorre a precipitação de NbC e $M_{23}C_6$, Figura 60, Figura 62 e Tabela 20. Além da presença de carbonetos, também deve influenciar no endurecimento dos aços a precipitação da fase Chi, a qual, segundo o Thermo-Calc, teria composição química muito semelhante para os dois aços, mas estaria presente em maior quantidade para o aço SM2MoNb (5,9% - Tabela 20) do que para o aço SM2Mo (4,4% - Tabela 20).

A Figura 54 mostra que a máxima dureza para o aço SM2Mo ocorre entre 1h e 4h de revenimento, indicando que é neste intervalo que ocorre o endurecimento secundário e, portanto, a precipitação intensa, fina e dispersa de $M_{23}C_6$ e fase Chi. No aço SM2MoNb, isso ocorre para o intervalo de 2h a 8h; nele há a precipitação intensa, fina e dispersa de NbC, $M_{23}C_6$ e fase Chi na matriz martensítica. Com a presença de nióbio, o programa Thermo-Calc prevê menor quantidade de $M_{23}C_6$, como pode ser

visto na Tabela 20: a quantidade de $M_{23}C_6$ prevista no equilíbrio para o aço SM2MoNb é de 0,2%, enquanto que para o aço SM2Mo é o dobro, 0,4%.

Para tempos superiores a 4h, o aço SM2Mo apresenta queda nos valores médios de dureza, indicando provável coalescimento das fases precipitadas. Esse coalescimento pode ser inferido através da observação das micrografias do material feitas com reagente Vilella nas condições 4h e 8h, Figura 50 e Figura 52 respectivamente. Nota-se um gradual aumento de regiões mais escuras, formadas muito possivelmente por regiões ricas em cromo e/ou molibdênio, o que acarreta um aumento de contornos e gera consequentemente um maior ataque pelo reagente Vilella. O mesmo é visto para os exames feitos por MEV em amostras do aço SM2Mo atacadas com Vilella: a condição tratada por 8h (Figura 73 e Figura 74) representa a condição em que visivelmente há maior quantidade de fases precipitadas e de forma mais grosseira quando comparada com a condição a 2h (Figura 71).

Essa queda na dureza é vista para o aço SM2MoNb apenas para a condição 8h. A condição 4h (Figura 51) apresenta precipitação mais intensa – maior número de pontos escuros – do que a condição 2h (Figura 49), o que está de acordo com o observado para os valores médios de dureza. As micrografias para a condição 8h (Figura 53) mostram menor quantidade de precipitados e uma matriz mais limpa, daquela da condição 4h, possível consequência do coalescimento dos precipitados, além de um processo de recuperação de discordâncias que diminui o número de defeitos, como interfaces e contornos de grão. Os exames feitos via MEV confirmam o que foi observado pela microscopia óptica para todas as condições, e, no caso específico da amostra de 8h (Figura 75), há uma menor quantidade de precipitados e uma matriz mais limpa, como já mencionando, consequência do coalescimento das fases precipitadas.

Pode-se considerar que o aço SM2Mo também passa pelos mesmos processos de recuperação, que provocam a diminuição do número de interfaces, mas nesse caso não foi observada uma microestrutura tão clara (limpa) quanto para o aço SM2MoNb (Figura 50, comparativamente à Figura 51). Isso pode ser explicado pelo fato de que o aço SM2Mo apresenta maior GS do que o aço SM2MoNb para qualquer tempo de revenimento (Figura 77, Tabela 23 e Tabela 25), isto é, o ataque com reagente Villela

ocorre de forma mais acentuada, escurecendo a micrografia também devido às regiões sensibilizadas, situadas ao redor dos carbonetos de cromo, e não apenas devido à quantidade de interfaces.

Quanto à fase Chi, esta vem acentuar os efeitos já mencionados, ou seja, em ambos os aços há a precipitação desta fase, a qual contribui com aumento de dureza e aumento do GS, uma vez que consome cromo e molibdênio da matriz.

Além da correlação com o GS, esses resultados de dureza apresentam correlação direta com os resultados para Ep e são usados no próximo item como suporte para explicar o comportamento dos aços SM2Mo e SM2MoNb quanto à resistência à corrosão por pite.

Resistência à Corrosão GS e Ep: Influência do Tempo de Revenimento

SM2Mo

Para a compreensão da influência do tempo de revenimento e da adição de Nb sobre a resistência à corrosão por pite, relacionaram-se os resultados de dureza e Ep, apresentados primeiramente para o aço SM2Mo na Figura 80.

Figura 80: Gráfico relacionando valores de dureza em HRC (eixo principal) e Ep (eixo secundário) em função do tempo de revenimento para o aço SM2Mo.

A seguir discute-se a resistência à corrosão, em função das transformações de fase esperadas, para cada tempo de revenimento do aço SM2Mo.

Iniciando-se por 0h de revenimento, tem-se uma microestrutura composta por martensita e fase não magnética, cerca de 36,4% de acordo com as medidas feitas com o ferristoscópio. A principal fase não magnética nessa condição é a austenita não transformada em martensita, a qual será denominada no presente trabalho de austenita retida (γ_{retida}). Os experimentos mostraram que o GS para essa condição foi o menor entre os encontrados (Figura 76), demonstrando a melhor condição de resistência à corrosão intergranular e/ou daquelas provocadas pelas regiões empobrecidas em Cr; o valor médio para Ep está também entre os mais elevados. A condição de 0h é, portanto, a de melhor resistência à corrosão para o aço SM2Mo.

É possível entender esse comportamento dado que, tanto a martensita quanto a γ_{retida} dessa microestrutura tem a mesma composição química, principalmente os mesmos teores de Cr e Mo, maiores responsáveis pela resistência à corrosão.

Na tentativa de comprovar a presença de γ_{retida} na condição a 0h, foram realizados exames em MEV. Como mencionado anteriormente no item 5. Resultados, não foi possível observar a presença de γ_{retida} nas micrografias realizadas nas amostras atacadas com o reagente Vilella (Figura 67), apesar das medidas de ferritoscópio indicarem um valor médio significativo dessa fase nessa condição (36,4%). A hipótese mais provável, e já evidenciada na literatura publicada para aços similares aos aqui estudados (MA et al. 2010 e MA et al., 2011), é a de que a austenita está na forma de finas camadas entre os pacotes de martensita e, por isso, só pode ser detectada com técnicas de maior poder de resolução, tal como a microscopia eletrônica de transmissão.

Devido a tais dificuldades, realizaram-se algumas análises por difração de raios-X. O procedimento foi feito em amostras polidas em difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD-7000, do Centro Universitário FEI. Foram utilizadas radiação Cu-K α , gerada com tensão de aceleração de 30 kV, corrente de filamento de 30 mA, taxa de varredura de 1°/min e passo de 0,02°. Os picos de diferentes intensidades foram identificados baseando-se em cartões padrões, emitidos pelo ICDD (International Center for Diffraction Data).

O difratograma obtido para a amostra do aço SM2Mo a 0h é apresentado na Figura 81. Foram encontrados registros de picos referentes à ferrita α que, na presente condição, encontra-se na forma de martensita. A análise não detectou a presença de outras fases tais como a γ_{retida} . Muito provavelmente, como já mencionado, o motivo da não detecção dessa fase se deve ao fato dela estar na forma de filme finamente disperso entre os pacotes de martensita.

Em 1h, como já mencionado na discussão sobre a dureza, tem-se a aniquilação de discordâncias e início da precipitação de fases com o consequente alívio de tensões para o aço SM2Mo, o que é visto pela queda na dureza observada nessa condição (Figura 80). Esse alívio de tensões acarreta um leve aumento do valor médio de E_p ,

o que também pode ser observado na Figura 80. De fato, Szklarska – Smialowska (1986) menciona que entre os sítios de nucleação de pites encontram-se as interfaces como discordâncias e contornos de grão; defeitos que são eliminados nessa etapa de alívio de tensões.

Figura 81: Difratograma para o aço SM2Mo na condição 0h.

A Tabela 20 apresenta as porcentagens em massa das fases presentes no equilíbrio a 600°C: para essa temperatura o Thermo-Calc prevê 15,3% de austenita. Dado que as medidas feitas com o ferritoscópio encontraram uma quantidade significativamente maior de γ_{retida} após a têmpera (36,4%), conclui-se que esta fase tende a transformar-se em ferrita (α), precipitados $M_{23}C_6$ e fase Chi.

Como já mencionado anteriormente, a fase Chi envolve a difusão de elementos substitucionais e, por isso, considera-se neste trabalho que para 1h de revenimento tem-se, inicialmente e de maneira mais intensa, a transformação de γ_{retida} em α e $M_{23}C_6$, uma vez que tais reações envolvem o intersticial C, que tem rápida cinética comparada com os substitucionais. Além disso, deve-se lembrar que a solubilidade

do C na ferrita é baixa (segundo análise por Thermo-Calc, o valor é $7,9 \times 10^{-6} \%C$ – Tabela 20), o que permite a precipitação de $M_{23}C_6$ ao mesmo tempo em que ocorre a formação da ferrita.

Tais considerações explicam os resultados de resistência à corrosão e de fase não magnética encontrados para 1h de revenimento no aço SM2Mo: a diminuição de 36,4% de fase não magnética para 8,0% se deveu à transformação de γ_{retida} em α ; já o aumento de GS observado, ocorre devido à precipitação de $M_{23}C_6$ e de fase Chi fases que acarretam o empobrecimento em Cr e Mo nas suas regiões adjacentes. Tal fato pode ser observado na Figura 46 a) e b) e na Tabela 23 – condição 1h, a primeira evidencia a presença de precipitados nos contornos de grão e na matriz, revelados pelo ataque com o reagente Vilella, e a segunda indica que a sensitização ocorre nos contornos de grão e na matriz. Os exames de MEV (Figura 69) levam a conclusões semelhantes às vistas via microscopia óptica e após os ensaios de GS: em 1h ocorre a precipitação de fases nos contornos de grão e na matriz, entretanto, devido ao reduzido tamanho dos precipitados, estes não puderam ter sua composição química identificada.

Apesar do aumento no valor de GS de 0h para 1h (Figura 77), causado pela precipitação de $M_{23}C_6$ e fase Chi, observou-se um leve aumento para o Ep (Figura 80). Isso mostra que essa variação no GS é insuficiente para afetar o Ep e que o efeito benéfico de alívio de tensões e diminuição de defeitos cristalinos foi mais eficaz em aumentar a resistência à corrosão por pite. Deve-se lembrar que a nucleação de pites depende de sítios ativos disponíveis para a adsorção de cloreto. Conforme já mencionado, os defeitos cristalinos são sítios de adsorção, e sua diminuição aumenta a resistência à nucleação de pites (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986).

Assim como para a condição a 0h, realizou-se análise de difração de raios-X da amostra do aço SM2Mo em 1h. O difratograma para essa condição de tratamento térmico é apresentado na Figura 82. Novamente foram encontrados registros de picos referentes à ferrita α . Apesar da presença de outras fases não ter sido evidenciada na indexação do difratograma, percebe-se que há, a esquerda do pico mais intenso da ferrita/martensita, um pico de menor intensidade, indicado por uma seta. Ele pode ser atribuído à presença de austenita e/ou à presença de fase Chi, já que estas fases,

quando presentes, apresentam picos em regiões próximas à indicada pela seta, especificamente em torno de $43,6^\circ$ e $43,3^\circ$, respectivamente, como mostra a Tabela 30. Isso pode ser considerado uma evidência da presença de austenita e/ou de início de formação da fase Chi. (Vale lembrar que a fração máxima, de equilíbrio, de Cr_{23}C_6 , foi determinada por Thermo-Calc como sendo de 0,4%, enquanto que a de fase Chi vale 4,4%. Tendo em vista tal baixa fração de carboneto de cromo, seria impossível sua detecção por difração de raios-X, assim, descarta-se a possibilidade do pico encontrado no difratograma corresponder a esse carboneto. O mesmo conceito se aplica também ao aço contendo nióbio, no qual a fração de carbonetos tipo NbC foi detectada como sendo em torno de 0,1% - impossível de ser percebida via difração de raios-X).

Tabela 30: Ângulos 2θ em que são detectados os picos de maior intensidade (I maior ou igual a 50) para as fases Ferrita, Austenita e Chi em aços inoxidáveis*.

Fase	2θ - picos de maior intensidade (I maior ou igual a 50)
Ferrita	44,6222 / 82,1788
Austenita	43,5817
Chi	43,2530 / 48,1027/ 50,3734/ 52,5512/ 64,6766/ 73,7935/ 75,5834/ 79,0768/ 81,9238

* dados retirados dos cartões padrões emitidos pelo ICDD

Figura 82: Difratograma para o aço SM2Mo na condição 1h.

Em 2h de revenimento esses processos continuam ocorrendo, mas agora acrescidos da precipitação de forma mais intensa de fase Chi, que pode ser vista comparando-se as micrografias da condição 1h e 2h com ataque Vilella, respectivamente Figura 46 e Figura 48, e após o ensaio de GS nas micrografias da Tabela 23. A precipitação de fase Chi tem como consequência o empobrecimento da sua vizinhança nos elementos Cr e Mo, o que ocasiona menores valores médios de E_p (Figura 80) e maior valor médio de GS (Figura 76). Nessa condição, a precipitação de $M_{23}C_6$, acrescida da precipitação de fase Chi, leva ao valor máximo de dureza para esse aço (Figura 80). Além disso, a precipitação de fase Chi, gerando regiões empobrecidas em Cr e Mo, explica o aumento do valor médio obtido para a fração de fase não magnética para 10% (Figura 66). Particularmente, a região empobrecida em Cr e Mo, é rica em Ni, o que possibilita sua transformação em uma fase não magnética, provavelmente austenita revertida. Por sua vez, a região enriquecida em Cr e Mo, transforma-se em fase Chi. Tais fases (austenita revertida e fase Chi) contribuem para o aumento de fração não magnética. De acordo com o Thermo-Calc, o total de fases não magnéticas em equilíbrio a 600°C seria de 20,1%, equivalente à soma das frações em massa de austenita, $M_{23}C_6$ e fase Chi mostradas na Tabela 20.

O difratograma para o aço SM2Mo a 2h é apresentado na Figura 83. Há uma melhor definição do pico à esquerda daquele de maior intensidade para a fase α , mostrado novamente pela seta na região próxima de 44° , indicando a presença de austenita e/ou fase Chi.

Para 4h de revenimento, continua a precipitação de $M_{23}C_6$ e principalmente de fase Chi e tem início o processo de coalescimento, o que leva à diminuição de dureza (Figura 80) - que permanece praticamente a mesma até 8h. O coalescimento pode ser visto comparando-se as micrografias obtidas com o reagente Vilella para as condições de 2h (Figura 48) e 4h (Figura 50). O aumento no valor médio de fração não magnética está também associado a essa contínua precipitação e chega a 17,2%, valor que mais se aproxima ao somatório da porcentagem das fases não magnéticas previstas no equilíbrio pelo programa Thermo-Calc (20,1% - Tabela 20). Com o aumento de quantidade de fase Chi e $M_{23}C_6$, aumenta também o GS e percebe-se uma diminuição no valor médio de Ep.

Figura 83: Difratograma para o aço SM2Mo na condição 2h.

O difratograma para a condição 4h está apresentado na Figura 84. Percebe-se mais uma vez uma maior definição do pico à esquerda daquele de maior intensidade para a fase α /martensita, indicado por uma seta. Além disso, surgem dois outros picos de menor intensidade, também indicados por setas na Figura 84. A principal conclusão a que se pode chegar é que as fases austenita e Chi, devido ao coalescimento, passam a ser mais facilmente detectadas pelo difratômetro.

Quando se passa de 4h para 8h de revenimento, tem-se um leve aumento de GS, indicando que o empobrecimento nos elementos Cr e Mo continua a aumentar, o que deve estar relacionado ao estado final de equilíbrio do sistema, que prevê uma quantidade de fases não magnéticas de 20,1%, enquanto que o indicado pelo ferritoscópio para esse aço nessa condição é de 11,1%. Apesar do aumento visto para o GS, observa-se um leve aumento de Ep para a condição 8h, o qual pode ser explicado por uma homogeneização geral da matriz: a maior uniformidade na distribuição de Cr e Mo na matriz acarretaria esse aumento no valor médio, diminuindo a corrosão localizada (isso não impede o leve aumento observado para o GS, já que ainda existe a diminuição dos teores de Cr e Mo na matriz como um todo). A Figura 74, feita via MEV, é um indício dessa homogeneização: o reagente Vilella ataca por igual a matriz empobrecida em Cr e Mo e revela a presença de uma fase de maior resistência à corrosão, portanto mais rica em Cr e Mo, que permanece na superfície, enquanto a matriz é atacada preferencialmente.

Figura 84: Difratoograma para o aço SM2Mo na condição 4h.

O difratograma para a condição 8h, Figura 85, é semelhante ao obtido na condição de 4h: há um pico bem definido à esquerda do pico de maior intensidade de α e martensita e outros dois picos de menor intensidade são identificados, indicados por setas, que podem ser atribuídos à presença de austenita e/ou fase Chi que, por estarem coalescidas, podem ser mais facilmente identificadas pelo difratograma.

Figura 85: Difratoograma para o aço SM2Mo na condição 8h

SM2MoNb

Assim como no aço SM2Mo, relacionaram-se os resultados de dureza e E_p para o aço SM2MoNb na Figura 86.

Como já citado na discussão acerca da variação da dureza em função do tempo, o aço ao nióbio apresenta comportamento semelhante ao do aço SM2Mo mas com uma defasagem no tempo. Como no aço SM2Mo, os resultados de E_p para o aço SM2MoNb apresentam correlação com as medidas de dureza.

Figura 86: Gráfico relacionando valores de dureza em HRC (eixo principal) e Ep (eixo secundário) em função do tempo de revenimento para o aço SM2MoNb.

Na condição 0h e 1h, tanto os valores médios de Ep quanto os valores médios de dureza permanecem constantes (Figura 86), indicando que o alívio de tensões - observado para o aço SM2Mo em 1h - ainda não ocorreu para o aço SM2MoNb e, por isso, não há qualquer alteração nos valores de Ep, pois os defeitos e interfaces se mantêm e, portanto, se mantêm também os sítios de nucleação de pite. Esse atraso no alívio de tensões pode ser atribuído à presença de nióbio, elemento que, assim como os demais, deve ser particionado para viabilizar a ocorrência das transformações de fase mas que, por ter grande raio atômico, acaba atrasando a ocorrência dessas transformações no tempo, retardando as transformações que ocorrem durante o revenimento.

Esse atraso também é visto na transformação da γ_{retida} em α , NbC, $M_{23}C_6$ e Chi. A 0h, o aço SM2MoNb possui teor de fase não magnética semelhante ao do aço SM2Mo, cerca de 37,5% (Figura 66), entretanto, na condição 1h esse teor passa para 17,4%, mais do que o dobro em relação ao valor do aço SM2Mo (8,0%). Isso indica que menor

quantidade de γ_{retida} foi transformada, muito provavelmente devido à partição de nióbio, que deve ocorrer para possibilitar a transformação da austenita em α , carbonetos ($M_{23}C_6$ e NbC) e fase Chi.

Em 0h o GS do aço SM2MoNb, assim como o do aço SM2Mo, é o menor de todos os valores encontrados nas diferentes condições de tratamento térmico, o que indica que esta é a condição em que ocorre menor sensibilização do material. Já não se pode afirmar o mesmo para os valores de E_p , pois a não ocorrência de alívio de tensões e o atraso nas transformações do revenido fazem com que exista maior número de sítios ativos para a ocorrência de corrosão localizada, acarretando valores de E_p intermediários aos das demais condições para esse aço.

Assim como para o aço SM2Mo, não foi possível detectar a presença de γ_{retida} via MEV (Figura 68), já que essa se encontra muito bem distribuída na forma de filme entre as agulhas de martensita (MA et al. 2010 e MA et al., 2011). Por esse motivo, o difratograma feito para a condição 0h (Figura 87), assim como o do aço SM2Mo para essa mesma condição, apresentou apenas os picos correspondentes à fase α , presente na forma de martensita.

Após 1h de tratamento, o GS sofre leve aumento (Figura 77), indicando que já teve início o processo de precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$. Pode-se perceber que ocorre a precipitação através da comparação entre as micrografias feitas em microscópio óptico e MEV das condições 0h (Figura 45 e Figura 68) e 1h (Figura 47 e Figura 70). A precipitação de fase Chi é também esperada mas, como sua formação depende da difusão de elementos substitucionais, sua precipitação deve ocorrer em menor escala do que a precipitação dos carbonetos de cromo. A precipitação das fases mencionadas não é suficiente, na condição 1h, para acarretar aumento no valor médio de dureza (Figura 86). O valor médio de E_p permanece no mesmo patamar do que o visto para a condição 0h, indicando que não houve tempo suficiente ainda para o completo alívio de tensões.

Outro indicativo de atraso nas reações que ocorrem no revenimento, ou seja, na precipitação das fases, está no difratograma feito para a amostra do aço SM2MoNb a 1h (Figura 88): ao contrário do que se vê de forma clara para o aço SM2Mo (Figura 82), o aparecimento de picos diferentes dos da fase α é pouco evidente.

O alívio de tensões é observado apenas na condição 2h, quando há uma queda no valor médio de dureza. A dispersão dos valores de dureza para essa condição aumenta, o que indica a possível presença de mecanismos concorrentes: alívio de tensões e precipitação mais intensa de fases como o NbC, $M_{23}C_6$ e fase Chi. Essa queda na dureza é acompanhada por um aumento no valor médio de E_p (Figura 86) devido à diminuição de defeitos e interfaces, diminuindo a quantidade de sítios ativos para a adsorção de cloreto (SKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986). Já o GS sofre novo aumento em 2h (Figura 77), o que sugere que ocorre de fato a precipitação de fases ricas em cromo e, provavelmente, molibdênio. Por sua vez, a porcentagem de fase não magnética medida via ferritoscópio sofre leve aumento, chegando a 19,3%, o que pode indicar que teve início a precipitação de fase Chi (que é não magnética – Tabela 19). A soma total de fases não magnéticas a 600°C em equilíbrio, segundo o ThermoCalc, deveria totalizar 22,3%, resultado do somatório de austenita, NbC, $M_{23}C_6$ e fase Chi (Tabela 20).

O difratograma da amostra em 2h, Figura 89, passa a indicar o aparecimento de um pico à esquerda do pico de maior intensidade da fase α , indicado por uma seta na Figura 89, que, assim como visto no aço SM2Mo, pode ser atribuído à austenita e/ou à fase Chi. Mais uma vez comprova-se que a presença de nióbio atrasa as transformações que ocorrem durante o revenimento, já que o pico à esquerda apenas é detectado em 2h para o aço ao Nb, e é percebido com 1h de revenimento para o aço SM2Mo.

Figura 87: Difratoograma para o aço SM2MoNb na condição 0h.

Figura 88: Difratoograma para o aço SM2MoNb na condição 1h.

Figura 89: Difratoograma para o aço SM2MoNb na condição 2h.

Em 4h a dureza sofre um aumento, acompanhado de uma queda no valor médio de E_p indicando que, assim como no aço SM2Mo, ocorre a precipitação mais intensa de fases ricas em Cr e Mo, muito possivelmente da fase Chi. Essa precipitação mais intensa pode ser vista na Figura 51 e na Tabela 25 – condição 4h, elas indicam a presença de maior quantidade de fases precipitadas quando comparadas com as micrografias da condição anterior de 2h, Figura 49 e Tabela 25 – condição 2h. Com a maior intensidade de precipitação de fases ricas em Cr, aumentam as regiões pobres nesse elemento, acarretando um aumento no valor médio de GS para essa condição e uma queda no valor médio de E_p . Observa-se também que a morfologia de corrosão após o ensaio de GS em 4h tem os contornos de grão melhor revelados do que a observada para a condição 2h (Tabela 25 – condição 2h e 4h, respectivamente), indicando uma possível concentração das fases ricas em cromo no contorno de grão – no caso, fase Chi.

A porcentagem de fase não magnética praticamente não se altera, assim como o difratograma realizado para a amostra nessa condição (Figura 90): o pico à esquerda

do pico de maior intensidade de α é detectado mas tem forma e intensidade muito semelhantes ao visto para a condição 2h (Figura 89).

Figura 90: Difratoograma para o aço SM2MoNb na condição 4h.

Para 8h, observa-se leve queda nos valores médios de dureza, indicando que provavelmente teve início o processo de coalescimento das fases precipitadas intragranularmente. O valor médio de GS continua a subir e observa-se que a amostra analisada após o ensaio tem os contornos de grão mais destacados, indicando que houve maior coalescimento nos contornos de grão, Tabela 25 – condição 8h. Os contornos de grão mais destacados também podem ser observados nas micrografias feitas com ataque Vilella, via microscópio óptico (Figura 53) e MEV (Figura 75) nessa mesma condição.

O valor médio de E_p , entretanto, tem seu valor máximo para a condição 8h. Acredita-se que isto é causado por razão semelhante à do aço SM2Mo: em 8h o processo de

difusão gera uma homogeneização geral da matriz, o que acarreta maior uniformidade na distribuição de Cr e Mo e traz um consequente aumento no valor médio de E_p , apesar de aumento no GS (este seria devido à diminuição do teor de Cr médio da matriz). A porcentagem de fase não magnética permanece praticamente constante.

O difratograma da amostra para essa condição, Figura 91, tem o pico à esquerda do pico de maior intensidade da fase α detectado, mas tem pouca intensidade e forma pouco definida, ao contrário do visto para o difratograma do aço SM2Mo nessa mesma condição (Figura 85). Isso indica uma maior estabilidade microestrutural do aço SM2MoNb ao longo do tempo de revenimento quando comparado com o aço SM2Mo.

Figura 91: Difratograma para o aço SM2MoNb na condição 8h.

A seguir os dois aços são comparados com relação à resistência à corrosão.

Comparação da Resistência à Corrosão entre os aços SM2Mo e SM2MoNb

Iniciando-se a comparação pela análise do GS (Figura 77), é possível afirmar que a adição de Nb ao aço inoxidável supermartensítico 13Cr-5Ni-2Mo melhora seu desempenho em todos os intervalos de tempo estudados para o tratamento térmico de revenimento, pois este possui valores sempre menores para GS dos que os observados para o aço SM2Mo. Essa melhora de desempenho é atribuída à menor quantidade de regiões pobres em cromo presentes no aço SM2MoNb, decorrente da precipitação preferencial de NbC ao $M_{23}C_6$, carboneto rico em cromo, e devido ao atraso na precipitação da fase Chi, quando comparado com o aço SM2Mo.

Apesar de maior quantidade de fase Chi ter sido prevista no equilíbrio para o aço SM2MoNb (Tabela 20), a presença do nióbio acarreta um atraso das transformações do revenido, entre elas, um atraso da precipitação de fase Chi, que tem cinética mais favorecida para o aço SM2Mo. Isso é comprovado pelos valores de GS obtidos para os dois aços: o aço ao nióbio apresenta valores para GS sempre inferiores aos do aço SM2Mo, o que indica que a precipitação de fase Chi não ocorre da mesma maneira para o aço ao nióbio, ela acontece mais lentamente.

Para a corrosão por pite (Figura 79), pode-se dizer que, nos intervalos de tempo intermediários de 2h e 4h de revenimento, os aços apresentam comportamento equivalente para Ep. Entre 0h e 1h, o aço SM2Mo apresenta valores superiores devido ao alívio de tensões e início de precipitação de carbonetos que, como mencionado anteriormente, ocorre antes para o aço SM2Mo: a presença de nióbio atrasa os processos de alívio de tensões e de precipitação que ocorrem durante o revenimento. Para 8h, o aço ao Nb apresenta o maior valor obtido para Ep, tanto com relação às condições estudadas para o aço ao nióbio quanto com relação ao aço SM2Mo. Isso se deve em grande parte ao processo de homogeneização que tem condições de ocorrer com um tempo tão longo quanto 8h. Em termos de resistência à corrosão localizada, esta é a melhor condição encontrada. Entretanto, vale lembrar que isso não se aplica para o GS, que é o maior encontrado para ambos os aços, sendo que o do aço SM2MoNb (11,6%) é significativamente menor do que o obtido para o aço SM2Mo (24,3%). Além disso, é importante ressaltar que a realização de tratamentos

de revenimento pelo período de 8 horas dificilmente acontece industrialmente para esse aço, já que os ganhos em resistência à corrosão são acompanhados de perdas em propriedades mecânicas (Figura 29), inviabilizando a utilização de tratamentos de revenimento por longos períodos de tempo. Esse tempo de tratamento foi aplicado no presente trabalho com o intuito de auxiliar na compreensão dos mecanismos em ação e na sua evolução durante o tratamento de revenimento, visando atingir condições mais próximas possíveis às do equilíbrio.

A corrosão por pite e o grau de sensitização dos aços supermartensíticos estudados está, portanto, diretamente relacionada com as transformações de fase que ocorrem durante o revenimento. Apesar desta afirmação necessitar de exames e análises via microscopia eletrônica de transmissão para comprovação das fases precipitadas e suas composições, foi possível explicá-la indiretamente através da correlação dos valores obtidos nos ensaios de corrosão com os exames metalográficos, as medidas de dureza e de fase não magnética, a realização dos cálculos via Thermo-Calc, de exames via MEV e da difração de raios-X.

8 Conclusões

A presente pesquisa permitiu as seguintes conclusões:

- 1) O aço SM2MoNb apresenta valores médios de limite de escoamento e limite de resistência superiores quando comparados aos valores obtidos para o aço SM2Mo na condição revenida por 2 horas a 600°C. A maior resistência mecânica ocorre sem grande prejuízo ao alongamento, indicando um bom compromisso entre a maior resistência mecânica e as condições de processamento.
- 2) Esta pesquisa gerou aços que podem ser classificados de acordo com o Grau 110 da norma ISO/DIS 6980:2007. O aço SM2MoNb encontra-se no limite superior quanto ao limite de escoamento, sugerindo a obtenção de um maior grau, não especificado pela norma.
- 3) Quanto à dureza, ambos os aços revenidos a 600°C por tempos de 1 a 8 horas, estão de acordo com o estabelecido pela norma ISO/DIS 6980:2007. A maior resistência mecânica do aço ao nióbio também é mostrada nas medidas de dureza: os valores obtidos para o aço ao nióbio são sempre maiores quando comparados ao aço sem nióbio, exceção apenas da condição de revenimento em 2 horas, para a qual os valores médios de dureza dos dois aços coincidem.
- 4) A diferença de dureza entre os dois aços, bem como sua variação em função do tempo, está relacionada aos processos de alívio de tensões, precipitação de fases, crescimento e coalescimento. O aumento de dureza está relacionado à precipitação de fase finamente dispersa, enquanto a diminuição, está relacionada ao alívio de tensões e/ou ao coalescimento.
- 5) Os aços supermartensíticos apresentaram comportamentos semelhantes quanto a dureza mas defasados em função do tempo, isso é atribuído à partição dos elementos necessária à precipitação de fases: este processo é mais lento para o aço ao nióbio, onde há necessidade da partição deste elemento.
- 6) O principal diferencial entre um e outro aço, quanto às fases presentes no equilíbrio a 600°C, está no tipo de carboneto: $M_{23}C_6$ – no caso do aço SM2Mo

- e NbC, no caso do aço ao nióbio e também na quantidade de fase Chi formada: 4,4% para o aço SM2Mo e 5,9% para o aço ao nióbio.
- 7) A corrosão por pite e o grau de sensitização dos aços supermartensíticos estão diretamente relacionados com as transformações de fases durante o revenimento a 600°C: a microestrutura é composta por martensita revenida, austenita retida, Cr_{23}C_6 e fase Chi para o aço SM2Mo, enquanto que, para o aço SM2MoNb, a microestrutura apresenta menor fração de Cr_{23}C_6 , acrescida de precipitação de NbC e presença de fase Chi.
 - 8) A adição de Nb ao aço melhora seu desempenho quanto ao grau de sensitização após revenimento a 600°C por tempos de 1 a 8 horas. Isso é devido à menor fração de Cr_{23}C_6 precipitada no aço SM2MoNb e à cinética mais lenta de precipitação de fase Chi.
 - 9) A corrosão por pite tem correlação direta com a dureza em função do tempo de revenimento, sendo explicada também pelo atraso nas transformações de fase causado pela partição do elemento Nb.
 - 10) Finalmente, a adição de Nb ao aço 13Cr-5Ni-2Mo, revenido a 600°C por 2 horas, melhora as propriedades mecânicas, aumenta a resistência sem perda de alongamento, aumenta a dureza e melhora significativamente a resistência à corrosão relacionada à sensitização. No caso da corrosão por cloreto (corrosão por pite) o desempenho é equivalente.

9 Sugestões de Estudos Futuros

Tendo em vista os resultados obtidos, apresentam-se a seguir algumas sugestões para estudos futuros:

- Análise via MEV de amostras polidas dos aços SM2Mo e SM2MoNb nos diferentes tempos de revenimento a 600°C (0h, 1h, 2h, 4h e 8h) utilizando o sensor de elétrons retroespalhados. Esse tipo de sensor identifica, com diferentes tons de cinza, os átomos com diferentes números atômicos, deixando em cores mais claras as regiões ricas em elementos como Mo e Nb,

que são átomos de maior número atômico. Dessa forma seria possível identificar a presença de fases como a Chi, por exemplo.

- Realização de tratamentos de revenimento a 600°C por tempos superiores a 8h com o objetivo de confirmar as previsões feitas para a condição de equilíbrio pelo programa Thermo-Calc quanto às fases presentes e suas frações mássicas.
- Caso as técnicas sugeridas anteriormente não forem suficientes para a detecção das fases presentes, sugere-se realização de análise por microscopia eletrônica de transmissão das amostras dos aços SM2Mo e SM2MoNb nos diferentes tempos de revenimento a 600°C estudados no presente trabalho para a confirmação da presença e composição das fases precipitadas que, por terem tamanho nanométrico, não puderam ser identificadas diretamente pelas técnicas utilizadas no presente trabalho.

10 Referências Bibliográficas

ALMEIDA J. Introdução à Indústria do Petróleo. Apostila publicada pela Petrobras - Petróleo Brasileiro S.A., p.30 a 31, Rio Grande, 2006.

APERAM, Catálogos de Produtos. Disponíveis em <http://www.aperam.com/brazil/port/arquivos/Aco-Inoxidavel-Asolucao-perfeita-para-o-desenvolvimento-sustentavel.pdf>, http://www.acesita.com.br/port/arquivos/439Port_fin.pdf, <http://www.acesita.com.br/port/arquivos/P444APortugues.pdf>. Acessados em 21 de Abril de 2014.

ASM METALS HANDBOOK, Volume 2, Heat Treating, Cleaning and Finishing. American Society for Metals (ASM), Metals Park Ohio, 8th edition, Vol. 2, p. 243 – 253, 1964.

ASM METALS HANDBOOK, Volume 4, Heat Treating. American Society for Metals (ASM), Metals Park Ohio, 9th edition, Vol. 4, 1990.

BAROUX, B. Further insights on the pitting corrosion of stainless steels. In Corrosion Mechanisms in theory and Practice, Mark and Dekker Inc., Paris, France, p. 265-309, 1995.

CALDERÓN-HERNÁNDEZ J. W. e PASSANANTE C. Relatório interno do projeto Pesquisa e Desenvolvimento de aços ARBL, CBMM-FUSP – número 2125, LPE/PMT, 2013.

CALDERÓN-HERNÁNDEZ J. W., HINCAPIE-LADINO D., OLIVEIRA M. P. e ALONSO-FALLEIROS N. Intergranular Corrosion in a Supermartenitic Stainless Steel Containing 0.06N-0.025Nb-0.1V. 10th Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Maragogi (AL), Novembro de 2012.

CALPHAD. Iron-Chromium (Fe-Cr) Phase Diagram. Disponível em: <http://www.calphad.com/iron-chromium.html>. Acessado em 19 de Abril de 2014;

CASTELETTI L.C., FERNANDES F. A. P., LOMBARDI-NETO A., PICON C. A. e TREMILIOSI-FILHO G. apud PECKNER et al. Avaliação da resistência à corrosão de aços com nióbio endurecíveis por precipitação. Revista Escola de Minas (REM), Ouro Preto, Minas Gerais, 63, p. 91-95, Janeiro-Março 2010.

CLAYTON C. R. e OLEJFORD I. Passivity of austenitic stainless steels. In Corrosion Mechanisms in theory and Practice, Mark and Dekker Inc, Paris, France, p. 175-199, 1995.

GOOCH T.G., WOLLIN P. e HAYNES A.G. Numerical Simulation of Hydrogen Assisted Cracking in Supermartensitic Stainless Steel Welds. Dissertação de Mestrado, BAM, Hamburgo, 2005.

GORDON W., BENNEKOM A. Review of Stabilization of Ferritic Stainless Steels. Materials Science and Technology, vol.12, p. 126 – 131, February 1996.

HALL E. O. e ALGIE S.H. The Sigma Phase. Metallurgical Reviews, vol. 11, 1966.

HOLMES B. e DYSON D. J. apud PICKERING F. B. The Metallurgical Evolution of Stainless Steels. In The Metallurgical Evolution of Stainless Steels, American Society for Metals (ASM), p.1-42, Metals Park Ohio US, 1979.

IRVINE K.J., CROWE J. e Pickering F.B. The physical metallurgy of 12%Cr steels. In The Metallurgical Evolution of Stainless Steels, American Society for Metals (ASM), p. 43-69, Metals Park Ohio US, 1979.

JFE, Stainless Steels. Disponível em <http://www.jfe-steel.co.jp/en/products/stainless/catalog/g1e-001.pdf>. Acessado em 21 de Abril de 2014.

JOCHUM C., HEUSER H., SÖLCH R. Properties of matching filler metals for supermartensitic pipelines. Supermartensitics 2002, KCI Publishing BV, Bélgica, 2002.

JOUBERT J.M. e PHEJAR M. Crystal Chemistry and Calphad modelling of the χ phase. Progress in Materials Science, vol. 54, p.945-980, 2009.

KONDO K., UEDA M., OGAWA K., AMAYA H., HIRATA H., TAKABE H. e MIYAZAKI Y. Alloy design of super 13Cr – Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1. Supermartensitic Stainless Steels 99, Belgium Welding Institute, Bélgica, 1999.

LIPPOLD J.C. AND KOTECKI D.J. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, Estados Unidos, 1a edição, Cap. 3, p 24, 2005.

LIZLOVS e BOND, 1969 apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA S. Pitting corrosion of metals. National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston – Texas, US, p. 143-193, 1986.

LO K. H., SHEK C.H. and LAI J.K.L. Recent Developments in Stainless Steels. Materials Science and Engineering R, 65, p.39-p.104, 2009.

LOVEJOY, P.T. Structure and Constitution of Wrought Martensitic Stainless Steels. In Handbook of Stainless Steels, McGraw-Hill Book Company, United States, 1st ed., Cap.6, p. 6-1 a 6-23, 1977.

LULA R. A. Stainless Steels. American Society for Metals (ASM), Metals Park Ohio, Cap. 3 e 4, p. 17-88, 1986.

MA X., CHENG Z. , LIJUNG W., CHUNMING L., SUBRAMANIAN S. e OLIVEIRA M. P. Role of Nb in 13Cr Supermartensitic Stainless Steel. 10th Brazilian Stainless Steel Conference, Rio de Janeiro, Brasil, Setembro de 2010.

MA X., WANG L. J., LIU C. M. e SUBRAMANIAN S. V. Role of Nb in low interstitial 13Cr super martensitic stainless steel. Materials Science & Engineering A, v. 528, p. 6812–6818, Junho de 2011.

MA X., WANG L., OLIVEIRA M.P., CHINMING L. e SUBRAMANIAN S.V. Structure-property studies on Nb microalloyed 13%Cr super martensitic stainless steel. Baosteel Conference - BAC 2013, Shanghai, China, Junho, 2013.

MA X., WANG L., SUBRAMANIAN S.V. e CHUNMING L. Studies on Nb Microalloying of 13Cr Super Martensitic Stainless Steel. Metallurgical and Materials Transaction A, v. 43A, p.4475 a 4486, Dezembro de 2012.

MAGRI M. Método eletroquímicos para a avaliação da sensitização no aço AISI 410. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

MAGRI M., FALLEIROS N. A. E FALLEIROS I. G. S. Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical tests. In Corrosion, Nace International, Houston, Texas, 1999.

NICKEL INSTITUTE. Design Guidelines for the Selection and Use of Stainless Steels – A Designers'Handbook Series. Nickel Development Institute, disponível em: http://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/DesignGuidelinesfortheSelectionandUseofStainlessSteels_9014_.pdf#page=. Acessado em 2 de Maio de 2014

NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL. Disponível em: <http://www.tubular.nssmc.com/product-services/octg/materials/materials>. Acessado em 23 de Março de 2014.

OZAWA K. e ENGELL H.J. apud SEDIRKS A.J. Metallurgical aspects of passivation of stainless steels. In Stainless Steels'84, The Institute of Metals, p. 125-133, London, 1985.

PADILHA, A. F. LESLEY, P E RIOS P.R. Stainless Steel Heat Treatment. In Steel Heat Treatment Handbook, 2nd ed., CRC Taylor & Francis, Cap. 12, p.695-735, Oregon USA, 2006.

PASSANANTE C., OLIVEIRA M. P., CALDERÓN-HERNÁNDEZ J. W., HINCAPIE-LADINO D. e ALONSO-FALLEIROS N. Influência da Porcentagem da Fase Ferrita Delta na Resistência à Corrosão por Pite de um Aço Inoxidável Supermartensítico. 69º Congresso Anual da ABM Internacional, São Paulo, Julho de 2014.

PETROBRAS. Atuação no Pré-Sal. Publicado em 2014. Disponível em: <http://www.petrobras.com/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/pre-sal/>. Acessado em 23 de Março de 2014.

PETROBRAS. Perguntas e respostas sobre o Pré-Sal. Disponível em: <http://sites.petrobras.com.br/minisite/presal/perguntas-respostas/index.asp>. Publicado em 2009. Acessado em 23 de Março de 2014.

PICKERING F.B. apud BRIGGS J. Z. e PARKER T. D. The Metallurgical Evolution of Stainless Steels. In The Metallurgical Evolution of Stainless Steels, American Society for Metals (ASM), p.1-42, Metals Park Ohio US, 1979.

PICKERING F.B. Physical metallurgical development of stainless steels. In Stainless Steels'84, The Institute of Metals, p.2-28, London, 1985.

PICON C. A., FERNANDES F. A. P., TREMILIOSI-FILHO G., RODRIGUES C. A. D. e CASTELETTI, L.C. Estudo do mecanismo de corrosão por pites em água do mar de aços inoxidáveis supermartensíticos microligados com Nb e Ti. Revista Escola de Minas (REM), Ouro Preto, Minas Gerais, 63, p. 65-69, Janeiro-Março 2010.

POURBAIX, M. Atlas of eletrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers (NACE), p. 272-279, Houston, Texas, USA, 1974.

QIN B., WANG Z. Y., SUN Q. S. Effect of tempering temperature on properties of 00Cr16Ni5Mo stainless steel. In Materials Characterization 59, Elsevier, p.1096-1100, 2007.

RAREY C.R. e ARONSON A.H. apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA S. Pitting corrosion of metals. National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston – Texas, US, p. 187, 1986.

RODRIGUES C. A. D., Lorenzo P. L. D., SOKOLOWSKI W.; BARBOSA C. A., G. Tremiliosi e ROLLO J. M. A. EFEITO DA ADIÇÃO DOS ELEMENTOS Nb E Ti NO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO. 17º Cebecimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Novembro 2006.

ROZENFELD I. L. apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA S. Pitting corrosion of metals. National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston – Texas, US, p. 185, 1986.

SCHWEITZER P. A. Fundamentals of Metallic Corrosion: atmospheric and media corrosion of metals. CRC Press – Taylor & Francis Group, segunda edição, p. 110, Boca Raton, Flórida, Estados Unidos, 2007.

SEDRIKS A. J. Corrosion of Stainless Steels. John Wiley & Sons, 2nd ed., p 55- 56; 61-62, Canada, 1996.

SERRA, F. A. S. Uso do Aço Inoxidável na Área Offshore. Apresentação feita na Feinox 2010, Seção Óleo & Gas, São Paulo, Novembro de 2010. Disponível em: <http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/apresentacoes/oleo-e-gas/flavio-augusto-uso-do-nox-na-area-offshore-novembro-2010.pdf> . Acessado em 23 de Março de 2014.

SINGH S. e NANDA T. Effect of Alloying and Heat Treatment on the Properties of Super Martensitic Stainless Steels. International Journal of Engineering Technology and Scientific Research, .v. 1, exemplar 1, Outubro 2013.

SVERDLIN A. V. e NESS A. R. Effects of alloying elements on the heat treatment of steels. Heat Treatment Handbook, 2nd ed., CRC Taylor & Francis, Cap. 4, p. 166 - 211, Oregon USA, 2006.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA S. Pitting corrosion of metals. National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston – Texas, US, 1986.

THE VALLOUREC OIL & GAS ONLINE MAGAZINE. Salt Dome: challenges and opportunities for OCTG. Disponível em: <http://www.connection-mag.com/?p=1123>. Acessado em 15 de Janeiro de 2014.

TOTTEN G. E. Steel Heat Treatment Handbook. Taylor & Francis Group, CRC Press, Flórida, Estados Unidos, 2ª edição, Cap. 12, p. 695-735, 2006.

TSCHIPTSHIN A.P., GOLDENSTEIN H. e SINÁTORA A. Metalografia dos Aços. Associação Brasileira de Metalurgia e Mineração (ABM), São Paulo, 1ª edição, Cap. 6, p. 125-148, 1988.

VLASTIMIL V., MIROSLAV T., ALES K. Heat treatment of supermartensitic steels. Izynieria Materialowa, NR5, p. 939-941, 2001.

YOSHIOKA K., SUZUKI S., KINOSHITA N., HIRANO T., HIROSE Y., KUROSWA M. Ultra-low C and N High Chromium Ferritic Stainless Steels. Kawasaki Steel Technical Report, nº 14, p. 101 -112, Março 1984.

ZOU D., HAN Y., ZHANG W., FANG X. Influence of Tempering Process on Mechanical Properties of 00Cr13Ni4Mo Supermartensitic Stainless Steel. International Journal of Iron and Steel Research, v.17, exemplar 8, p. 50 – 54, 2010.