JOSÉ WILMAR CALDERÓN HERNÁNDEZ

EFEITO DA TEMPERATURA DE REVENIMENTO SOBRE O GRAU DE
SENSITIZAÇÃO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DE AÇOS
INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS CONTENDO 13% Cr, 5% Ni, COM E SEM
ADIÇÕES DE Nb E Mo

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

São Paulo

2016

JOSÉ WILMAR CALDERÓN HERNÁNDEZ

EFEITO DA TEMPERATURA DE REVENIMENTO SOBRE O GRAU DE
SENSITIZAÇÃO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DE AÇOS
INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS CONTENDO 13% Cr, 5% Ni, COM E SEM
ADIÇÕES DE Nb E Mo

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:
Professora Dra. Neusa Alonso Falleiros

São Paulo

2016

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Calderón-Hernández, José Wilmar

Efeito da temperatura de revenimento sobre o grau de sensibilização e resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis supermartensíticos contendo 13% Cr, 5% Ni, com e sem adições de Nb e Mo / J. W. Calderón-Hernández -- versão corr. -- São Paulo, 2016.

170 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Aço inoxidável supermartensítico 2.Nióbio 3.Transformação de fase 4.Corrosão por pite 5.Sensibilização I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço enormemente a Dona Martha Cecilia Hernández (minha mãe), que graças a sua incrível força de trabalho e modo positivo de enfrentar a vida conseguiu criar seus sete filhos e torná-los homens e mulheres de bem (a maioria hoje profissionais). Agradeço aos meus irmãos Adriana, Johanna, Alba, Pilar, Daniela e Walter. Pois durante esses anos difíceis e sendo uns menininhos nunca careceram de coragem nem de alegria.

Agradeço a minha esposa, Maryory Loaiza Agudelo, que sempre me apóia em tudo e tem sido meu grande suporte nos últimos anos. Obrigado meu amor, sem você teria sido muito difícil.

Por outro lado, agradeço aos meus irmãos do coração e grandes amigos de Pereira, especialmente a dois deles que se juntaram nesta aventura no Brasil, os meus caros Edwan Anderson Ariza Echeverry e Duberney Hincapie Ladino. Com todos já chorei de tanto rir.

À minha orientadora Neusa Alonso-Falleiros que não só me entregou conhecimento e orientação técnica, mas também me deu amizade e sabedoria. Sempre obrigado Professora Neusa, você fez com que eu encontrasse algo novo dentro de mim, a paixão pela docência e pela pesquisa.

Agradeço ao Professor Rodrigo Magnabosco da Fundação Universitária da FEI de São Bernardo do Campo (SP), sempre colaborando e fazendo importantes aportes desde a época do meu mestrado e agora no doutorado.

Finalmente agradeço a todos meus colegas do LPE e ao pessoal do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (professores, corpo administrativo e técnico) que colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho. Este agradecimento é com especial destaque para o senhor Antonio Livio da Silva Nunes, o Brasileiro mais prestativo e gente boa que eu já conheci.

RESUMO

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis Super-Martensíticos (SM) nasce da necessidade de implementar novas tecnologias, mais econômicas e amigáveis ao meio ambiente. Os aços inoxidáveis SM são uma derivação dos aços inoxidáveis martensíticos convencionais, diferenciando-se basicamente no menor teor de carbono, na adição de Ni e Mo. Foram desenvolvidos como uma alternativa para aços inoxidáveis duplex no uso de dutos para a extração de petróleo *offshore* em meados dos anos 90. Para que esses aços apresentem as propriedades mecânicas de resistência à tração e tenacidade é necessário que sejam realizados tratamentos de austenitização, seguido de têmpera, e de revenimento, onde, particularmente para este último, há várias opções de tempos e temperaturas. Como os tratamentos térmicos geram as propriedades mecânicas através de transformações de fase (precipitação) podem ocorrer alterações da resistência à corrosão.

São conhecidos os efeitos benéficos da adição de Nb em aços inoxidáveis tradicionais. Por isso, o objetivo desta pesquisa foi estudar aços inoxidáveis SM contendo Nb. Foi pesquisada a influência da temperatura de revenimento sobre a resistência à corrosão de três aços inoxidáveis SM, os quais contêm 13% Cr, 5% Ni, 1% a 2% Mo, com e sem adições de Nb. No presente trabalho, foram denominados de SM2MoNb, SM2Mo e SM1MoNb, que representam aços com 2% Mo, 1% Mo e 0,11% Nb. Dado que os principais tipos de corrosão para aços inoxidáveis são a corrosão por pite (por cloreto) e a corrosão intergranular (sensitização), optou-se por determinar os Potenciais de Pite (E_p) e os Graus de Sensitização (GS) em função da temperatura de revenimento.

Os aços passaram por recozimento a 1050°C por 48 horas, para eliminação de fase ferrita delta. Em seguida foram tratados a 1050 °C por 30 minutos, com resfriamento ao ar, para uniformização do tamanho de grão. A estrutura martensítica obtida recebeu tratamentos de revenimento em temperaturas de: 550 °C, 575 °C, 600 °C, 625 °C, 650 °C e 700 °C, por 2 horas. O GS foi medido através da técnica de reativação eletroquímica potenciodinâmica na versão ciclo duplo (DL-EPR), utilizando-se eletrólito de 1M H_2SO_4 + 0,01M KSCN. Para determinar o E_p foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica em 0,6M NaCl.

Os resultados obtidos foram discutidos através das variações microestruturais encontradas. Foram empregadas técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), simulação termodinâmica de fases através do programa Thermo-Calc e determinação de austenita revertida mediante difração de raios X (DRX) e ferritoscópio.

A quantificação da austenita por DRX identificou que a partir de 600 °C há formação desta fase, apresentando máximo em 650 °C, e novamente diminuindo para zero a 700 °C. Por sua vez, o método do ferritoscópio detectou austenita nas condições em que a análise de DRX indicou valor nulo, sendo as mais críticas a do material temperado (sem revenimento) e do aço revenido a 700 °C. Propõe-se que tais diferenças entre os dois métodos se deve à morfologia fina da austenita retida, a qual deve estar localizada entre as agulhas de martensita.

Os resultados foram discutidos em termos da precipitação de Cr_{23}C_6 , Mo_6C , NbC , fase Chi, austenita e ferrita, bem como das consequências do empobrecimento em Cr e Mo, gerados por tais microconstituintes.

São propostos três mecanismos para explicar a sensitização: o primeiro é devido a precipitação de Cr_{23}C_6 , o segundo a precipitação de fase Chi (rica em Cr e Mo) e o terceiro é devido a formação de ferrita durante o revenimento.

O melhor desempenho quanto ao GS foi obtido para os revenimentos a 575 °C e 600°C, por 2 horas. Os resultados de Ep indicaram que o aço SM2MoNb, revenido a 575°C, tem o melhor desempenho quanto à resistência à corrosão por cloreto. Isso associado ao baixo GS coloca este aço, com este tratamento térmico, numa posição de destaque para aplicações onde a resistência à corrosão é um critério de seleção de material, uma vez que, segundo a literatura a temperatura de 575 °C está no intervalo de temperaturas de revenimento onde são obtidas as melhores propriedades mecânicas.

Palavras-chave: aço inoxidável supermartensítico, nióbio, molibdênio, revenimento, transformação de fase, sensitização, corrosão por pite, cloreto.

ABSTRACT

Supermartensitic (SM) stainless steels were developed in response to the need of new technologies that are more economical and environmentally friendly. SM steels are different from classic martensitic stainless steels due to their lower carbon content and the addition of Mo and Ni.

SM steels were developed as an alternative for duplex stainless steels in oil extraction pipelines offshore in the mid-1990s. To acquire the desired mechanical properties quenching and tempering treatments can be conducted, with tempering which can be performed in different temperatures and times. Since the previous heat treatments change the mechanical properties by phase transformations (precipitation), changes in the corrosion resistance properties can be expected.

The beneficial effects of Nb additions in traditional stainless steels are well known. Therefore, the aim of this investigation was to study the influence of tempering temperature on the corrosion resistance of three SM stainless steels, containing 13% Cr, 5% Ni, 1-2% Mo, with and without Nb. The steels used in this investigation were denominated SM2MoNb, SM2Mo and SM1MoNb, according to their Mo (2% or 1%) and Nb (0.11%) content. Considering that the usual types of corrosion observed in stainless steels are pitting and intergranular corrosion, the pitting potential (E_p) and the degree of sensitization (DOS) were determined in function of tempering temperature.

The steels were annealed at 1050° C during 48 hours to eliminate delta ferrite phase. Afterwards, the samples were normalized for 30 minutes at 1050 °C (air cooling) to standardize the grain size. Finally, the samples were tempered at 550 °C, 575 °C, 600 °C, 625 °C, 650 °C or 700 °C, for two hours.

The DOS was measured through double loop electrochemical potentiodynamic reactivation technique (DL-EPR), using as electrolyte a solution containing 1 M H_2SO_4 + 0.01 M KSCN. To determine the E_p , potentiodynamic polarization tests were carried out in a 0.6 M NaCl solution.

The results were discussed based on the observed microstructural changes. Optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), phase diagram simulation using Thermo-Calc software and quantification of reversed/retained austenite were

done using the following two methods: X-ray diffraction (XRD) and magnetic measurements with a ferritscope.

The quantification analysis by XRD showed the formation of austenite above a temperature of 600 °C, reaching the maximum volume at 650 °C and decreasing again to zero at 700 °C. However, the ferritscope measurements detected the presence of austenite in the whole temperature range. The largest difference between the two methods used was observed for the specimens only quenched and quenched/tempered at 700 °C.

It is proposed that the observed differences between XRD and ferritscope methods correspond to the presence of nanometric retained austenite, which is localized among the martensite laths.

The results were discussed based on the precipitation of Cr_{23}C_6 , Mo_6C , NbC , Chi-phase, austenite and ferrite, and by the resulting Cr and Mo depletion caused by the precipitation of these microconstituents.

Three mechanisms were proposed to explain the degree of sensitization: i) Cr_{23}C_6 precipitation, ii) Chi-phase (Cr and Mo enrichment) precipitation and, iii) ferrite formation during the tempering treatment.

The best performance in terms of DOS was obtained for the tempering conditions of 575 °C and 600 °C. In addition, the E_p results showed that the steel SM2MoNb tempered at 575 °C offers the best pitting corrosion resistance in chloride environment. Therefore, the previous results can be used as criteria for best material and tempering temperature selection. Moreover, according to published literature, 575 °C is within the temperature range that offers the best mechanical properties.

KEY WORDS: supermartensitic stainless steel, niobium, molybdenum, tempering, phase transformation, sensitization, pitting corrosion, chloride.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Campos de fases α (ferrita alfa), δ (ferrita delta) e γ (austenita) no diagrama Fe-Cr com teores de C <0,01% e 0,05% C. Modificado (BUNGARDT; KUNSE; HORN.,1958 apud FOLKHARD, 1988)	29
Figura 3.2 - Influência do teor de Ni sobre o campo da fase austenítica (γ) no sistema Fe-Cr. Modificado. (KUNSE,1953 apud FOLKHARD, 1988)	30
Figura 3.3 - Influência do Mo e C sobre a expansão da fase austenítica no sistema Fe-Cr. Modificado. (FOLKHARD, 1988).	31
Figura 3.4 - Fases para o ternário Fe-C-13% Cr. Modificado (CASTRO; TRICOT, 1962 Apud FOLKHARD, 1988)	34
Figura 3.5 - Temperatura <i>solvus</i> para compostos estabilizadores do tipo MX (M: metal, X: C ou N); $\circ$: para ferro; Δ : Fe-18Cr-2Mo. Modificado. (GATES e JACO,1987).....	35
Figura 3.6 - Diagrama TTT do aço inoxidável martensítico AISI 410 (0,11% C, 0,44%Mn, 0,37% Si, 0,16% Ni, 12,18% Cr). Austenitizado a 980 °C (1795 °F). Modificado. (CHANDLER, 1995)	37
Figura 3.7 - Diagrama TTT do aço inoxidável martensítico AISI 420. (0,35% C, 0,42% Mn, 0,018% P, 0,013% S, 0,45% Si, 0,31% Ni, 13% Cr, 0,10% Mo). Austenitizado a 980 °C (1795 °F). Modificado. (CHANDLER, 1995)	37
Figura 3.8 - Variação na quantidade de austenita em função da temperatura de revenimento e da velocidade de resfriamento (F.C, resfriamento lento no forno e A.C resfriamento rápido no ar). Dong-Seok et al. (2001).	40
Figura 3.9 - Quantificação de austenita revertida em função da temperatura de revenimento. Resultados reportados por Song et al. (2011).	42
Figura 3.10 - Propriedade mecânicas reportadas por De-Ning et al (2010).	43
Figura 3.11 - Resultados reportados por De-Ning et al (2010). a) austenita retida em função das temperaturas de revenimento, o máximo teor de austenita foi medido em 600 °C. A Figura 3.22b mostra o teor de austenita revertida para a condição de revenimento de 600 °C em função do tempo.	43
Figura 3.12 - Resultados reportados no trabalho de Yu-Rong et al. (2011).	44

Figura 3.13 - Resultados reportados no trabalho de Jiang-Wen et al. (2013).	46
Figura 3.14 - Representação esquemática do mecanismo de adsorção. Modificado. (MARCUS e OUDAR, 2002).....	48
Figura 3.15 - Mecanismo de penetração; (a) diagrama relacionando o processo de transferência de elétrons dentro do óxido e os limites das fases; (b) diagrama esquemático de potencial. Modificado. (MARCUS e OUDAR, 2002).....	49
Figura 3.16 - Representação esquemática do mecanismo da quebra mecânica do filme. Modificado. (MARCUS e OUDAR, 2002).....	50
Figura 3.17 - Processo autocatalítico da corrosão por pite. As setas tracejadas indicam o transporte de elétrons. Modificado. (FONTANA, 1987).....	51
Figura 3.18 - Diagrama esquemático do método de reativação potenciodinâmica ...	54
Figura 3.19 - Curvas esquemáticas do ensaio DL-EPR. (WOLYNEC, 2000).....	56
Figura 3.20 - Quantificação de austenita através de saturação magnética. (BARBOSA et al., 2013).....	62
Figura 3.22 - Potencial de pite em função do tratamento térmico. Dados reportados por Barbosa et al. (2013).....	63
Figura 3.23 - Propriedades mecânicas obtidas no trabalho de Ma et al. (2012).	65
Figura 3.24 - Curvas de polarização potenciodinâmica apresentadas no trabalho de Ma et al. (2012). Aços revenidos a 600 °C.....	66
Figura 3.25 - Resultados de corrosão por pite para aços SM (1% Mo) apresentados por Ma et al. (2010).	67
Figura 4.1 - Forno tubular utilizado para o tratamento térmico de solubilização (variação máxima de temperatura de 2°C) e atmosfera de argônio. (Laboratório de Ensaaios Mecânicos do PMT/USP)	71
Figura 4.2 - Esquema do formato das amostras utilizadas.	72
Figura 4.3 - Montagem para os ensaios eletroquímicos. a) montagem completa: potenciostato, cabo GPIB/USB, computador e célula eletroquímica. b) Célula eletroquímica em detalhe. O equipamento, software e célula eletroquímica são da marca Princeton Applied Research (PAR).	76

Figura 5.1 - Imagem de MO (500X) do aço SM2MoNb TCR. Polido com suspensão de diamante até 1 μm , sem ataque.	79
Figura 5.2 - Imagem de MO (500X) do aço SM2MoNb TCR, polido com suspensão de diamante até 1 μm e atacado com reagente Vilella.	79
Figura 5.3 - Imagem de MO (500X) do aço SM2Mo TCR, polido com suspensão de diamante até 1 μm e sem ataque..	80
Figura 5.4 - Imagem de MO (500X) do aço SM2Mo TCR, polido com suspensão de diamante até 1 μm e atacado com reagente Vilella.....	80
Figura 5.5 - Imagem de MO (500X) do aço SM1MoNb TCR, polido com suspensão de diamante até 1 μm e sem ataque.....	81
Figura 5.6 - Imagem de MO (500X) do aço SM1MoNb TCR, polido com suspensão de diamante até 1 μm e atacado com reagente Vilella.....	81
Figura 5.7 - Imagens de MO (200X) do aço SM2MoNb após tratamento térmico a 1050 °C e revenimento a 600°C por 2h. As amostras foram polidas até diamante 1 μm e atacadas eletroliticamente (10 V, 40 s) em 20% NaOH. (a) 30 min, atacada; (b) 48 h sem ataque e (c) 48 h após ataque eletrolítico.....	83
Figura 5.8 - Porcentagem volumétrica de ferrita em função do tempo de austenitização a 1050 °C, para o aço SM2MoNb, após austenitização as amostras foram revenidas a 600 °C por 2h. Valores obtidos através do programa de processamento de imagem digital, ImageJ.	84
Figura 5.9 - Aço SM2Mo tratado a 1050 °C por 48 horas. O aço apresenta tamanho de grão heterogêneo. (200X). Reagente: Stocks (Tabela 4.4).	85
Figura 5.10 - Aço SM2Mo após recozimento a 1050 °C por 48 horas e tratamento de austenitização na mesma temperatura por 30 min. Reagente: Stocks (Tabela 4.4).	85
Figura 5.11 - Aço SM2MoNb após recozimento a 1050 °C por 48 h, tratamento de austenitização na mesma temperatura por 30 min e revenimento a 600 °C por 2h. (500X). Reagente: Vilella (Tabela 4.4)	86
Figura 5.12 - Aço SM2Mo após recozimento a 1050 °C por 48 h, tratamento de austenitização na mesma temperatura por 30 min e revenimento a 600 °C por 2h. (500X). Reagente: Vilella (Tabela 4.4)	87

Figura 5.13 - Aço SM1MoNb após recozimento a 1050 °C por 48 h, tratamento de austenitização na mesma temperatura por 30 min e revenimento a 600 °C por 2h. (500X). Reagente: Vilella (Tabela 4.4)	87
Figura 5.14 - Simulação de fases utilizando Thermo-Calc para o aço SM2MoNb. ...	90
Figura 5.15 - Simulação de fases utilizando Thermo-Calc para o aço SM2Mo.	90
Figura 5.16 - Simulação de fases utilizando Thermo-Calc para o aço SM1MoNb. ...	91
Figura 5.17 - Simulação termodinâmica com o programa Thermo-Calc para a fase Chi.....	92
Figura 5.18 - Simulação com o programa Thermo-Calc do carboneto $M_{23}C_6$	93
Figura 5.19 - Simulação com o programa Thermo-Calc do carboneto MC.	94
Figura 5.20 - Simulação com o programa Thermo-Calc para o carboneto M_6C	95
Figura 5.21 - Simulação da fase austenita e sua respectiva composição química no aço SM2MoNb.(eixo secundário Y em escala logarítmica)	96
Figura 5.22 - Simulação da fase CHI e sua respectiva composição química no aço SM2MoNb.	96
Figura 5.23 - Simulação da fase $M_{23}C_6$ e sua respectiva composição química no aço SM2MoNb.	97
Figura 5.24 - Simulação da fase MC e sua respectiva composição química no aço SM2MoNb.	97
Figura 5.25 - Simulação da fase M_6C e sua respectiva composição química no aço SM2MoNb.	98
Figura 5.26 - Simulação da fase austenita e sua respectiva composição química no aço SM2Mo.	98
Figura 5.27 - Simulação da fase CHI e sua respectiva composição química no aço SM2Mo.....	99
Figura 5.28 - Simulação da fase $M_{23}C_6$ e sua respectiva composição química no aço SM2Mo.....	99
Figura 5.29 - Simulação da fase austenita e sua respectiva composição química no aço SM1MoNb.....	100

Figura 5.30 - Simulação da fase CHI e sua respectiva composição química no aço SM1MoNb.	100
Figura 5.31 - Simulação da fase $M_{23}C_6$ e sua respectiva composição química no aço SM1MoNb.	101
Figura 5.32 - Simulação da fase MC e sua respectiva composição química no aço SM1MoNb.	101
Figura 5.33 - Difractogramas obtidos para o aço SM2MoNb para todas as temperaturas de revenimento.....	102
Figura 5.34 - Difractogramas obtidos para o aço SM2Mo para todas as temperaturas de revenimento.....	103
Figura 5.35 - Difractogramas obtidos para o aço SM1MoNb para todas as temperaturas de revenimento.....	103
Figura 5.36 – Porcentagem volumétrica de austenita em função da temperatura de revenimento, medida através de DRX.....	107
Figura 5.37 - Fase magnética medida com ferritoscopio em função da temperatura de revenimento e da condição sem revenimento (S/R).....	108
Figura 5.38 - Fase não-magnética (assume-se que seja majoritariamente austenita) medida com ferritoscópio em função da temperatura de revenimento e da condição sem revenimento (S/R).	108
Figura 5.39 - Fase não magnética (austenita) medida com o método do ferritoscopio em função da temperatura de revenimento. a) SM2MoNb. b) SM2Mo. c) SM1MoNb.	109
Figura 5.40 - (a) Imagem de MO do aço SM2MoNb revenido a 600 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2MoNb revenido a 600 °C.	111
Figura 5.41 - (a) Imagem de MO do aço SM2MoNb revenido a 650 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2MoNb revenido a 650 °C. Nota-se ataque intragranular.....	112
Figura 5.42 - (a) Imagem de MO do aço SM2MoNb revenido a 700 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2MoNb revenido a	

700 °C. Nota-se a eliminação da sensitização intragranular e leve ataque intergranular.	113
Figura 5.43 - Imagens de elétrons secundários para o aço SM2MoNb, revenido a: (a) 600°C, (b) 650°C e (c) 700°C, após DL-EPR.	114
Figura 5.44 – Grau de sensitização do aço SM2MoNb em função da temperatura de revenimento.....	115
Figura 5.45 - Grau de Sensitização do aço SM2Mo em função da temperatura de revenimento.....	116
Figura 5.46 - (a) Imagem de MO do aço SM2Mo revenido a 550 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2Mo revenido a 550 °C. Nota-se ataque intergranular e forte ataque intragranular (cavidades).	118
Figura 5.47 - (a) Imagem de MO do aço SM2Mo revenido a 600 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2Mo revenido a 600 °C.	119
Figura 5.48 - (a) Imagem de MO do aço SM2Mo revenido a 650 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2Mo revenido a 650 °C. Observam-se novamente as cavidades devido ao ataque intragranular, desta vez as cavidades aparecem também em alguns dos contornos da antiga austenita.....	120
Figura 5.49 - (a) Imagem de MO do aço SM2Mo revenido a 700 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2Mo revenido a 700 °C. Nesta condição, a sensitização intragranular desapareceu e o ataque intergranular não é pronunciado.....	121
Figura 5.50 - Imagens de elétrons secundários para o aço SM2Mo, revenido a: (a) 550 °C, (b) 600°C, (c) 650 °C e (d) 700 °C, após DL-EPR. Diferente dos outros dois aços contendo Nb, este aço, além das temperaturas de 625 °C e 650 °C, mostrou alto grau de sensitização na temperatura de 550 °C.....	122
Figura 5.51 - Grau de sensitização do aço SM1MoNb em função da temperatura de revenimento.....	123
Figura 5.52 - (a) Imagem de MO do aço SM1MoNb revenido a 600 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM1MoNb revenido a 600 °C.	124

Figura 5.53 - (a) Imagem de MO do aço SM1MoNb revenido a 650 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM1MoNb revenido a 650 °C.	125
Figura 5.54 - (a) Imagem de MO do aço SM1MoNb revenido a 700 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM1MoNb revenido a 700 °C..	126
Figura 5.55 - Imagens de elétrons secundários para o aço SM1MoNb, revenido a: (a) 600 °C, (b) 650°C e (c) 700 °C, após DL-EPR.	127
Figura 5.56 - Grau de sensitização (valores médios) dos aços estudados em função da temperatura de revenimento.	129
Figura 5.57 - Potencial de pite do aço SM2MoNb e % volumétrica de ferrita delta (medida através de ImageJ), em função do tempo de recozimento a 1050 °C seguido de resfriamento ao ar e revenido a 600°C por 2 horas, seguido de resfriamento em óleo.	130
Figura 5.58 - Curvas de polarização potenciodinâmica típicas para o aço SM2MoNb; (a) Revenido a 550 °C; (b) Revenido a 600 °C; (c) Revenido a 700 °C.	132
Figura 5.59 - Curvas de polarização potenciodinâmica típicas para o aço SM2Mo; (a) Revenido a 550 °C; (b) Revenido a 600 °C; (c) Revenido a 700 °C.	133
Figura 5.60 - Curvas de polarização potenciodinâmica típicas para o aço SM1MoNb; (a) Revenido a 550 °C; (b) Revenido a 600 °C; (c) Revenido a 700 °C.	134
Figura 5.61 - Imagens de MO (500X) de alguns exemplos da morfologia dos pites achados em várias das condições; (a) SM2Mo 650 °C; (b) SM2MoNb 650 °C; (c) SM2Mo 600 °C; (d) SM2MoNb 650 °C; (e) SM2Mo 550 °C; (f) SM2MoNb 550 °C.	135
Figura 5.62 - Potencial de pite dos aços inoxidáveis SM em função da temperatura de revenimento.....	136
Figura 6.1 - Porcentagem volumétrica de cada fase para os três aços inoxidáveis SM obtida pelo programa Thermo-Calc.....	142
Figura 6.2 – Resultados das medições de Dureza Rocwell C (HRC, com precarga de 15 Kgf) para os três aços inoxidáveis SM em todas as condições de tratamento térmico estudadas.	144

Figura 6.3 - Austenita medida através de DRX e austenita simulada por Thermo-Calc (γ_{EQ}) em função da temperatura.	147
Figura 6.4 - Austenita medida através de ferritoscopio e austenita simulada por Thermo-Calc (γ_{EQ}) em função da temperatura (S/R: sem revenimento).	147
Figura 6.5 - Fases, austenita medida através de DRX, austenita medida com ferritoscópio para as condições extremas (sem-revenimento [S/R], e 700 °C) e resultados de grau de sensitização.	149
Figura 6.6 - Comparação entre os potenciais de pite (diferentes pHs) e grau de sensitização dos aços contendo Nb. As curvas de E_p para pH 9 e 8 foram obtidas dos Trabalhos de Formatura de Luccas Esper Klotz (KLOTZ, 2015) e Edson Benedito Martins Filho (trabalho em andamento).	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Fases presentes em aços inoxidáveis (METALS HANDBOOK, 1973)...	32
Tabela 3.8 - Composição química (porcentagem em massa) do aço utilizado por Denning et al (2010).	42
Tabela 3.9 - Composição química dos aços estudados por Yu-Rong et al. (2011)...	44
Tabela 3.10 - Quantidade de austenita revertida em termos do tratamento térmico (YU-RONG, 2011).	45
Tabela 3.2 - Composição química do aço estudado por Kimura et al, (2001). Teores em porcentagem em massa.	57
Tabela 3.3 - Tratamentos térmicos, propriedades mecânicas e microestruturas obtidas. O símbolo “O” indica a presença da fase.	57
Tabela 3.4 - Resumo dos resultados reportados por Anselmo et al. (2006).	58
Tabela 3.5 - Composição química dos aços estudados por Picon et al. (2010).	60
Tabela 3.6 - Aços estudados por Rodrigues et al. (2011).	60
Tabela 3.7 - Composição química dos aços estudados por Ma et al. (2012). (Três destes mesmos materiais foram utilizados na presente pesquisa).	64
Tabela 4.1 - Composição química dos aços estudados (porcentagem em massa).	69
Tabela 4.2 - Análise de verificação dos teores de Nb e Mo (porcentagem em massa), realizadas pelo IPT (Relatório de Ensaio Nº 1 053 890-203; Anexo A).	69
Tabela 4.3 - Resumo dos tratamentos térmicos.	70
Tabela 4.4 - Ataques metalográficos utilizados.	74
Tabela 5.1 - Resumo das fases e carbonetos que resultaram das simulações em Thermo-Calc.	89
Tabela 5.2 - Porcentagens de austenita quantificadas através de DRX. Alguns tratamentos térmicos não apresentaram picos de austenita; nestes casos foi atribuído valor de 0% de austenita.	106
Tabela 5.3 - Grau de sensitização para o aço SM2MoNb (valores médios de no mínimo 5 ensaios, e seus respectivos desvios padrão) em função da temperatura de revenimento.	115
Tabela 5.4 - Grau de sensitização para o aço SM2Mo (valores médios de no mínimo 5 ensaios, e seus respectivos desvios padrão).	116
Tabela 5.5 - Grau de sensitização para o aço SM2Mo (valores médios de no mínimo 5 ensaios, e seus respectivos desvios padrão).	123

Tabela 5.6 - Resumo dos resultados de graus de sensitização, valores médios e seus respectivos desvios padrão, em função da temperatura de revenimento.	128
Tabela 5.7 - Resumo dos potenciais de pite (E_p), valores médios e seus respectivos desvios padrão.	136
Tabela 6.1 - Composição química da γ_{EQ} e da α_{EQ} nas temperaturas extremas (500 °C e 700 °C).	140
Tabela 6.2 - Principais microconstituintes esperados como resultado do revenimento dos aços inoxidáveis SM, levando-se em consideração o Thermo-Calc e aspectos cinéticos. Os produtos devido à cinética estão indicados por (*).	142
Tabela 6.3 - Estabilização de C e N por Nb e Ti. (Teores em porcentagem em massa)	151
Tabela 6.4 – Representação qualitativa do desempenho dos três aços inoxidáveis SM, quanto a GS, E_p e HRC.	154

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A3 - Transformação ferrita/austenita

Ac1 - Temperatura de início de formação de austenita no aquecimento

AIM - Aço inoxidável supermartensítico

CO₂ - Dióxido de carbono

C1 - Carboneto do tipo M₂₃C₆

ECS - Eletrodo de calomelano saturado

DL-EPR - Double Loop Electrochemical potentiodynamic reactivation

DRX - Difração de raios X

DOS - Degree of sensitization

Ecorr - Potencial de corrosão

Ep - Potencial de Pite

FEG - Field Emission gun

H₂S - Ácido sulfídrico

H₂SO₄ - Ácido sulfúrico

ia - Densidade de corrente de ativação

ir - Densidade de corrente de reativação

KSCN - Tiocianato de potássio

Fe-α - Ferrita Alfa

Fe-γ - Austenita

GS - Grau de sensitização

mV_{ecs} - milivolts medidos com eletrodo de referência de calomelano saturado

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MO - Microscópio ótico

Mf - Temperatura de fim de transformação martensítica

Ms - Temperatura de início de transformação martensítica

NaCl - Cloreto de sódio

OCTG - Oil Country Tubular Goods

PMT - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

SCC - Stress Corrosion Cracking

SM - Supermartensítico

TCR - Tal como recebido

TTT - Tempo-Temperatura-Transformação

X - Chi

σ - Sigma

ZAC - Zona termicamente afetada

δ - Ferrita Delta

γ - Austenita

γ_{EQ} — Austenita de equilíbrio

α_{EQ} — Ferrita de equilíbrio

USP - Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	24
2	OBJETIVO	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1	Metalurgia física dos aços inoxidáveis supermartensíticos	28
3.1.1	Diagramas de fases e o efeito dos elementos de liga	29
3.1.2	Precipitação de fases em aços inoxidáveis	31
3.1.3	Cinética das transformações de fases relacionadas aos aços inoxidáveis SM	36
3.2	Estudos sobre transformação martensita/austenita (retida e revertida) em aços inoxidáveis SM	39
3.3	Corrosão por pite	46
3.3.1	Nucleação do pite	47
3.3.2	Crescimento do pite.....	50
3.4	Corrosão Intergranular - Grau de sensitização	52
3.4.1	Técnicas de reativação potenciodinâmica	53
3.5	Resistência à corrosão de aço inoxidável SM.....	56
4	MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.1	Materiais estudados	69
4.2	Tratamentos térmicos.....	70
4.3	Preparação dos corpos de prova	71
4.4	Caracterização Microestrutural	72
4.4.1	Microscopia Óptica	72
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	73
4.4.3	Difração de Raios X.....	73
4.4.4	Quantificação de fase ferrítica	73
4.4.5	Ataques metalográficos	73

Ataque eletrolítico (10 V, 40 s)	74
(ideal para quantificar ferrita).....	74
4.4.6 Medições através de Ferritoscopio	74
4.4.7 Medições de dureza	74
4.5 Simulações com o programa Thermo-Calc	75
4.6 Ensaio eletroquímico	75
4.6.1 Ensaio de polarização potenciodinâmica	75
4.6.2 Determinação do grau de sensibilização	76
5 RESULTADOS	78
5.1 Caracterização microestrutural	78
5.1.1 Aços inoxidáveis SM (tais como recebidos)	78
5.1.2 Eliminação da ferrita encontrada nos aços SM2MoNb e SM2Mo	82
5.1.3 Austenitização dos aços SM2MoNb e SM2Mo após tratamento térmico de recozimento por 48 horas a 1050 °C	84
5.1.4 Aspecto micrográfico após tratamento de revenimento	86
5.2 Análise termodinâmica – aplicação do programa THERMO-CALC	88
5.3 Quantificação de austenita retida e revertida	102
5.3.1 Austenita medida por DRX	102
5.3.2 Austenita medida com ferritoscópio	107
5.4 Ensaio de DL-EPR para determinação do grau de sensibilização	109
5.4.1 Grau de sensibilização do aço SM2MoNb	110
5.4.2 Grau de sensibilização do aço SM2Mo	116
5.4.3 Grau de sensibilização do aço SM1MoNb	123
5.4.4 Comparação dos graus de sensibilização para os aços SM2MoNb, SM2Mo e SM1MoNb	128
5.5 Resistência à corrosão por pite	129
5.5.1 Influência da ferrita sobre a corrosão por pite do aço SM2MoNb	129

5.5.2	Resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis SM2MoNb, SM2Mo e SM1MoNb	131
6	DISCUSSÃO	138
7	CONCLUSÕES	156
8	TRABALHOS FUTUROS	158
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Aços Inoxidáveis Supermartensíticos (SM) surgiram em meados dos anos 90 como resultado de pesquisas impulsionadas inicialmente por empresas petroleiras da Noruega procurando alternativas na substituição de aços inoxidáveis duplex como material utilizado na fabricação de dutos. O pioneiro no desenvolvimento desse tipo de aço foi a STATOIL (empresa norueguesa que trabalha na extração de petróleo e gás) em parceria com alguns produtores de dutos e institutos de pesquisa (KVAALE; OLSEN, 1999).

Um destes primeiros trabalhos desenvolvidos pela STATOIL foi a qualificação, visando o campo petroleiro de Åsgard, de aços inoxidáveis SM (13% Cr, 6% Ni e 2%_{min} Mo) soldados, por processos de eletrodo consumível e eletrodo de tungstênio, utilizando arame (cordão de solda) de aço inoxidável superduplex. Os resultados mostraram que, em geral, os aços ofereciam boa resistência à corrosão e corrosão sob tensão na presença de cloreto (Cl⁻), gás carbônico (CO₂) e ácido sulfídrico (H₂S), sendo que os casos onde a corrosão foi perceptível ocorreram na ZAC (zona afetada termicamente pelo calor da solda) (ENERHAUG; ELIASSEN; KVAALE, 1999). Aços com a especificação 0,015% C_{max}, 11,9% Cr_{min}, 2,4% Mo_{min}, 6,0% Ni_{min} foram considerados qualificados para aplicação no campo de Åsgard, uma vez que os resultados mostraram soldabilidade e resistência à corrosão aceitáveis.

Esse tipo de resultado chamou a atenção do setor produtor de aço, estimulando a continuação do seu desenvolvimento com pesquisas mais detalhadas. Portanto, aços inoxidáveis SM são relativamente novos, e, desde então, suas características e desempenho mecânico têm sido amplamente estudados, mas a literatura ainda é bastante pobre quanto aos conhecimentos de desempenho nos diferentes tipos de corrosão, o efeito de diferentes tratamentos térmicos, assim como, de diferentes micro-ligas (por exemplo, Nb).

Por outro lado, no Brasil encontra-se a maior mina de Nb a céu aberto do mundo. Sabe-se da importância da pesquisa para dar valor agregado a estes recursos e contribuir com o crescimento econômico e social do país. A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) é o mais importante fornecedor mundial de nióbio e

da tecnologia de nióbio. Esta companhia, comprometida constantemente com o apoio à pesquisa no Brasil, e especialmente em pesquisas relacionadas com o Nb, tem envolvido o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT) como parceiro em algumas destas pesquisas. O presente trabalho é uma das pesquisas em andamento, e visa determinar o efeito do revenimento sobre a resistência à corrosão por pite e sobre o grau de sensitização de três aços inoxidáveis SM com adições de Mo e Nb.

Condições de serviço dos aços inoxidáveis: Turnbull e Griffiths (2003) apresentaram a partir de revisão bibliográfica que, em dutos e tubulações utilizados em transporte de gás e petróleo, são encontradas águas de condensação e de formação, respectivamente. Águas de formação são originadas em formações geológicas e em reservas de petróleo sendo extraídas juntamente com o petróleo. Tais águas de formação contém altas concentrações de cloreto (até 200000 ppm), com presença de bicarbonato (ao redor de 100 ppm). Pressões de CO₂ variam dependendo do campo explorado, mas a maioria dos laboratórios empregam em suas pesquisas faixas entre 0,5 - 4 MPa (5 - 40 bar), com pressões parciais de H₂S entre 0,0004 - 0,01 MPa (4 - 100 mbar). O pH em tais condições encontra-se ao redor de 4,5 - 5,0, devido ao bicarbonato. Água condensada é produzida em tubulações de gás quando a pressão e a temperatura diminuem; estas contém cloreto (até aproximadamente 1000 ppm), com ausência de bicarbonato. Para as mesmas pressões anteriores de CO₂ o pH da água condensada atinge valores de aproximadamente 3,2 a 3,9 dependendo da temperatura. Tanto para as águas de formação, como as de condensação, a faixa de temperatura varia de 5 a 160 °C.

Quanto à superfície externa, os dutos são expostos à água do mar, e possivelmente, lama ou terra, em intervalo de temperatura de 5 a 40 °C.

Outro fator importante que deve ser considerado em aplicações dos aços inoxidáveis SM são as tensões. As mais típicas são devidas à pressão interna, tensões residuais associadas aos processos de soldagem e esforços de flexão devidos normalmente ao próprio peso dos dutos.

2 OBJETIVO

O objetivo desta pesquisa é investigar o efeito da temperatura de revenimento (550 °C a 700 °C) sobre a resistência à corrosão - sensitização e por pite - de 3 aços inoxidáveis supermartensíticos, 13Cr-5Ni-2Mo (contendo 0,11% Nb), 13Cr-5Ni-1Mo (contendo 0,11% Nb) e 13Cr-5Ni-2Mo (sem Nb).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Aços inoxidáveis martensíticos têm sido utilizados amplamente durante anos em componentes para OCTG (Oil Country Tubular Goods: produtos tubulares empregados em campos de petróleo) tais como equipamentos para perfuração de poços e válvulas. Os aços 13% Cr (aços inoxidáveis martensíticos clássicos) oferecem uma boa relação entre propriedades mecânicas, resistência à corrosão e custo, em ambientes neutros e levemente ácidos. As novas demandas do mercado de OCTG têm encorajado os produtores de aço a desenvolver ligas para fabricação de dutos de extração de petróleo *offshore*, econômicas e resistentes à corrosão em ambientes mais agressivos (misturas de CO₂ e H₂S, em altas pressões e temperaturas) mantendo boa resistência mecânica. A partir de pesquisas preliminares determinou-se que o aço inoxidável martensítico clássico (0,2% C_{max} - 13% Cr) poderia responder a estas solicitações fazendo-se algumas modificações, como o aumento da resistência à corrosão mediante o aumento de Cr, Mo e N, e diminuição do teor de C (<0,02% C), sendo que este último procedimento também aumenta a soldabilidade; também a adição de significativos teores de Ni (1% a 6,5%) garante a austenitização e consequente formação da microestrutura martensítica (COUDREUSE; VERNEAU; DUFRANE, 1999).

Na literatura são encontrados outros termos para os aços inoxidáveis SM, tais como, aço 13%Cr soldável ou aço martensítico de baixo carbono e, divididos em três grupos: baixa liga (1,0% a 2,5% Ni; <1% Mo), liga intermediária (2,5% a 4,5% Ni; 1,0% a 2,0% Mo) e alta liga (4,5% a 6,5% Ni; >2% Mo) (TURBULL; GRIFFITHS, 2003).

Neste capítulo são abordados aspectos sobre metalurgia física dos aços inoxidáveis SM: diagramas de fase e o efeito dos principais elementos de liga, precipitação das fases Chi, M₂₃C₆ e diagramas TTT (Tempo-Temperatura-Transformação). Levando-se em conta as aplicações de engenharia destes aços (dutos e outros elementos de máquina), são descritas as condições de serviço: condições internas e externas aos dutos na extração *offshore*.

Os tipos de corrosão abordados neste trabalho são corrosão por pite em meio contendo cloreto, a temperatura ambiente, e corrosão intergranular (grau de sensibilização), motivo pelo qual são dedicados dois itens da revisão bibliográfica à

descrição dos fenômenos de corrosão por pite (nucleação e crescimento do pite) e ao grau de sensibilização.

É dedicado um capítulo da revisão bibliográfica às transformações de fases, em função do tempo e das temperaturas de revenimento (especialmente precipitação de austenita revertida), dos aços inoxidáveis SM. Particularmente, os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que há relação entre a austenita revertida e o GS dos aços inoxidáveis SM.

Finalmente é feita uma revisão bibliográfica da literatura especializada sobre resistência à corrosão de aços inoxidáveis SM e de trabalhos envolvendo aços SM com adições de Nb.

3.1 Metalurgia física dos aços inoxidáveis supermartensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos geralmente possuem boa resistência à corrosão, mas quando comparados com as outras famílias de aços inoxidáveis permanecem no patamar de menor resistência à corrosão, além de apresentar uma série de problemas nos processos de solda, requerendo tratamentos térmicos posteriores. A primeira aplicação em grande escala de aços inoxidáveis martensíticos em componentes e tubulações de sistemas de gasodutos e oleodutos foi no campo petrolífero Arum da MOBIL, onde a partir de 1980 começaram a utilizar flanges fabricados de aço AISI 410. Mas para obter as propriedades mecânicas requeridas foi necessário realizar extensivos preaquecimentos e tratamentos térmicos após os processos de soldagem (VAN DER WINDEN; TOUSSAINT; COUDREUSEL, 2002); em 2002 essas instalações ainda funcionavam corretamente.

Já os aços inoxidáveis SM entram no mercado como aços inoxidáveis martensíticos modificados, a fim de fornecer melhores desempenhos quanto à resistência à corrosão e à soldabilidade, sem necessidade de preaquecimento nem tratamentos térmicos posteriores (ou, pelo menos, com tratamentos térmicos de curta duração).

Para entender os fenômenos associados à microestrutura dos aços inoxidáveis SM é importante conhecer os diagramas de fases que relacionam os elementos usados nestes aços. A seguir são apresentados alguns diagramas de fases combinando os principais elementos de liga, C, Cr, Ni, e Mo. Também são abordados alguns aspectos da adição de Ti e Nb.

3.1.1 Diagramas de fases e o efeito dos elementos de liga

Carbono: A Figura 3.1a mostra o diagrama Fe-Cr, para teores de $C < 0,01\%$, e no diagrama da Figura 3.1b observam-se as mudanças nas fases produzidas para $0,05\%$ C. Particularmente a área composta pelas duas fases ferrita delta e austenita ($\delta + \gamma$) é deslocada para valores maiores de Cr com a possibilidade de formação de carbonetos (designados pela letra C). Nota-se que o limite do campo $100\% \gamma$ ocorre, nos dois casos, para teores próximos de 12% Cr.

Figura 3.1 - Campos de fases α (ferrita alfa), δ (ferrita delta) e γ (austenita) no diagrama Fe-Cr com teores de C $< 0,01\%$ e $0,05\%$ C. Modificado (BUNGARDT; KUNSE; HORN., 1958 apud FOLKHARD, 1988)

Cromo e Níquel: A Figura 3.2 apresenta a influência do teor de níquel (0%, 1%, 4%, 6% Ni) para o sistema Fe-Cr, contendo $0,05\%$ C, sobre a extensão do campo da fase austenita (γ). Na medida em que o teor de níquel aumenta, o campo da fase γ também aumenta.

Figura 3.2 - Influência do teor de Ni sobre o campo da fase austenítica (γ) no sistema Fe-Cr.

Modificado. (KUNSE, 1953 apud FOLKHARD, 1988)

O efeito do níquel foi decisivo no desenvolvimento dos aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono, onde o campo da austenita é expandido com a adição de Ni, até o ponto em que a formação da ferrita pode ser majoritariamente evitada. Durante o resfriamento, em condições de equilíbrio, ou próximas do equilíbrio, a fase austenítica é transformada em ferrita (α), sendo que, no caso de resfriamento rápido ocorre a transformação martensítica. O ponto A3 (transformação ferrita/austenita), que no caso de ferro puro ocorre a 911 °C é deslocado pelo cromo e níquel para temperaturas menores.

Molibdênio: Mo é um importante elemento de liga para os aços inoxidáveis, e, como o Cr, incrementa a resistência à corrosão consideravelmente.

Na Figura 3.3 são apresentadas três seções do diagrama Fe-Cr com diferentes teores de C (0%, 0,1% e 0,2%C). Nos três diagramas é mostrado o efeito do Mo (0%, 1% e 2%Mo). O Mo, igualmente ao Cr, promove fortemente a formação de ferrita (fase δ), portanto diminui o campo da austenita.

Figura 3.3 - Influência do Mo e C sobre a expansão da fase austenítica no sistema Fe-Cr. Modificado. (FOLKHARD, 1988).

Titânio: O titânio é um elemento ferritizante e possui alta afinidade tanto com carbono quanto com nitrogênio, sendo usado, igualmente ao nióbio, na formação de carbonetos de titânio. Tais carbonetos são formados em temperaturas mais elevadas do que os carbonetos de Cr, diminuindo a probabilidade do empobrecimento da matriz nesse elemento. Em aços inoxidáveis SM é também adicionado para evitar o crescimento de grão na zona de fusão através da precipitação de pequenas partículas de TiN (FOLKHARD, 1988).

Nióbio: O nióbio é um elemento ferritizante e possui alta afinidade com o carbono. Esta característica é aproveitada nos aços inoxidáveis para diminuir a precipitação de carbonetos de cromo intergranulares, mediante a formação preferencial de carbonetos de nióbio e, portanto, melhorando a resistência à corrosão intergranular. (SEDRIKS, 1996)

3.1.2 Precipitação de fases em aços inoxidáveis

A microestrutura de aços inoxidáveis pode ser bastante complexa. A estrutura da matriz varia de acordo com o tipo de aço, ferrítico, austenítico, martensítico, endurecível por precipitação ou duplex. Também, vários tipos de fases podem ser encontradas, geralmente classificadas como: carbonetos, nitretos ou intermetálicos. A Tabela 3.1 apresenta uma lista das mais comuns.

Tabela 3.1 - Fases presentes em aços inoxidáveis (METALS HANDBOOK, 1973).

Fase	Estrutura cristalina	Parâmetro de rede (nm)	Composições reportadas	Comentários
Carboneto $M_{23}C_6$	FCC	$a_0 = 1,057-1,068$	$(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$ $(Cr_{17}Fe_{4,5}Mo_{1,5})C_6$ $(Fe,Cr)_{23}C_6$	Mais comumente observado em aços inoxidáveis austeníticos. Precipita entre 500-950 °C.
Carboneto M_6C	FCC	$a_0 = 1,085-1,111$	$(Cr,Co,Mo,Ni)_6C$ $(Fe_3Mo_3)C$ $(Fe_3Nb_3)C$ $(Fe,Cr)_3Nb_3C$	Observados em graus austeníticos contendo substancial teor de Mo ou Nb.
Carboneto M_7C_3	Hexagonal	$a_0 = 1,398$ $c_0 = 0,4523$	Cr_7C_3	Observado em graus martensíticos.
Carboneto MC	CCC	$a_0 = 0,430-0,470$	TiC NbC	Observado em ligas com adição de Ti e Nb. Carboneto muito estável. Usualmente contém nitrogênio.
Sigma (σ)	Tetragonal	$a_0 = 0,8799-0,9188$ $c_0 = 0,4544-0,4599$	FeCr FeMo Fe(Cr,Mo) $(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$	Sua formação a partir da ferrita- δ é muito mais rápida do que a partir da austenita. Forte fragilizador abaixo de 595 °C. Forma-se com longos tempos de exposição a 650-900 °C.
Chi (χ)	BCC	$a_0 = 0,8862-0,892$	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ $(FeNi)_{36}Cr_{18}Mo_4$	Observado em ligas contendo substancial teor de Mo. A fase Chi forma-se a 730-1010 °C (pode variar com a composição da liga).
Laves (η)	Hexagonal	$a_0 = 0,470-0,4744$ $c_0 = 0,772-0,7725$	Fe_2Mo $(Ti_{21}Mo_9)$ $(Fe_{50}CrSi_5)$	Forma-se em ligas austeníticas com substancial teor de Mo, Ti ou Nb após longo tempo de exposição a 600-1100 °C.
Nitreto de cromo	CFC	--	CrN	--
Nitreto de Fe-Mo	--	--	$Fe_5Mo_{13}N_4$	Precipita entre 550-600 °C.
Nitreto de Nb-Cr	Tetragonal	--	$(NbCr)N$	Precipita entre 700-1000 °C.

No presente trabalho são, principalmente, de interesse as fases ricas em Cr, Mo, e Nb. Análises termodinâmicas, através do programa Thermo-Calc realizadas com as composições químicas e temperaturas de revenimento estudadas aqui, indicaram a formação termodinamicamente preferencial de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, M_6C , MC e da fase Chi, comparativamente às fases Laves e Sigma. Por tal motivo, apresenta-se a seguir uma descrição mais detalhada das fases: $M_{23}C_6$, MC e fase Chi.

$M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$): O carboneto mais frequente em aços inoxidáveis é o $M_{23}C_6$ que pode ser formado em temperaturas entre 500 °C a 950 °C e a cinética da transformação depende da composição química da liga, condição inicial e sítios de precipitação. É formado por Cr para o qual se utiliza a designação $Cr_{23}C_6$, mas outros elementos podem participar deste precipitado e a nomenclatura se torna $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ou $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$. A consequência principal da precipitação de $M_{23}C_6$ é a degradação da resistência à corrosão intergranular (PECKNER; BERNSTEIN, 1977).

A precipitação dos carbonetos é função do tempo e da temperatura em aços inoxidáveis SM. Ladanova, Solberg e Rogne. (2006), estudaram o mecanismo de precipitação de carbonetos mediante simulação de passes de solda para dois aços inoxidáveis SM, um deles alta liga contendo Ti, e o outro, uma liga sem Ti. O aço sem Ti apresentou precipitação de carbonetos de Cr com maior destaque a 650 °C.

Devido ao baixo teor de C, aços inoxidáveis SM têm menor tendência à precipitação de carbonetos, consequentemente, após tratamento de têmpera o carbono permanece em solução sólida. Segundo Folkhard. (1988), em aços inoxidáveis martensíticos (não necessariamente SM) carbonetos só precipitam durante o tratamento de revenimento, nos contornos dos grãos da antiga austenita e dentro dos grãos como finos $M_{23}C_6$, juntamente com carbonitreto, produzindo, na maioria dos casos o empobrecimento de cromo na matriz.

A Figura 3.4 apresenta as fases para a liga Fe-Cr-C contendo 13%Cr. Observa-se que, para baixos teores de C, o campo α diminui gradativamente com a temperatura, dando lugar a uma mistura de α mais carbonetos $M_{23}C_6$, designados como C1. Nota-se, portanto, que mesmo aços inoxidáveis SM, que contém muito baixos teores de C podem precipitar carboneto $M_{23}C_6$.

Figura 3.4 - Fases para o ternário Fe-C-13% Cr. Modificado (CASTRO; TRICOT, 1962 Apud FOLKHARD, 1988)

MC (NbC): Aços inoxidáveis martensíticos convencionais são altamente susceptíveis a precipitação de carbonetos, por exemplo o aço inoxidável AISI 410 possui tendência à precipitação de carbonetos M_3C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$ (PECKNER; BERSTEIN, 1977), já no caso de precipitação de carbonetos do tipo MC (NbC e TiC) a literatura é limitada, pois em geral os aços inoxidáveis martensíticos clássicos não foram projetados com adição destes elementos estabilizadores (Ti e Nb). Encontra-se ampla informação da precipitação do MC relacionada com aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, já que Ti e Nb são adicionados nestes aços para criar os aços estabilizados, nos quais a precipitação de carbonetos (especialmente $Cr_{23}C_6$) é diminuída. Isso também vale para os aços inoxidáveis SM. De fato, está mostrado, mais adiante no presente trabalho, que os aços inoxidáveis SM estudados nesta pesquisa, que são de baixo carbono ($< 0,03\%$ C), contendo 0,11% Nb, tem diminuição da fração de $Cr_{23}C_6$, devido a precipitação de NbC.

Games e Jago. (1978), apresentam em seu trabalho (Figura 3.5), a precipitação de NbC a partir de 1100 °C quando em ferro não ligado. Além disso, a Figura 3.5 apresenta as temperaturas *solvus* de vários compostos estabilizadores para o ferro e do composto TiN para o aço Fe-18Cr-2Mo (GATES; JAGO, 1987).

Figura 3.5 - Temperatura *solvus* para compostos estabilizadores do tipo MX (M: metal, X: C ou N);

●: para ferro; Δ: Fe-18Cr-2Mo. Modificado. (GATES e JACO, 1987)

Observa-se da Figura 3.5 que o precipitado de NbC forma-se abaixo da temperatura de fusão ao redor de 1100 °C para Fe. Segundo Gates e Jago (1987), um comportamento similar é esperado no Fe ligado com Cr.

Fase Chi (χ): A fase Chi é frequentemente encontrada em ligas de Fe-Cr-Ni contendo Mo. Diagramas ternários foram elaborados a 815 °C e 900 °C para um sistema Fe-Cr-Mo, identificando a fase Chi com aproximadamente 18% Cr, 28% Mo e 54% Fe em peso, aproximadamente Fe_3CrMo (VANDER; LUCAS, 2004). Sedriks (1996) reporta para o aço AISI 316 a fase Chi com composição 21% Cr, 22% Mo, 5% Ni e 52% Fe em peso; vale notar que Sedriks. (1996), também apresenta, para o mesmo aço AISI 316, a precipitação de fase de Laves contendo 38%Fe-11%Cr-45%Mo-6%Ni; nota-se que a fase de Laves apresenta significante maior teor de Mo. Várias investigações têm reportado a precipitação da fase Chi durante tratamentos isotérmicos e o efeito sobre as propriedades mecânicas e magnéticas de várias ligas, especialmente em aços contendo alto teor de Mo como os superduplex e os superausteníticos (MICHALSKA; SOZAŃSKA, 2006; ESCRIBA et al., 2009; KASHIWAR et al., 2012; SHIN; JANG, 2013), no entanto, não foram encontrados na literatura, trabalhos abordando o tema da precipitação da fase Chi (ou outras fases ricas em Cr e Mo) em aços supermartensíticos e, menos ainda, relacionando-a com o efeito sobre a resistência à corrosão.

Dependendo da fração de fase Chi, esta pode ser revelada com um ataque com reagente Villela, seguido de ataque eletrolítico com NaOH a 1,5 V. Inicialmente a fase Chi apresenta cor marrom, mas após 10s de ataque eletrolítico altera-se para uma coloração azul-cinza, o que a distingue da fase σ , que apresenta cor marrom (VANDER; LUCAS, 2004).

3.1.3 Cinética das transformações de fases relacionadas aos aços inoxidáveis SM

Os diagramas de fase descrevem o equilíbrio termodinâmico das ligas. Mas para atingir o equilíbrio, o resfriamento deve ser suficientemente lento (o que é velocidade rápida para um sistema, pode ser uma velocidade lenta para outro). Além disso, por vezes, são objetivadas microestruturas que não são as de equilíbrio, como a estrutura martensítica e, neste caso, são necessários resfriamentos relativamente rápidos. No caso do resfriamento de um aço inoxidável martensítico a partir da fase líquida até a temperatura ambiente, o diagrama de equilíbrio prediz várias transformações de fase. Num diagrama de fases Fe-C típico, tem-se que a fase líquida solidifica como ferrita- δ , em seguida, a ferrita- δ transforma-se em ferro- γ (austenita) e, a seguir, o ferro- γ transforma-se em ferrita- α e carbonetos, o que é estável até a temperatura ambiente. Mas, quando é feito o resfriamento rápido (têmpera) a fase austenítica transforma-se em martensita. O motivo disso é que as transformações de fases são processos dependentes da difusão atômica, a qual depende da temperatura e do tempo; no entanto, a velocidade de resfriamento pode ser tão rápida que impede a difusão atômica, e nesses casos, tem-se a transformação de fase sem difusão, conhecida como transformação martensítica.

A cinética das transformações ($\delta \rightarrow \gamma$ e $\gamma \rightarrow \alpha$), (ferro- $\gamma \rightarrow$ martensita) e a influência de diferentes elementos de liga podem ser representadas por meio dos diagramas Temperatura–Tempo–Transformação (TTT) ou curvas em C. As Figuras 3.6 e 3.7 apresentam as curvas TTT de dois aços inoxidáveis martensíticos normalizados (AISI 410 e AISI 420), respectivamente.

Figura 3.6 - Diagrama TTT do aço inoxidável martensítico AISI 410 (0,11% C, 0,44%Mn, 0,37% Si, 0,16% Ni, 12,18% Cr). Austenitizado a 980 °C (1795 °F). Modificado. (CHANDLER, 1995)

Figura 3.7 - Diagrama TTT do aço inoxidável martensítico AISI 420. (0,35% C, 0,42% Mn, 0,018% P, 0,013% S, 0,45% Si, 0,31% Ni, 13% Cr, 0,10% Mo). Austenitizado a 980 °C (1795 °F). Modificado. (CHANDLER, 1995)

Tratamentos térmicos de aços inoxidáveis SM: Considerando que os aços inoxidáveis SM possuem baixo teor de carbono (ao redor de 0,01% C), a martensita formada na têmpera é de baixa dureza (CARROUGE, 2002). Segundo Fisher e Larson (1982) apud Gooch (1995), que trabalharam com aço CA6NM (13%Cr-4%Ni, baixo carbono), o qual é uma versão melhorada do aço martensítico AISI 410, o tratamento térmico adequado para os aços inoxidáveis SM consiste em se fazer uma têmpera, preferivelmente ao ar, seguida de revenimento duplo ou simples. A têmpera ao ar é aplicada para evitar trincamentos, um resfriamento mais rápido não é necessário já que a temperabilidade dos aços contendo alto teor de Cr é elevada (KONDO et al., 1999).

Tratamentos térmicos inadequados podem causar mudanças na microestrutura levando à diminuição nos valores das propriedades mecânicas. Os principais problemas que podem ocorrer são: temperatura de austenitização insuficiente, curto tempo de exposição, alta temperatura de austenitização, taxas de resfriamento lentas após austenitização e o estabelecimento de parâmetros inadequados no revenimento (ENNIS; CZYRSKA-FILEMONOWICZ, 2001 apud RODRIGUES et al., 2007). Temperaturas de austenitização muito baixas podem ser insuficientes para transformar a matriz completamente em austenita (ENNIS; CZYRSKA-FILEMONOWICZ, 2001; SMOLENKA; LABANOWKI, 2001 apud RODRIGUES et al., 2007). Alta temperatura de austenitização leva à formação de duas fases, microestrutura de martensita e ferrita após tempera. Resfriamento insuficiente pode não atingir a temperatura de transformação final da martensita (M_f), causando uma transformação martensítica incompleta com a presença de austenita retida (ENNIS; CZYRSKA-FILEMONOWICZ, 2001; SMOLENKA; LABANOWKI, 2001 apud RODRIGUES et al., 2007).

Ac1: Com o objetivo de determinar os parâmetros adequados, para tratar termicamente um aço inoxidável SM, é importante conhecer a temperatura de início de formação da austenita no aquecimento Ac_1 (RAMIREZ, 2007). Gooch et al. (1999), apresentam uma equação desenvolvida empiricamente para determinar o valor aproximado da temperatura Ac_1 em aços 13% Cr contendo teores de C menores do que 0,05%:

$$Ac_1 (^\circ C) = 850 - 1500(\%C + \%N) - 50(\%Ni) - 25(\%Mn) + 25(\%Si) + 25(\%Mo) + 20(\%Cr) - 10 \quad [eq. 1]$$

Observa-se da Equação 1 que tanto Ni como C exercem um efeito considerável sobre a temperatura Ac1. Um aço inoxidável SM contendo carbono de 0,02% C, 5% Ni e 2% Mo, teria Ac1 de 660 °C.

Ms e Mf: Os elementos de liga empregados em aços inoxidáveis reduzem tanto o Ms quanto o Mf. Kulmburg et al. (1979) apud Energhaud (2002) desenvolveram a seguinte equação para a determinação da temperatura Ms em função dos elementos C, Mn, Cr e Ni.

$$Ms (^{\circ}\text{C}) = 492 - 125(\%C) - 65,5(\%Mn) - 10(\%Cr) - 29(\%Ni) \quad [\text{eq. 2}]$$

Supondo que essa equação vale para um aço inoxidável SM, contendo carbono de 0,02% C, 5% Ni e 2% Mo, a Ms valeria 224,5° C. No entanto, essa equação provavelmente vale apenas para aços 410 e 420, pois em 1979, os aços inoxidáveis SM ainda não existiam.

Considera-se que essa nova classe de aços inoxidáveis SM, que vem sendo desenvolvida, requer estudos sobre os melhores parâmetros de tratamentos térmicos, não se devendo utilizar prontamente aqueles já consagrados para os aços martensíticos clássicos.

3.2 Estudos sobre transformação martensita/austenita (retida e revertida) em aços inoxidáveis SM

Sabe-se que a austenita revertida e retida, tem um papel muito importante nas propriedades mecânicas, melhorando a tenacidade sem prejudicar consideravelmente a resistência mecânica dos aços inoxidáveis SM.

Algumas investigações do efeito da temperatura de revenimento sobre a microestrutura e propriedades mecânicas de aços inoxidáveis SM podem ser encontradas na literatura especializada, mas os trabalhos que propõem mecanismos explicando os fenômenos atuantes são bastante escassos. A seguir, são referenciados alguns trabalhos que não estão focados no estudo da corrosão, mas fornecem informações importantes sobre a transformação de martensita em austenita em aços inoxidáveis SM.

Dong-Seok et al. (2001), estudaram a influência da velocidade de resfriamento do revenimento sobre a formação de austenita revertida a partir de um aço inoxidável

SM temperado de 1050 °C, que não continha austenita neste estado temperado (verificado por DRX). O aço foi revenido por 2 horas em temperaturas que variaram de 575 °C a 700 °C; os resfriamentos foram ao ar e no forno.

A Figura 3.19 mostra as quantidades de austenita retida medidas nas diferentes temperaturas de revenimento, para resfriamento lento (no forno, FC) e resfriamento rápido (ao ar, AC). Observa-se que quando o resfriamento é rápido, a quantidade de austenita obtida é menor; no entanto, isso não significa que se formou menor quantidade de austenita no tratamento de revenimento, a rigor, austenita pode ter sido formada durante o revenimento, mas transformou-se durante o resfriamento rápido desse tratamento térmico, levando a menores quantidades na temperatura ambiente.

Figura 3.8 - Variação na quantidade de austenita em função da temperatura de revenimento e da velocidade de resfriamento (F.C, resfriamento lento no forno e A.C resfriamento rápido no ar). Dong-Seok et al. (2001).

Em pesquisa realizada por Song et al. (2010a), foi estudada a formação de austenita revertida durante o revenimento num aço inoxidável martensítico Fe-13%Cr-4%Ni-Mo. As temperaturas de transformação A_s , A_f , M_s e M_f foram determinadas através de dilatométrica, como sendo: 580 °C, 807 °C, 252 °C e 90 °C, respectivamente. O aço foi tratado a 1050 °C, durante 2 horas, seguido de têmpera em água. Os tratamentos térmicos de revenimento foram realizados a 570 °C, 590

°C e 610 °C, durante 2 horas com resfriamento em argônio. Os pesquisadores determinaram por meio de TEM, que na temperatura de revenimento de 570 °C (abaixo da temperatura A_s) não há presença de austenita revertida, foram observados apenas carbonetos de cromo, de tamanho pequeno (menores que 100 nm), ao longo das ripas de martensita. Na condição revenida a 590 °C (um pouco acima da temperatura A_s : 580 °C) foi observada austenita revertida coexistindo com os carbonetos de Cr ao longo das ripas de martensita. O tratamento térmico de revenimento a 610 °C mostrou maior crescimento dos precipitados de $M_{23}C_6$ e de austenita revertida nos contornos das ripas. Assim, durante o revenimento há precipitação de carbonetos de Cr nos contornos das ripas de martensita. Com tal precipitação, a região adjacente torna-se pobre em Cr, e com teor de Ni levemente superior. Em trabalho anterior (SONG et al., 2010b) os autores mostraram que não há enriquecimento de átomos de carbono na austenita revertida. Por tal motivo, os autores atribuíram a estabilidade da austenita revertida ao Ni. A rigor, foi atribuída à difusão do Ni, uma vez que os carbonetos de Cr apresentam baixa solubilidade de Ni, o que faz com que este seja expulso do carboneto, difundindo em direção à austenita revertida.

Song et al. (2011), continuaram os estudos sobre a formação de austenita revertida nesse mesmo aço, mas ampliando a faixa de temperaturas de revenimento desde 550 °C até 750°C. Os pesquisadores encontraram que abaixo de 680 °C a formação de austenita revertida ocorre mediante fenômeno de difusão e que a quantidade é determinada pela temperatura e tempo de revenimento. Também concluíram que a segregação de Ni é a principal razão da estabilidade da austenita revertida. Foram realizados ensaios mecânicos nestas condições verificando que as propriedades de tensão são fortemente influenciadas pela quantidade de austenita revertida obtida a temperatura ambiente, e que a melhor combinação entre resistência mecânica e ductilidade encontra-se na condição de maior quantidade de austenita revertida, que neste caso foi para temperatura de revenimento a 610 °C. A Figura 3.20 mostra os resultados obtidos por Song et al. (2011).

Figura 3.9 - Quantificação de austenita revertida em função da temperatura de revenimento. Resultados reportados por Song et al. (2011).

De-Ning et al. (2010), estudaram a influência do processo de revenimento sobre as propriedades mecânicas do aço SM com composição química mostrada a seguir:

Tabela 3.2 - Composição química (porcentagem em massa) do aço utilizado por De-ning et al (2010).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb	V
0,022	0,26	0,50	0,012	0,004	12,5	4,38	0,96	0,044	0,02	0,1

O aço foi tratado termicamente a 1040°C durante 1h, e resfriamento em água. Em seguida foram realizados tratamentos térmicos de revenimento nas temperaturas de 520 °C, 560 °C, 600 °C, 640 °C, 680 °C e 720 °C durante 3h com resfriamento ao ar. A temperatura que apresentou a melhor combinação de propriedades mecânicas (Figura 3.21) foi a de 600 °C (que coincide com o máximo teor de austenita retida 11,5% - Figura 3.22). Para essa temperatura de revenimento (600 °C) os pesquisadores realizaram outros tratamentos térmicos de revenimento durante 6, 8 e 12 horas.

Figura 3.10 - Propriedade mecânicas reportadas por De-Ning et al (2010).

Figura 3.11 - Resultados reportados por De-Ning et al (2010). a) austenita retida em função das temperaturas de revenimento, o máximo teor de austenita foi medido em 600 °C. A Figura 3.22b mostra o teor de austenita revertida para a condição de revenimento de 600 °C em função do tempo; nota-se que o teor de austenita aumenta com o aumento do tempo.

Yu-Rong et al. (2011), investigaram a microestrutura e propriedades mecânicas (dureza HRC, resistência a tração e alongamento) de dois aços inoxidáveis SM13Cr (Tabela 3.9) após diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 3.3 - Composição química dos aços estudados por Yu-Rong et al. (2011).

Aço	Composição química (% em massa)								Temperaturas de transformação de fases (°C)			
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	Cu	As	Af	Ms	Mf
1	0,019	0,4	0,16	11,69	4,94	2,04	--	--	585	730	310	170
2	0,022	0,41	0,17	11,86	5,14	2,17	1,00	1,39	650	775	255	125

Yu-Rong et al. (2011), realizaram tratamento de têmpera a partir de 1050 °C, após aquecimento por 30 minutos, seguido de resfriamento em óleo e, em seguida, foram realizados tratamentos térmicos de revenimento nas temperaturas de 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, durante 2h. Mediante DRX, observaram que a maior quantidade de austenita revertida apresentou-se na temperatura de revenimento de 650 °C (para ambos os aços). Esse revenimento também originou o maior alongamento, ao redor de 20%, e consequentemente a menor resistência a tração (abaixo de 900 MPa).

Figura 3.12 - Resultados reportados no trabalho de Yu-Rong et al. (2011).

Segundo Yu-Rong et al. (2011) apud XUN, (1995); WANG-PEI, (2008) e ROVNOVSKÀ, (2005), a austenita revertida em aços inoxidáveis SM forma-se entre as temperaturas As e Af, e a quantidade formada depende da temperatura, sendo

que os valores máximos são normalmente encontrados entre as temperaturas de 600 °C a 650°C.

O aumento da fração volumétrica de austenita revertida é função do *driving force* (potencial termodinâmico) da transformação martensita (M) / austenita (A), o qual é maior para maiores temperaturas. Por outro lado, quanto mais enriquecida em elementos gamagênicos for a austenita revertida, mais difícil será a sua transformação em martensita durante o resfriamento do revenimento, permanecendo como austenita revertida na temperatura ambiente (YU-RONG et al., 2011 apud WANG-PEI, 2008).

Acima de 650 °C a fração volumétrica da austenita revertida diminui. Esta diminuição é atribuída à transformação da austenita revertida em martensita durante o resfriamento do revenimento. Quando a temperatura de revenimento aumenta, a fração volumétrica de austenita aumenta e a quantidade de elementos austenitizantes na austenita revertida diminui. Assim, a transformação martensítica é facilmente induzida devido à diminuição da estabilidade térmica da austenita (YU-RONG et al., 2011 apud EUN-SEO-PARK, 2004). Por isso a quantidade de austenita revertida na temperatura ambiente será cada vez menor. A Tabela 3.10 mostra a quantidade de austenita reportada por Yu-Rong, (2011) em diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 3.4 - Quantidade de austenita revertida em termos do tratamento térmico (YU-RONG, 2011).

Tratamento térmico	Quantidade de austenita (% volumétrica)	
	Aço 1	Aço 2
1050 °C/1h	0,49	0,38
1050 °C/1h + 650°C/2h	7,54	22,49
1050 °C/0,5h	0,31	0,30
1050 °C/0,5h + 650°C/4h	8,35	20,70

Jiang-Wen et al. (2013), confirmam em seu trabalho os resultados obtidos pelos pesquisadores mencionados anteriormente. Jiang-Wen et al., 2013, estudaram o efeito do tratamento térmico sobre a austenita revertida num aço inoxidável SM

contendo 15% Cr, 2%Mo, 6,5 % Ni e 1,5% Cu. Foram realizados tratamentos térmicos de têmpera a partir de 1050 °C, durante 30 minutos, seguido de revenimento nas temperaturas de 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C e 750 °C, durante 2 horas. Os autores determinaram a quantidade de austenita revertida em todas as condições, encontrando valores máximos para 650 °C e 700 °C (ao redor de 31% em volume), as quais coincidem com as durezas mínimas. A menor quantidade de austenita revertida foi obtida na condição sem revenimento (ao redor de 7%).

Figura 3.13 - Resultados reportados no trabalho de Jiang-Wen et al. (2013).

Após a verificação da presença de austenita revertida, Jiang-Wen et al. (2013), atribuíram o aumento de sua fração com o aumento da temperatura de revenimento, à velocidade de difusão do Ni. Lembrando que a austenita dissolve maiores teores de Ni, do que a matriz martensítica, o aumento da temperatura aumenta o coeficiente de difusão do Ni permitindo o crescimento da austenita. Por sua vez, nas temperaturas mais altas (700°C e 750°C) a tendência foi a diminuição de austenita revertida na temperatura ambiente. Esse resultado foi devido à transformação de parte da austenita formada em martensita durante o resfriamento do revenimento.

3.3 Corrosão por pite

Um dos mais destrutivos e comuns tipos de corrosão é a corrosão localizada. Este tipo de corrosão ocorre em metais passivos em soluções de haletos, principalmente em solução de cloreto.

O processo de corrosão por pite consta de dois principais estágios, nucleação e crescimento. É aceito que o crescimento do pite é determinado pela composição da

solução dentro do pite a qual evita a passivação. Embora o mecanismo de crescimento do pite seja bem conhecido e descrito, os processos que levam a quebra do filme (nucleação) ainda são objeto de divergência (SZLARSKA-SMIALOWZKA, 2005).

3.3.1 Nucleação do pite

Vários fenômenos ocorrendo localmente sobre a película passiva são levados em conta, sendo os mais importantes: adsorção do íon Cl^- e adsorção competitiva, formação de ilhas de cloreto; penetração de Cl^- através do filme passivo sob o campo eletrostático; penetração de cloreto simultaneamente com O^{2-} , dissolução do filme passivo devido à formação de íons metálicos complexos e a quebra da película passiva devido à tensão mecânica. (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 2005)

Nos últimos 50 anos muitos modelos de nucleação de pite têm sido propostos. Segundo Skzlarska-Smialowska (2005) e Marcus e Oudar (2002), estes mecanismos podem ser classificados em três grupos principais: adsorção, penetração, e quebra mecânica do filme passivo.

3.3.1.1 Mecanismo de adsorção

Existem duas teorias sobre mecanismo de adsorção bastante aceitas na literatura, adsorção competitiva entre OH^- e Cl^- , e adsorção de Cl^- sobre uma lacuna de oxigênio. Ambas as teorias baseiam-se na adsorção do íon cloreto (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986).

A adsorção do íon Cl^- provoca mudanças nas características eletroquímicas da película passiva tornando-a mais condutora, porém tornando a superfície metálica mais susceptível ao desprendimento de cátions metálicos.

Chao; Lin e Macdonal (1981) apresentam uma descrição bastante didática do processo de nucleação provocado pela de adsorção dos íons cloreto. Cátions de metal saem a partir da interface metal/película (m/p) para interface película/solução (p/s), portanto, lacunas de metal são criadas na interface m/p. Estas lacunas tendem a submergir na matriz do metal e desaparecer. No entanto, se a taxa de difusão de cátions é maior que a taxa na qual as lacunas da interface m/p desaparecem na matriz do metal, cavidades serão formadas na interface m/p, sendo este o processo de incubação de pite. Quando as cavidades crescem e atingem o

tamanho crítico a película passiva sofre um colapso o qual marca o fim do período de incubação, subsequentemente o sítio colapsado é dissolvido muito mais rápido do que qualquer outro sítio na superfície, iniciando assim a etapa de crescimento do pite.

A Figura 3.14, que foi extraída e modificada de Marcus e Oudar. (2002), apresenta de forma esquemática outra proposta para o mecanismo de adsorção. Os íons agressivos são adsorvidos na película passiva (Ox) criando cátions complexos na superfície, estágio (a), esses cátions complexos são dissolvidos causando o desgaste localizado da película, mas ao mesmo tempo cátions metálicos também são dissolvidos, estágio (b). A velocidade da dissolução dos cátions complexos controla a velocidade do processo até que finalmente o substrato (Me) é totalmente descoberto no estágio (c).

Figura 3.14 - Representação esquemática do mecanismo de adsorção. Modificado.
(MARCUS e OUDAR, 2002)

3.3.1.2 Mecanismo de Penetração

Este mecanismo requer a transferência de ânions agressivos através da película passiva até a interface metal-óxido, onde é causado o dano. Em geral são quatro aspectos importantes que influenciam o mecanismo de penetração: o pequeno tamanho do íon Cl^- , a tensão elétrica relativamente alta, a alta concentração de

defeitos na estrutura desordenada do óxido que conforma a película passiva. A Figura 3.9 mostra um esquema deste mecanismo. (MARCUS; OUDAR, 2002)

Figura 3.15 - Mecanismo de penetração; (a) diagrama relacionando o processo de transferência de elétrons dentro do óxido e os limites das fases; (b) diagrama esquemático de potencial. Modificado. (MARCUS e OUDAR, 2002)

3.3.1.3 Mecanismo da quebra mecânica da película passiva

Este mecanismo se baseia na ruptura da película passiva devido à aplicação de tensão mecânica, a qual pode ser originada por causas diversas. Após a quebra mecânica a superfície do metal é descoberta, e dependendo da agressividade da solução pode ou não conduzir à nucleação do pite. (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 2005)

Segundo Hoar (1947), quando uma película passiva formada ao ar entra em contato com o eletrólito de serviço, a superfície entra num estado de tensão mecânica e pode ser danificada devido à presença de poros e imperfeições que atuam como concentradores de tensão.

Yuan Xu; Minghua e Piking (1993) através de microscopia eletrônica de varredura por tunelamento e modelamento matemático, observaram que a superfície de uma

amostra de ferro com rugosidade de dezenas de nanômetros apresenta um campo elétrico o qual varia através da película de óxido entre as regiões côncavas e convexas. O modelo matemático identificou que as forças eletrostáticas eram preferencialmente maiores nas regiões côncavas e, portanto induzindo o aumento na velocidade de adsorção dos íons agressivos, sendo assim um sítio preferencial para ruptura do filme passivo e consequente formação de micro-pite.

Vários modelos postulados nos últimos anos propõem que, a mudança repentina no potencial do eletrodo gera tensões internas dentro da película passiva, o que pode levar à formação de trincas (MARCUS; OUDAR, 2002). As trincas formadas na película passiva permitem que exista um contato direto de pequenas partes da superfície do metal como o eletrólito, a Figura 3.10 apresenta um esquema simplificado deste mecanismo.

Figura 3.16 - Representação esquemática do mecanismo da quebra mecânica do filme. Modificado.
(MARCUS E OUDAR, 2002)

3.3.2 Crescimento do pite

O mecanismo da corrosão por pite em aços inoxidáveis é provocado pela ação de íons halogênios, mais comumente cloreto, e é definido como um processo autocatalítico, devido a que após a nucleação e início do crescimento, no interior do pite criam-se condições favoráveis para a atividade contínua de corrosão. A Figura 3.11 mostra a natureza autocatalítica de um pite crescendo na presença de cloreto de sódio.

A dissolução do metal, dentro do pite, gera cátions metálicos (M^{+n}) e elétrons ($M \rightarrow M^{+n} + ne$), sendo que os elétrons reagem com oxigênio presente na superfície adjacente ao pite através da reação de redução ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$). A formação contínua de cátions metálicos (M^{+n}) produz um excesso de carga positiva no interior do pite, o que faz com que os ânions Cl^- sejam atraídos para seu interior, a fim de manter a eletro-neutralidade. Isso gera alta concentração de MCl_n , que em presença de H_2O produz a hidrólise [$M^{+n}(Cl^-)_n + nH_2O \rightarrow M^{+n}(OH^-)_n + nH^+Cl^-$], levando à diminuição do pH no interior do pite e catalisando o processo. (FONTANA, 1987).

O pite atua como uma pequena área anódica ligada a uma superfície catódica maior, o que gera um efeito galvânico que ajuda a acelerar o seu crescimento.

Figura 3.17 - Processo autocatalítico da corrosão por pite. As setas tracejadas indicam o transporte de elétrons. Modificado. (FONTANA, 1987)

Sabe-se que o elemento fundamental para criar a película passiva que confere resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis é o Cr, isso graças a que o Cr é altamente reativo com o oxigênio criando uma película de óxido altamente impermeável. Mas, além do Cr existem outros elementos que podem aumentar a resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis, entre esses elementos encontram-se o Ni, N e Mo. O Mo tem sido o elemento de maior destaque.

Numerosos trabalhos têm estudado o mecanismo mediante o qual o Mo influencia na passividade de aços inoxidáveis.

Sugimoto e Sawada. (1979) utilizaram a técnica XPS e propuseram que o cátion Mo^{6+} participa da camada de hidróxido de Cr, tornando-a mais resistente à corrosão.

Foi proposto que os sítios ativos são rapidamente cobertos com oxi-hidróxido de molibdênio ou sais de molibdato inibindo a corrosão localizada (HASHIMOTO et al., 1970).

Um estudo apresenta um modelo de interação eletrostática entre as vacâncias catiônicas e os íons Mo^{4+} e Mo^{6+} presentes na película passiva. Essa interação inibe o fluxo de cátions proveniente do metal, evitando a segregação de vacâncias na interface metal/película, portanto evitando ou atrasando a nucleação do pite. (URQUIDI and MACDONAL. 1985)

Outra teoria sugerida é que os íons molibdato podem se depositar na parte externa da camada passiva como uma espécie cátion-seletiva, produzindo uma camada bipolar onde o componente ânion-seletivo é a camada de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, assim, a camada cátion-seletiva (externa) inibe a entrada de íons agressivos (Cl^-). [SAKASHITA e SATO, 1977 e Lu et al; 1989]

Outros autores têm proposto que o Mo pode, exclusiva ou adicionalmente, controlar a cinética do processo de dissolução ativa. Ambrose (1978) reporta que quando a liga excede 5% Mo, um filme de sal de cloreto estabilizado por molibdato de ferro precipita após a dissolução inicial do Mo. Também tem sido mencionada a habilidade do Mo para formar filmes insolúveis de cloreto na base do pite evitando o depósito de íons agressivos e permitindo uma repassivação rápida (SCHNEIDER et al., 1990).

3.4 Corrosão Intergranular - Grau de sensitização

Os contornos dos grãos nos aços inoxidáveis são regiões química e estruturalmente diferentes comparadas com a matriz do metal, caracterizam-se por serem sítios preferenciais para a precipitação de segundas fases. Sendo estas fases regularmente prejudiciais para a resistência à corrosão devido ao fenômeno de

sensitização, que é o empobrecimento da matriz (matriz vizinha aos precipitados intergranulares) em elementos que fortalecem a resistência à corrosão (Cr e Mo).

As normas ASTM A262 e A763 estão disponíveis para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos respectivamente, sendo que as técnicas recomendadas nestas normas não oferecem resultados quantitativos. Existe também a norma ASTM G108 que é baseada na técnica de reativação potenciodinâmica e que foi desenhada para ser aplicada em aços AISI 304 e AISI 304L, esta técnica oferece resultados quantitativos e é de boa repetitividade.

3.4.1 Técnicas de reativação potenciodinâmica

A técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica começou a ser desenvolvida desde a década de 60 (PRAZAK, 1963), e nas últimas décadas, tem sido amplamente desenvolvida como alternativa aos ensaios de imersão recomendados nas normas ASTM A 262 e ASTM A 763. O método de reativação potenciodinâmica eletroquímica (EPR) apresenta três versões: ciclo simples (single loop, SL-EPR), ciclo duplo (Double loop, DL-EPR) e o simplificado (Simplified, S-EPR) sendo que o método SL-EPR está normalizado pela ASTM G108 para os aços inoxidáveis 304 e 304L. Comparados com os métodos de imersão comentados anteriormente, estes métodos são vantajosos, principalmente pela rapidez e porque podem ser aplicados como ensaios não destrutivos em campo.

Ensaio de ciclo simples (SL-EPR): o ensaio de SL-EPR originalmente foi desenvolvido para aços inoxidáveis austeníticos 304 e 304L (UNS S 30400 e UNS S 30403), posteriormente foi normalizado sob ASTM G108. Esta versão fornece um método quantitativo para avaliar o grau de sensitização, e o procedimento recomendado pela norma é determinar (a 30 °C) o potencial de corrosão da amostra polida até 1µm em solução de 0,5M H₂SO₄+0,01M KSCN. O material é polarizado a +200 mV medidos com eletrodo de referência de calomelano saturado (mV_{ECS}) durante 2 minutos, em seguida é revertido numa velocidade de varredura 1,67 mV/s (6V/h) até atingir o potencial de corrosão (E_{corr}). O procedimento fornece uma curva de polarização (Figura 3.12) onde a área sob a curva é proporcional à carga elétrica Q, gerada pela corrosão, que depende da área superficial do corpo de prova e do tamanho de grão.

Figura 3.18 - Diagrama esquemático do método de reativação potenciodinâmica de ciclo simples.

O grau de sensitização é calculado através da carga normalizada (P_a) em unidades de Coulomb/cm² usando-se a seguinte equação:

$$P_a = Q/X \text{ (C/cm}^2\text{)}$$

Q = carga gerada no processo de corrosão; é obtida através do cálculo da área na curva de polarização (Figura 3.12) fazendo-se a transformação do eixo de potencial para eixo de tempo (através da velocidade de varredura), assim, obtendo-se o produto densidade de corrente por tempo.

$$X = A_s [5,1 \times 10^{-3} e^{0,35G}]$$

A_s = Área superficial do corpo de prova

G = Tamanho de grão em 100X (segundo ASTM E112)

Esse cálculo considera que a largura do tamanho de grão é uniforme e igual a 10⁻⁴ cm.

Ensaio simplificado (S-EPR): este teste é denominado como ensaio simplificado. É igual ao ensaio de SL-EPR diferenciando-se porque inclui um polimento eletrolítico no potencial correspondente ao máximo valor de densidade de corrente anódica (i_r) durante dois minutos. Assim neste ensaio a preparação da superfície é fácil (como no DL-EPR). A medida do grau de sensitização é feita diretamente através do valor i_r , mas também é viável o emprego do parâmetro de carga normalizada P_a .

Apesar da técnica EPR não estar normalizada para todas as famílias e tipos de aços inoxidáveis, há estudos disponíveis na literatura (SERNA-GIRALDO, 2006; MAGRI et al., 1999; GIAMPETRI-LEBRÃO, 1998; CHAVES, 2002) que provam que, encontrando os parâmetros adequados, esta técnica pode ser usada para determinar a susceptibilidade à corrosão intergranular para outros tipos de aços inoxidáveis.

Ensaio de ciclo duplo (DL-EPR): este método foi desenvolvido tentando realizar um procedimento mais simples, já que não precisa de polimento até $1\mu\text{m}$, e não depende do tamanho de grão. A técnica DL-EPR não precisa do polimento até $1\mu\text{m}$ requerido no ensaio de SL-EPR, sendo suficiente o polimento com lixa de grana 100. Ao invés de iniciar o ensaio num potencial de passivação, a amostra é polarizada no sentido anódico a partir do potencial de corrosão até um potencial onde o mesmo fica em estado de passivação (em aços inoxidáveis esse valor normalmente encontra-se ao redor de $+300\text{ mV}_{\text{ECS}}$); em seguida a direção de varrimento de potencial é invertida, e o material é polarizado com a mesma velocidade de varredura ($1,67\text{ mV}_{\text{ECS}}$) de volta ao potencial de corrosão. Obtém-se assim, duas curvas com máximo de densidade de corrente (Figura 3.13). Na curva de polarização anódica (obtida a partir do potencial de corrosão até o potencial de passivação) a densidade de corrente máxima é denominada i_a (densidade de corrente de ativação), enquanto que o máximo que aparece na reversão da curva é denominado i_r (densidade de corrente de reativação). (WOLYNEC , 2000).

Figura 3.19 - Curvas esquemáticas do ensaio DL-EPR. (WOLYNEC, 2000)

Ao invés de utilizar a área sob a curva, como se faz no ensaio de SL-EPR, para avaliar o grau de sensitização, neste ensaio utiliza-se a relação entre os máximos de densidade de corrente: i_r/i_a . Segundo Umemura et al, (1980), para um aço AISI 304, os valores de i_r e P_a (carga normalizada no ensaio de SL-EPR) são proporcionais numa razão próxima de 1:1. A razão i_r/i_a e “ i_r ” também obedece essa relação, de forma que se considera que utilizar a razão entre os máximos de densidade de corrente é equivalente a adotar-se a carga normalizada como parâmetro do ensaio DL-EPR. Também não é necessário normalizar o resultado obtido por um fator de tamanho de grão, o que dispensa essa determinação.

3.5 Resistência à corrosão de aço inoxidável SM

Durante esta pesquisa foi realizada uma ampla revisão bibliográfica de trabalhos que investigaram a resistência à corrosão de aços inoxidáveis SM, mas por motivos práticos são discutidos apenas os trabalhos de maior relevância e que servirão de suporte na discussão dos resultados.

Kimura et al. (2001), realizaram tratamentos térmicos (Tabela 3.2 e 3.3) com o objetivo de obter amostras com diferentes teores de austenita retida (desde 0 até 37,3%) e estudar a influência desta sobre o potencial de pite, o potencial de corrosão, a taxa de corrosão e a precipitação de fases ricas em Cr e Mo.

Tabela 3.5 - Composição química do aço estudado por Kimura et al, (2001). Teores em porcentagem em massa.

C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo
0,023	0,22	0,36	0,018	0,001	0,019	13	5,10	2,01

Tabela 3.6 - Tratamentos térmicos, propriedades mecânicas e microestruturas obtidas. O símbolo "O" indica a presença da fase.

				Propriedades mecânicas			Microestrutura		
Tratamento térmico				Escoamento (MPa)	Resistência (MPa)	Dureza (HV)	MR	MT	$\gamma^{(a)}$ (%)
A	920°C/30'	--	590°C/30'	919	963	311	O		4,8
B	920°C/30'	630°C/30'	--	767	911	299	O		17,8
C	920°C/30'	660°C/30'	--	594	963	303	O	O	25,6
D	--	630°C/30'	590°C/30'	887	988	319	O		13,2
E	--	660°C/30'	610°C/30'	742	943	316	O		37,3
F	--	690°C/10'	619°C/30'	770	961	324	O		29,4
G	910°C/30'	--	550°C/180'	946	1024	342	O		3,1
H	910°C/30'	--	--	790	1274	413		O	0
I	910°C/30'	630°C/30'	--	780	963	309	O		18,4
J	910°C/30'	660°C/30'	--	618	981	296	O	O	23,4

(a) Austenita Retida.

MR: Martensita Revenida.

MT: Martensita Temperada

Segundo Kimura et al. (2001), os tratamentos térmicos realizados permitiram obter microestruturas contendo martensita temperada (a partir de alta temperatura), martensita revenida, martensita temperada de baixa temperatura, carbonetos e nitretos de Cr e Mo e austenita retida. A identificação da porcentagem de austenita retida em cada caso permitiu verificar sua influência nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Os autores verificaram que o potencial de corrosão e o potencial de pite são independentes da porcentagem de austenita retida em 3,5%NaCl + 0,1 MPa CO₂. Também não encontraram alterações significativas da velocidade de corrosão, em 5% NaCl + 5% CH₃COOH, com o aumento do teor de austenita. No entanto, o trabalho de Kimura et al. (2001) relata que a precipitação de

carbonetos e nitretos de Cr e Mo diminuiu com o aumento do teor de austenita, levando ao aumento de Cr e Mo na matriz, mas, conforme já mencionado, sem efeito sobre a resistência à corrosão.

Roznovska et al. (2005), estudaram o grau de sensitização e a corrosão por pite de um aço inoxidável SM 13Cr6Ni2,5Mo, mediante polarização potenciodinâmica e o método de reativação eletroquímica potenciodinâmica (DL-EPR). Os resultados mostraram que o tratamento de revenimento acelera tanto a corrosão por pite quanto a corrosão intergranular, o que foi relacionado com as heterogeneidades microestruturais devido à formação de lamelas de austenita revertida e precipitação de partículas de fase de Laves, causadas pelo tratamento de revenimento. Roznovska et al. (2005) ressaltam que o método DL-EPR foi capaz de diferenciar com maior precisão os efeitos das fases e das mudanças da composição química sobre a resistência à corrosão.

Anselmo et al. (2006) estudaram o efeito da temperatura (5, 25 e 60 °C) sobre a resistência à corrosão por pite de um aço inoxidável SM temperado e revenido, em soluções aeradas naturalmente com diferentes teores de Cl^- (2×10^4 , 3×10^4 , 4×10^4 , 6×10^4 e 8×10^4 ppm) e saturadas com CO_2 . A composição química do aço era: 0,027% C, 0,41% Cu, 10,53% Cr, 6,19% Ni, 2,53% Mo, 0,031% Ti. A Tabela 3.4 apresenta os resultados reportados por Anselmo et al. (2006).

Tabela 3.7 - Resumo dos resultados reportados por Anselmo et al. (2006).

[Cl] (ppm)	Ep (mV, ECS)					
	5 °C		25 °C		60 °C	
	Aerado	CO ₂	Aerado	CO ₂	Aerado	CO ₂
20000	134	218	102	149	-39	-12
30000	130	135	70	67	-70	-26
40000	121	94	50	25	-71	-102
60000	87	75	34	16	-72	-120
80000	78	35	6	-68	-96	-136

Anselmo et al. (2006) concluíram que, a resistência à corrosão do aço inoxidável SM foi afetada pela concentração de Cl^- e pela temperatura. O potencial de pite diminui com a concentração de Cl^- e decresce com o incremento da temperatura.

Lasek et al. (2010) determinaram o potencial de pite (E_p) de aço inoxidável SM do tipo CrNiMo 12-5-1, 12-6-2 e 13-6-2 (os dois últimos contendo 0,10% Ti), através de curvas de polarização em 0,1M NaCl, velocidade de varredura 0,3 mV/s, tratados termicamente a 970 °C, por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar, e revenidos a 600 °C, por 6 horas, também com resfriamento ao ar. O E_p das condições temperada e revenidas apresentaram valores entre 110 e 178 mV_{ECS}, a condição apenas temperada apresentou maior valor, esse último comportamento é esperado, uma vez que nessa condição os elementos de liga ainda estão em solução sólida.

No trabalho de Lasek et al. (2010), também foram realizados ensaios utilizando a técnica de reativação eletroquímica potenciodinâmica (EPR) seguindo o método de Cihal descrito na norma ISO 12732 (esta norma descreve a metodologia geral e fornece exemplos para aplicar DL-EPR em diferentes aços inoxidáveis e em ligas de Ni) em 0,5M H_2SO_4 + 0,01M KSCN, constatando que a adição de 0,10% Ti foi suficiente para estabilizar o carbono (0,011% C) do aço 12-6-2, quando na condição temperada. O aço 13-6-2, que apresentava em sua composição química 0,017%C, consequentemente, apresentou um GS um pouco superior. Já o aço 12-5-1, com 0,014% C e sem adição de Ti apresentou um GS extremamente elevado (sempre na condição temperada). Por sua vez, o tratamento de revenimento (por 6 horas) aumentou significativamente o GS mesmo dos aços estabilizados com titânio. Os autores (LASEK et al., 2010) não mencionam as razões desse comportamento.

Picon et al. (2010) estudaram o mecanismo de corrosão por pite de aços inoxidáveis SM (Tabela 3.4) sem liga e ligados com Nb e com Ti. Os materiais foram solubilizados a 1000 °C durante 45 minutos e temperados em água, em seguida revenidos a 570 °C durante 2 horas e resfriados ao ar.

Tabela 3.8 - Composição química dos aços estudados por Picon et al. (2010).

Liga	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Nb	Ti
SM	0,013	12,50	5,05	2,12	0,30	0,18	--	--
SM+Nb	0,019	12,50	5,36	2,10	0,31	0,21	0,2	--
SM+Ti	0,017	12,50	5,39	2,09	0,30	0,30	--	0,13

Neste trabalho (PICON et al., 2010), Ti e Nb são adicionados com o objetivo de diminuir a sensibilização e promover o refino do grão. Como eletrólito foi empregada água do mar natural com pH 8,0 extraída do alto mar da praia de Boa Viagem em Recife-PE (Brasil), eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e velocidade de varredura de 1mV/s. Os resultados mostraram que o aço com Nb apresentou potencial de pite inferior às outras condições: SM sem adição: 308 mV, SM+Nb: 231 mV e SM+Ti: 326 mV. Os autores (PICON et al., 2010) não explicam as razões do menor potencial de pite para o aço SM+Nb. De fato, seria de se esperar que este aço apresente o melhor desempenho, uma vez que todo o carbono estaria estabilizado pelo Nb, o que leva a um número menor de sítios de nucleação de pites, uma vez que as regiões empobrecidas de cromo estão ausentes. Já para o aço SM, sem Ti e Nb, esperaria-se o pior desempenho, pois, a falta destes estabilizadores de carbono levaria à formação de carbonetos de cromo, durante o tratamento de revenimento, com as consequências já mencionadas anteriormente.

Rodrigues et al. (2011) estudaram a corrosão por pite de dois aços inoxidáveis SM um deles contendo Nb e o outro, sem Nb, com teor um pouco mais elevado de Ni (Tabela 3.6).

Tabela 3.9 - Aços estudados por Rodrigues et al. (2011).

Aço	C	Nb	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	S	P
SMSS+Nb	0,019	0,2	12,5	5,36	2,1	0,3	0,21	0,001	--	--
SMSS+Ni	0,02	--	12,5	6,23	2,11	0,3	0,18	0,001	0,0011	0,005

Ambos os aços foram tratados termicamente a 1000 °C durante 45 minutos sendo resfriados em óleo e submetidos a revenimento a 610 °C durante 2 horas, com resfriamento ao ar. Rodrigues et al. (2011), levantaram curvas de polarização potenciodinâmica utilizando água do mar natural, com pH 8, temperatura ambiente e

velocidade de varredura de 1mV/s. Neste trabalho os pesquisadores reportaram que o aço SMSS+Nb apresentou maior resistência à corrosão do que o aço SMSS+Ni, com potenciais de pite de 290 mV e 202 mV respectivamente, concluindo que o Nb melhorou a resistência à corrosão sem comprometer a resistência mecânica. Os autores não discutem as razões destes resultados. Provavelmente, o maior teor de Ni aumentou a fração de austenita retida, a qual após revenimento pode apresentar precipitação de carboneto de cromo, além disso, o aço SMSS+Nb está totalmente estabilizado e, portanto, não apresentará as regiões empobrecidas em cromo, as quais são prejudiciais à resistência à corrosão intergranular e podem servir de sítios para a nucleação de pites.

O efeito do revenimento sobre a resistência à corrosão de aços inoxidáveis SM ainda não foi esclarecido totalmente. Ciscato et al. (2012), estudaram a microestrutura e a resistência à corrosão de um aço inoxidável SM 12Cr-6,4Ni-2,4Mo (contendo 0,01% C), austenitizado por 1 hora a 1050 °C, temperado em água, seguido de revenimento a 550 °C, 600 °C e 650 °C durante 1 hora. Ciscato et al. (2012) aplicaram a técnica de reativação potenciodinâmica eletroquímica de ciclo duplo (DL-EPR) utilizando uma solução de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN e velocidade de varredura 1,67 mV/s. Foram realizadas análises de difração de raios X, que indicaram que o material revenido a 550 °C e temperado mostrou padrão semelhante com apenas a presença de martensita, entretanto os autores supõem que, nessa temperatura, já ocorra alguma precipitação de fases, em pequenas quantidades volumétricas imperceptíveis à técnica de difração de raios X.

Na condição de revenimento a 600 °C o difratograma de raios X indicou a presença de precipitados do carboneto de cromo do tipo Cr₇C₃, e o difratograma do aço revenido a 650 °C detectou a presença de austenita.

O aço temperado, sem revenimento, mostrou o menor GS. Por sua vez, o GS diminuiu com o aumento da temperatura de revenimento. Os autores (CISCATO et al., 2012) atribuíram este efeito à recuperação das zonas empobrecidas em cromo com o aumento da temperatura de revenimento.

Barbosa et al. (2013), estudaram a influência de tratamento térmico de revenimento simples a 300°C/1h 500°C/1h, 650°C/1h e duplo revenimento (670°C/2h + 600°

C/2h) sobre a resistência à corrosão por pite de um aço SM 15%Cr-2%Mo-6%Ni-1%Cu (Figura 3.15). Foram realizados exames de saturação magnética, e os valores obtidos (Figura 3.14) foram usados para determinar a quantidade de austenita revertida em cada condição utilizando o método descrito por Cullity e Graham (2009).

$$C_M = m_s / m_{s(i)}$$

$$1 = C_M + C_Y$$

Onde C_Y e C_M são as frações volumétricas de austenita e martensita respectivamente, $m_{s(i)}$ é a saturação magnética intrínseca da martensita e m_s é a saturação magnética da amostra analisada.

Figura 3.20 - Quantificação de austenita através de saturação magnética. (BARBOSA et al., 2013).

Q = Temperado (Quenching)

QT = Temperado e revenido (Quenching and Tempering)

DT = Duplo revenimento (Double Tempering)

Os ensaios eletroquímicos em 3,5% NaCl mostraram que o E_p (Figura 3.15) diminuiu levemente com o aumento na temperatura e com o tempo de revenimento. As análises realizadas indicaram que as ilhas de ferrita são mais resistentes à corrosão do que a matriz martensítica devido ao alto teor de Cr.

Figura 3.21 - Potencial de pite em função do tratamento térmico. Dados reportados por Barbosa et al. (2013).

Para finalizar este item são referenciadas pesquisas anteriores realizadas por outros autores (MA et al., 2012 e MA et al., 2010), onde foram utilizados os mesmos aços SM utilizados na presente pesquisa.

Ma et al. (2012), estudaram o efeito da adição de Nb, na microestrutura e nas propriedades de aços inoxidáveis SM contendo 1 e 2% Mo. Foram estudados cinco aços inoxidáveis SM, quatro eram corridas especiais de laboratório e o quinto aço um material comercial. O material constou de placas laminadas a quente (a 1200°C), normalizadas a 1050°C durante 30 minutos, seguido de revenimento por 2 horas nas temperaturas de 550 a 700°C, com resfriamento em óleo. A Tabela 3.7 apresenta as composições químicas (vale mencionar, que através de doação das instituições McMaster University e North Eastern University of China, a presente pesquisa foi realizada com estas mesmas amostras). Ma et al. (2012), avaliaram as propriedades mecânicas mediante ensaios de tração e de impacto (Charpy); também avaliaram a resistência à corrosão por pite através de ensaios de polarização potenciodinâmica.

Tabela 3.10 - Composição química dos aços estudados por Ma et al. (2012). (Três destes mesmos materiais foram utilizados na presente pesquisa).

Aço	C	Cr	Ni	Mo	N	Nb	V	Ti	Al
13Cr5Ni1Mo_0,01N	0,022	12,84	4,44	0,69	0,010	--	--	--	--
13Cr5Ni1Mo_0,01N-0,10Nb	0,008	13,35	5,10	1,08	0,010	0,11	--	--	--
13Cr5Ni1Mo_0,06N-0,025Nb-0,1V	0,030	12,87	5,26	0,94	0,058	0,025	0,09	0,01	0,03
13Cr5Ni2Mo	0,020	12,59	5,01	1,90	0,013	--	--	0,0062	--
13Cr5Ni2Mo_0,1Nb	0,022	12,91	5,16	2,05	0,010	0,11	--	0,0043	--

Os resultados obtidos por Ma et al. (2012), mostraram que a adição de 0,1% Nb diminui a quantidade de precipitados ricos em Cr e Mo, já que o Nb combina preferencialmente com C e o N para formar carbonitretos, evitando a formação de Cr_2N e M_{23}C_6 . Ma et al. (2012), também determinaram que os tratamentos de revenimento induzem a formação de austenita revertida (principalmente com maior intensidade na condição de revenimento 650 °C), a qual é benéfica para promover ductilidade e tenacidade. Os resultados também apontam a que a adição de Nb retarda a formação da austenita revertida e, além disso, forma precipitados finos enriquecidos em Nb (5 a 15 nm) que contribuíram para um aumento significativo da resistência mecânica (nas faixas de temperatura de revenimento entre 550 ° C a 625° C). A Figura 3.14 apresenta os resultados das propriedades mecânicas obtidas por Ma et al. (2012).

Figura 3.22 - Propriedades mecânicas obtidas no trabalho de Ma et al. (2012).

No mesmo trabalho de Ma et al. (2012), foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica para determinar a resistência à corrosão por pite em 3,5% NaCl destes aços SM na condição de revenimento a 600 °C. Não foi reportada a quantidade de testes realizados para cada condição, nem o desvio padrão. Os resultados reportados indicaram melhor desempenho (nesta condição a 600 °C) para o aço inoxidável SM contendo 2% Mo e adição de 0,1% Nb (13Cr5Ni2Mo-0.1Nb0.01N), seguido do aço SM contendo 2% Mo sem adição de Nb (13Cr5Ni2Mo-0.01N) e o pior desempenho foi apresentado pelo aço comercial. A Figura 3.15 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica reportadas por Ma et al. (2012).

Figura 3.23 - Curvas de polarização potenciodinâmica apresentadas no trabalho de Ma et al. (2012).
Aços revenidos a 600 °C.

Na Figura 3.17 observa-se que os aços de melhor desempenho quanto à corrosão por pite foram os aços contendo 2% Mo com adição de 0,1% Nb (13Cr5Ni2Mo-0.1Nb0.01N) e o aço contendo 2% Mo sem Nb (13Cr5Ni2Mo-0.01N), permanecendo com maior E_p o aço contendo Mo e Nb. Os autores atribuíram esse efeito à adição de Nb, que diminui a formação de precipitados ricos em Cr, e portanto, evita zonas empobrecidas em Cr. O mesmo raciocínio é feito para os aços 13Cr5Ni1Mo-0.01N e 13Cr5Ni1Mo-0.1Nb0.01N, os quais diferem dos anteriores por apresentarem 1% Mo.

Em trabalho anterior Ma et al. (2010), reportam resultados de corrosão por pite para os três aços SM contendo 1% Mo (composição química na Tabela 3.7). Foram levantadas curvas de polarização para todas as condições de temperatura de revenimento. Na Figura 3.18 são apresentados os resultados (E_b é o mesmo que E_p , mV,ECS).

Figura 3.24 - Resultados de corrosão por pite para aços SM (1% Mo) apresentados por Ma et al. (2010).

Nota-se que o aço contendo 0,1% Nb (13Cr5Ni1Mo-0.1Nb) apresentou valores de resistência à corrosão por pite maiores do que os outros aços. O aço SM comercial mostrou o pior desempenho. Deve-se ressaltar aqui, que esse aço comercial apresenta 0,06% N e 0,03% C, enquanto que os outros dois aços apresentam 0,01% N, 0,008% e 0,022% C. Os teores elevados de intersticiais levam à precipitação de nitretos e carbonetos de cromo e/ou nióbio e vanádio. Como os elementos estabilizadores estão abaixo do necessário para estabilizar C e N, provavelmente essa é a razão do pior desempenho encontrado para o aço comercial.

Ainda são poucos os estudos sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis SM que contêm nióbio em sua composição química. Nesta revisão bibliográfica, foram encontrados, apenas, trabalhos de três pesquisadores: Rodrigues et al. (2011); Picon et al. (2010) e Ma et al. (2010) e (2012). Nestes trabalhos, foram empregados eletrólitos com pH variável (6,0 a 8,0) o que impede a comparação do desempenho dos aços, entre esses autores. No caso de Ma et al. (2012 e 2010), os valores de potenciais de pite, de aços contendo Nb, ficaram entre 94,5 e 264 mV,ECS. As razões para os melhores potenciais de pite são relacionadas, pelos autores, ao efeito da precipitação de carbonetos e nitretos de Nb. Se isso for verdadeiro, a resistência à corrosão por pite deveria apresentar uma relação com a corrosão intergranular e/ou grau de sensitização, pois as regiões pobres em cromo poderiam estar atuando como sítios de nucleação de pite. Essa relação ainda não foi determinada nos trabalhos anteriormente mencionados. Desse

modo, propõe-se, na presente pesquisa, um estudo mais detalhado dos efeitos da microestrutura obtida com diferentes temperaturas de revenimento sobre a resistência à corrosão por pite e corrosão intergranular (grau de sensitização) visando compreender os detalhes dos mecanismos atuantes em cada caso e o real efeito do grau de sensitização sobre a resistência à corrosão por pite.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo são apresentados os materiais e procedimentos experimentais para o estudo da resistência à corrosão por pite e determinação do grau de sensitização de aços inoxidáveis supermartensíticos contendo 13% Cr, 5% Ni com adições de 1% Mo e 0,11% Nb; 2% Mo e 2% Mo e 0,11% Nb.

4.1 Materiais estudados

As amostras de aços inoxidáveis supermartensíticos estudadas foram doadas pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e se tratavam de corridas experimentais elaboradas pelo “Departament of Material Science and Engineering, McMaster University, Hamilton, Canada”.

A Tabela 4.1 apresenta a composição química dessas amostras. Os materiais foram recebidos na forma de chapas laminadas a quente, com espessuras de 12mm. Foram realizadas análises de verificação para os elementos Nb e Mo; os resultados confirmaram os teores fornecidos pela doadora das amostras. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Composição química dos aços estudados (porcentagem em massa).

Identificação	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb	Ti
SM2MoNb	0,022	0,41	0,48	0,016	0,006	12,91	5,16	2,05	0,010	0,11	0,0043
SM2Mo	0,020	0,42	0,51	0,016	0,004	12,59	5,01	1,90	0,013	-----	0,0062
SM1MoNb	0,008	0,39	0,63	0,010	0,007	13,35	5,10	1,08	0,010	0,11	0,008

Tabela 4.2 - Análise de verificação dos teores de Nb e Mo (porcentagem em massa), realizadas pelo IPT (Relatório de Ensaio N° 1 053 890-203; Anexo A).

Identificação	Fornecido (Tabela 4.1)		Verificação (Relatório IPT)	
	Nb	Mo	Nb	Mo
SM2MoNb	0,11	2,05	$0,12 \pm 0,01$	$1,80 \pm 0,05$
SM2Mo	--	1,90	$0,018 \pm 0,001$	$1,83 \pm 0,06$
SM1MoNb	0,11	1,08	$0,11 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,05$

4.2 Tratamentos térmicos

Inicialmente os materiais foram caracterizados microestruturalmente. Esses exames mostraram a presença de significativa quantidade de ferrita, dispersa numa matriz martensítica, para dois dos aços deste estudo (SM2Mo e SM2MoNb).

A proposta desta pesquisa foi a de estudar os aços com o mínimo teor de ferrita possível (matriz majoritariamente martensítica). Por isso, foram realizados tratamentos térmicos preliminares para a determinação da temperatura e tempo de recozimento necessários para a eliminação da ferrita dispersa pela matriz desses dois aços. Dessa forma, foi aplicado aos aços SM2Mo e SM2MoNb um tratamento de recozimento por 48 horas, a 1050°C, seguido de resfriamento ao ar, o qual foi capaz de eliminar a ferrita, praticamente em sua totalidade (esses resultados estão apresentados no item 5.1.2 Resultados). O aço SM1MoNb não foi submetido a este tratamento de recozimento, uma vez que não apresentou ferrita em sua microestrutura. Em seguida, todos os aços foram submetidos a tratamento de austenitização a 1050°C, por 30 minutos, seguido de têmpera ao ar; a seguir foram realizados os tratamentos de revenimento a 550 °C, 575 °C, 600 °C, 625 °C, 650 °C e 700 °C, por 2 horas, com resfriamento em óleo. Na Tabela 4.3 é apresentado um resumo dos tratamentos térmicos realizados.

Tabela 4.3 - Resumo dos tratamentos térmicos.

Identificação	Temperatura / tempo / resfriamento	Objetivo
SM2MoNb e SM2Mo	1050°C / 48 h / ar	Eliminação da fase ferrita.
	1050°C / 30 min / ar	Refinamento e uniformização do tamanho de grão (austenitização seguida de têmpera).
	550, 575, 600, 625	Eliminar tensões e precipitar finas fases tornando o aço mais dúctil sem alterar consideravelmente a resistência mecânica.
	650 e 700°C / 2 h / óleo	
SM1MoNb	1050°C / 30 min / ar	Refinamento e uniformização do tamanho de grão (austenitização seguida de têmpera).
	550, 575, 600, 625	Eliminar tensões e precipitar finas fases tornando o aço mais dúctil sem alterar consideravelmente a resistência mecânica.
	650 e 700°C / 2 h / óleo	

Os tratamentos foram conduzidos em forno tubular (pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP- PMT/USP), com atmosfera controlada com argônio. Este tipo de forno garante tratamentos térmicos de boa precisão ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) (Figura 4.1).

Figura 4.1 - Forno tubular utilizado para o tratamento térmico de solubilização (variação máxima de temperatura de 2°C) e atmosfera de argônio. (Laboratório de Ensaios Mecânicos do PMT/USP)

4.3 Preparação dos corpos de prova

Foram usinadas, a partir das chapas, barras de aproximadamente 10 cm de comprimento, com área de seção transversal quadrada de aproximadamente 1 cm^2 . Em seguida, essas peças foram submetidas aos tratamentos térmicos indicados na Tabela 4.3. As barras tratadas foram recortadas em pedaços de 1 cm de comprimento (obtendo-se cubos com arestas de 1 cm). Todas as faces dessas amostras, com formato de cubo, foram lixadas até lixa com granulometria #600 e embutidas em resina de cura a quente (baquelita), de modo que a face exposta do material, para a realização dos exames metalográficos e ensaios de corrosão fosse perpendicular ao sentido de laminação (Figura 4.2).

Figura 4.2 - Esquema do formato das amostras utilizadas.

4.4 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada utilizando-se os reagentes: ácido oxálico 10%, Villela, Stocks, hidróxido de sódio (os detalhes estão apresentados na Tabela 4.4). Os exames microestruturais foram realizados em Microscópio Óptico (MO) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Além disso, foram realizadas análises em Difratorômetro de Raios X (DRX) e quantificação de fase ferrita através de análise de imagens com programa ImageJ e uso do ferritoscópio.

4.4.1 Microscopia Óptica

Todas as etapas da pesquisa foram acompanhadas por exames de microscopia óptica, registrando-se as observações de microconstituintes e de morfologia de corrosão (pites e corrosão intergranular – Grau de Sensitização) através de imagens com aumentos entre 100X a 1000X em microscópio marca OLYMPUS modelo BX60M.

Na caracterização microestrutural as amostras foram polidas com pasta de diamante, até 1 μm e foram realizados diferentes ataques metalográficos (Tabela 4.4), a fim de se verificar diferentes fases presentes na microestrutura. Além disso, foram realizados exames em MO de amostras polidas sem ataque metalográfico, para observar o nível de inclusões nos aços tal como recebidos (TCR).

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

Através de MEV foram realizados exames por imagens de elétrons retroespalhados e de elétrons secundários das amostras. O Microscópio Eletrônico utilizado foi um FEI INSPECT F50, pertencente ao Laboratório de Microscopia e força atômica do PMT/USP.

4.4.3 Difração de Raios X

Foram realizadas análises por difração de raios X para melhor identificação dos microconstituintes obtidos após tratamentos térmicos. O procedimento foi feito com 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).

4.4.4 Quantificação de fase ferrítica

Conforme mencionado anteriormente, as amostras SM2Mo e SM2MoNb na condição TCR apresentaram significativa quantidade de ferrita em sua microestrutura. O tempo de tratamento térmico (a 1050°C), necessário para a eliminação dessa fase, foi determinado através de exames metalográficos e da quantificação do teor de ferrita. Para tanto, as amostras foram polidas até diamante 1 μ m, em seguida, foram atacadas eletroliticamente em solução de 20% NaOH (10 V, 40 s) a qual revela a fase ferrítica (Tabela 4.4). Através do software para processamento e análise de imagens digitais ImageJ, foi determinada a fração de área ocupada por esta fase. Esse procedimento de análise de imagens pelo programa ImageJ foi aplicado apenas ao aço SM2MoNb. No caso do aço SM2Mo foram realizados apenas exames metalográficos com o ataque de hidróxido de sódio. O tempo necessário para a eliminação da ferrita, encontrado para esses materiais, foi de 48 horas.

4.4.5 Ataques metalográficos

Foram examinados vários aspectos microestruturais. A Tabela 4.4 apresenta os ataques metalográficos usados neste trabalho.

Tabela 4.4 - Ataques metalográficos utilizados.

Nome	Composição	Procedimento	Especificação
Ácido Oxálico (VANDER; LUCAS, 2004)	10g $H_2C_2O_4$, 100 mL H_2O	Ataque eletrolítico (4V, 60-90 s)	Dissolve regiões ricas em Cr (deixando valas)
Vilella (VANDER; LUCAS, 2004)	1 g ácido pícrico, 5 mL HCL, 100 mL etanol	Imersão por mais de 3 minutos	Revela a estrutura martensítica e contornos da antiga austenita.
Hidróxido de sódio (VANDER; LUCAS, 2004)	20 g NaOH, 80 mL H_2O	Ataque eletrolítico (10 V, 40 s)	Revela apenas ferrita (ideal para quantificar ferrita)
Stocks (BERAHA; SHPIGLER, 1977)	1 g $K_2S_2O_5$, 20 mL HCl, 80 mL H_2O	Imersão da amostra até ficar com coloração azul escura	Revela ferrita- δ (amarelo), martensita (azul) e contornos de grão
Ataque eletroquímico baseado em ensaio DL-EPR	1M H_2SO_4 , 0,01M KSCN	Procedimento similar ao ensaio DL-EPR (ver item 4.6.2)	Ataca regiões ricas em cromo permitindo revelar a microestrutura martensítica e antigos contornos de austenita

4.4.6 Medições através de Ferritoscópio

Com o objetivo de medir indiretamente a fase austenítica foram realizadas medições de fase magnética através de um ferritoscópio da marca Helmut-Fisher MP30, pertencente ao Centro Universitario da FEI. Após calibração do equipamento, foram realizadas 10 medições para cada condição. Os padrões para calibração de ferrita utilizados foram base de 100% ferrita, 14,4%, 30,7% e 86,2%; o acabamento superficial das amostras utilizadas na medição foi de lixa #600.

Para obter-se a fração de fases não magnéticas presentes em cada condição, subtraiu-se os valores obtidos de 100%.

4.4.7 Medições de dureza

Foram realizadas medições de dureza baseadas na norma ISO 13680:2010 que recomenda precarga de 15 Kgf em escala C com identador de formato cônico. Foi usado um durômetro da marca Sussen–Wolpert pertencente ao PMT/USP e realizadas no mínimo 5 medições por condição.

4.5 Simulações com o programa Thermo-Calc

Foram realizadas simulações termodinâmicas através do programa Thermo-Calc (versão 3.1 com base de dados TCFE7). Estas simulações foram realizadas com software pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI (São Bernardo, SP, Brasil).

As temperaturas de revenimento estudadas no presente trabalho são de 550 °C até 700 °C, mas, no Thermo-Calc foram simuladas temperaturas de 400 °C a 1050 °C, para os três aços inoxidáveis SM (SM2MoNb, SM2Mo e 1MoNb).

4.6 Ensaios eletroquímicos

4.6.1 Ensaios de polarização potenciodinâmica

A aplicação dos potenciais e registro dos dados foram feitos com potenciostato da PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A, através do programa PowerSuite versão 2.58, 2003, a célula eletroquímica utilizada foi do tipo balão volumétrico, empregando-se eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e contraeletrodo na forma de um fio de platina com diâmetro de 1 mm e comprimento de 20 cm, enrolado na forma de espiral (Figura 4.3).

A polarização era iniciada após 300 segundos de imersão da amostra no eletrólito (acabamento superficial das amostras com lixa #600), partindo-se do potencial de corrosão (E_{corr}), no sentido anódico, com velocidade de 1 mV/s, em 0,6M NaCl (naturalmente aerada). Depois de iniciada a polarização, o potencial de eletrodo aumenta progressivamente em sentido anódico, obtendo-se pouca ou nenhuma variação na densidade de corrente passiva, até atingir o potencial de pite (E_p), que é caracterizado pelo aumento repentino da densidade de corrente, que ocorre quando pelo menos um pite nucleia e cresce continuamente.

Os ensaios eram concluídos quando a densidade de corrente anódica atingia 10^{-3} A/cm². Ao final da polarização, os corpos-de-prova eram lavados com água destilada e deionizada, sendo então secos com álcool etílico absoluto e jato de ar quente para posterior observação em MO. Os ensaios foram repetidos no mínimo 5 vezes por condição, para garantir reprodutibilidade estatística dos resultados. A temperatura foi mantida em $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Figura 4.3 - Montagem para os ensaios eletroquímicos. a) montagem completa: potenciostato, cabo GPIB/USB, computador e célula eletroquímica. b) Célula eletroquímica em detalhe. O equipamento, software e célula eletroquímica são da marca Princeton Applied Research (PAR).

4.6.2 Determinação do grau de sensitização

A determinação do grau de sensitização foi realizada através da técnica de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo, mais conhecida na literatura especializada como “Electrochemical Potentiodynamic Reactivation with Double Loop” (DL-EPR) em solução de $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{M KSCN}$; este eletrólito foi escolhido a partir de estudos prévios (CALDERÓN-HERNÁNDEZ et al., 2012). Igualmente aos testes de polarização potenciodinâmica, a aplicação e registro dos dados foram feitos com potenciostato da PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A, através do software PowerSuite.

Neste tipo de ensaio o corpo de prova é polarizado anodicamente imediatamente após imersão a partir do E_{corr} até atingir $500\text{ mV}_{\text{ECS}}$, (valor onde a curva de passivação apresenta densidade de corrente mínima; esse valor foi previamente determinado mediante levantamento de uma curva de polarização, no mesmo eletrólito, até atingir o potencial de transpassivação). Em seguida o potencial é revertido até o potencial inicial (E_{corr}). A etapa de aumento do potencial é denominada de ativação e a etapa de reversão do potencial é conhecida como reativação. Na ativação, por se tratar de aço inoxidável em meio ácido, surge a densidade de corrente crítica, onde tem início a passivação; neste ensaio, a densidade de corrente crítica é denominada de densidade de corrente de ativação

(i_a). Na etapa de reversão do potencial, ao atingir o trecho ativo, apenas as regiões pobres em cromo perdem a passividade (devido a alta velocidade de varredura de potencial neste ensaio, a qual é de 1,67 mV/s); a densidade de corrente encontrada nessa etapa é denominada densidade de corrente de reativação (i_r); seu valor é proporcional à área empobrecida em cromo, que é a área sensitizada. O grau de sensitização é o quociente entre os dois máximos de densidade de corrente: i_r/i_a .

Foram feitas 5 repetições (no mínimo) para cada condição, e em seguida os corpos de prova eram observados em MO para registrar as possíveis alterações superficiais.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização microestrutural

Neste item são apresentadas as microestruturas dos aços tais como recebidos e após os diferentes tratamentos térmicos. Em seguida, são apresentados os resultados das simulações realizadas com o programa Thermo-Calc, visando encontrar as fases estáveis para as temperaturas de revenimento utilizadas no presente trabalho.

5.1.1 Aços inoxidáveis SM (tais como recebidos)

Aqui são apresentados os resultados dos exames metalográficos em MO dos aços SM2MoNb, SM2Mo e SM1MoNb, na condição TCR, com e sem ataque metalográfico (Vilella).

Os exames dos corpos de prova sem ataque mostraram a presença de inclusões dispersas pela matriz e em níveis similares para os três aços (Figuras 5.1, 5.3 e 5.5).

Após ataque com o reagente Vilella (Figuras 5.2, 5.4 e 5.6) os três aços apresentaram matriz martensítica, sendo que os aços contendo 2% Mo (SM2MoNb e SM2Mo) apresentaram ilhas de ferrita, Figuras 5.2 e 5.4. Nota-se ainda que o aço SM1MoNb (Figura 5.6) não apresentou ferrita e que a fração desta fase no aço SM2Mo foi menor do que a encontrada no aço SM2MoNb.

Figura 5.1 - Imagem de MO (500X) do aço SM2MoNb TCR. Polido com suspensão de diamante até 1 µm, sem ataque. Nota-se a presença de inclusões dispersas pela matriz.

Figura 5.2 - Imagem de MO (500X) do aço SM2MoNb TCR, polido com suspensão de diamante até 1 µm e atacado com reagente Vilella. Nota-se matriz martensítica com ilhas de ferrita.

Figura 5.3 - Imagem de MO (500X) do aço SM2Mo TCR, polido com suspensão de diamante até 1 µm e sem ataque. Nota-se a presença de inclusões dispersas pela matriz.

Figura 5.4 - Imagem de MO (500X) do aço SM2Mo TCR, polido com suspensão de diamante até 1 µm e atacado com reagente Vilella. Como no caso anterior (Figura 5.2) nota-se matriz martensítica com ilhas de ferrita.

Figura 5.5 - Imagem de MO (500X) do aço SM1MoNb TCR, polido com suspensão de diamante até 1 μ m e sem ataque. Observam-se inclusões dispersas pela matriz.

Figura 5.6 - Imagem de MO (500X) do aço SM1MoNb TCR, polido com suspensão de diamante até 1 μ m e atacado com reagente Vilella. Nota-se matriz martensítica sem ilhas de ferrita em sua microestrutura.

5.1.2 Eliminação da ferrita encontrada nos aços SM2MoNb e SM2Mo

Da caracterização inicial foi observado que na condição TCR os aços apresentam diferentes frações de fase ferrita. Essa diferença na microestrutura introduz uma variável que pode afetar a comparação da resistência à corrosão dos diferentes aços. Por tal motivo, foi realizada uma pesquisa de tratamento térmico para uniformizar a microestrutura destes aços, buscando obter uma microestrutura totalmente martensítica.

Entre as várias tentativas realizadas, para dissolver a ferrita, foram feitos tratamentos térmicos por 30 minutos e 1 hora em temperaturas de 1000 °C, 1040 °C, 1060 °C, 1080 °C e 1100 °C, não se obtendo os resultados esperados, isto é, a fração de ferrita permaneceu a mesma. Esses resultados mostraram que a mudança de temperatura, nesse intervalo, de austenitização/solubilização tem pouco ou nenhum efeito sobre a dissolução da ferrita; desse modo, passou-se a pesquisar o efeito do tempo de tratamento térmico para uma temperatura intermediária: 1050 °C. Foram escolhidos tempos de 30 minutos, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h e 48 h. Tais tratamentos diminuíram gradativamente a fração de ferrita. Isso foi constatado, conforme já mencionado no capítulo de Materiais e Métodos, através de exames por MO de amostras atacadas eletroliticamente com 20% NaOH (Tabela 4.4). Foi constatado que após 48 horas, a ferrita é totalmente dissolvida (Figura 5.7). Deve-se mencionar que após cada recozimento os aços também foram revenidos a 600 °C por 2h, no entanto, este tratamento não interfere na fração precipitada de ferrita.

Na Figura 5.8 são apresentados os resultados da quantificação da ferrita, através do programa de processamento de imagem digital, ImageJ, em função do tempo de recozimento. Esses resultados confirmam a eliminação da ferrita após 48 horas de tratamento.

Tendo em vista que o tratamento térmico a 1050 °C por 48 horas foi eficaz na eliminação da fase ferrita para o aço SM2MoNb, este mesmo tratamento foi aplicado ao aço SM2Mo, o qual continha inicialmente uma fração menor de ferrita. Por sua vez, o aço SM1MoNb não apresentou ferrita na condição TCR e, por isso, não foi submetido ao tratamento de recozimento por 48 horas.

a) 30 min a 1050 °C e revenimento a 600 °C por 2 h (com ataque)

b) 48 h a 1050 °C e revenimento a 600 °C por 2 h (sem ataque)

c) 48 h a 1050 °C e revenimento a 600 °C por 2 h (com ataque)

Figura 5.7 - Imagens de MO (200X) do aço SM2MoNb após tratamento térmico a 1050 °C e revenimento a 600°C por 2h. As amostras foram polidas até diamante 1 μm e atacadas eletroliticamente (10 V, 40 s) em 20% NaOH. (a) 30 min, atacada; (b) 48 h sem ataque e (c) 48 h após ataque eletrolítico.

Figura 5.8 - Porcentagem volumétrica de ferrita em função do tempo de austenitização a 1050 °C, para o aço SM2MoNb, após austenitização as amostras foram revenidas a 600 °C por 2h. Valores obtidos através do programa de processamento de imagem digital, ImageJ.

5.1.3 Austenitização dos aços SM2MoNb e SM2Mo após tratamento térmico de recozimento por 48 horas a 1050 °C

O tratamento térmico de recozimento a 1050 °C durante 48 horas (resfriamento ao ar) permitiu eliminar a fase ferrita dos aços SM2MoNb e SM2Mo (conforme já mencionado, no aço SM1MoNb não houve necessidade desse tratamento, porque não apresentou fase ferrita). Mas o recozimento durante tanto tempo produz o aumento heterogêneo no tamanho de grão (Figura 5.9). Através do tratamento térmico de austenitização a 1050 °C durante 30 min (têmpera em ar) foi possível obter uma matriz majoritariamente martensítica com tamanho de grão refinado e homogêneo (Figura 5.10)

Figura 5.9 - Aço SM2Mo tratado a 1050 °C por 48 horas. O aço apresenta tamanho de grão heterogêneo. (200X). Reagente: Stocks (Tabela 4.4).

Figura 5.10 - Aço SM2Mo após recozimento a 1050 °C por 48 horas e tratamento de austenitização na mesma temperatura por 30 min. Nota-se a diminuição do tamanho de grão (comparativamente à micrografia anterior) e distribuição homogênea. (200X). Reagente: Stocks (Tabela 4.4).

As microestruturas obtidas com o tratamento térmico de recozimento de 48 horas e com o tratamento de austenitização para o aço SM2MoNb, foram similares a aquelas mostradas pelo aço SM2Mo (Figuras 5.9 e 5.10).

5.1.4 Aspecto micrográfico após tratamento de revenimento

Uma vez obtida a uniformização do tamanho de grão austenítico/martensítico, realizaram-se os tratamentos térmicos de revenimento nas temperaturas de 550 °C a 700 °C, sempre por 2 horas.

As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 apresentam a microestrutura para os três aços, após tratamento térmico de revenimento a 600 °C, durante 2 horas. As micrografias de outras temperaturas estão apresentadas em itens posteriores.

Figura 5.11 - Aço SM2MoNb após recozimento a 1050 °C por 48 h, tratamento de austenitização na mesma temperatura por 30 min e revenimento a 600 °C por 2h. (500X).

Reagente: Vilella (Tabela 4.4)

Figura 5.12 - Aço SM2Mo após recozimento a 1050 °C por 48 h, tratamento de austenitização na mesma temperatura por 30 min e revenimento a 600 °C por 2h. (500X).

Reagente: Vilella (Tabela 4.4)

Figura 5.13 - Aço SM1MoNb após recozimento a 1050 °C por 48 h, tratamento de austenitização na mesma temperatura por 30 min e revenimento a 600 °C por 2h. (500X).

Reagente: Vilella (Tabela 4.4)

5.2 Análise termodinâmica – aplicação do programa THERMO-CALC

Com o objetivo de se prever as fases de equilíbrio, que podem se formar nos aços com estas composições químicas foram realizadas análises termodinâmicas empregando-se o programa Thermo-Calc. Além das fases FCC (austenita) e BCC (ferrita), foram encontradas a fase Chi (composta por Fe, Cr e Mo), carbonetos dos tipos $M_{23}C_6$ (rico em Cr), M_6C (rico em Mo) e MC (rico em Nb), e fase de Laves. No entanto, a fase de Laves e o carboneto M_6C surgem, nos três aços, apenas quando a simulação é realizada sem a presença da fase Chi; já na presença de fase Chi, o carboneto M_6C ocorre apenas para o aço SM2MoNb.

Tendo em vista que na literatura, Tabela 3.1 (METALS HANDBOOK, 1973 PECKNER; BERNSTEIN, 1977), encontra-se que a precipitação da fase de Laves ocorre cineticamente após a precipitação da fase Chi, envolvendo longos tempos de tratamento térmico, resolveu-se que esta fase não seria considerada nas análises das propriedades aqui estudadas.

Através da literatura (PECKNER; BERNSTEIN, 1977) percebe-se que é de primordial importância considerar a presença da fase Chi. Uma vez que as análises de Thermo-Calc indicaram que na presença de fase Chi não há ocorrência da fase de Laves e, somando-se a isso, a lenta cinética de precipitação desta fase, optou-se por desconsiderar a fase de Laves nas análises realizadas. Além disso, as análises de Thermo-Calc realizadas indicaram que a precipitação de Laves ocorre em temperaturas inferiores a 400 °C, para os aços contendo 2% Mo (quando a fase Chi está ausente) e, no presente trabalho, não foram empregadas temperaturas tão baixas. O aço contendo 1% Mo mostrou, na simulação por Thermo-Calc, precipitação de fase de Laves em temperaturas inferiores a 620°C, no entanto, as frações mássicas são desprezíveis (da ordem de 10^{-4}). Por tais motivos, a fase de Laves não será considerada nas análises seguintes.

O mesmo vale para o carboneto M_6C nos aços SM2Mo e SM1MoNb, o qual surge apenas na ausência de fase Chi; como a fase Chi não deve ser desprezada, nas análises seguintes optou-se por realizar a simulação para a fase Chi, ficando ausente o carboneto M_6C nesses dois aços.

Em resumo, serão consideradas as seguintes fases para os três aços: ferrita, austenita, carboneto $M_{23}C_6$ e fase Chi. Os aços que contém Nb (SM1MoNb e SM2MoNb) também apresentam o carboneto MC. E, por fim, para o aço SM2MoNb, além dessas fases, também está presente o carboneto M_6C (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 - Resumo das fases e carbonetos que resultaram das simulações em Thermo-Calc.

Aço	Carboneto ou fase	Composição química fornecida pelo Thermo-Calc (intervalos dados no sentido do resfriamento)
SM2MoNb	MC	90% Nb; 10% C. (1030 ° a 580 °C)
	Chi	19,5-25,5% Cr; 19-17% Mo; 1,6-4,4%Ni; 60-52% Fe. (820 °C a 480 °C)
	$M_{23}C_6$	14-4% Fe;5% C;62-70% Cr;18-20% Mo. (T<780 °C)
	M_6C	23% Fe; 57-61% Mo; 13-10% Nb; 2,4% C; 3,9-2,8% Cr. (590 °C a 530 °C)
SM2Mo	$M_{23}C_6$	16-4% Fe; 5% C; 60-70% Cr;17,5-20,4% Mo. T<820 °C)
	Chi	19,4-25,5% Cr; 19-18,4% Mo; 1,6-4,3% Ni; 60-51% Fe. (800 °C a 490 °C)
SM1MoNb	MC	90% Nb; 10% C. (950 °C a 543 °C)
	Chi	22,4-25% Cr; 2,8-4% Ni; 16-17,5% Mo; 58,5-53% Fe. (630 °C a 510 °C)
	$M_{23}C_6$	7-4% Fe, 5% C, 67,5-70,2% Cr, 20% Mo. (T<540 °C)

As Figuras 5.14 a 5.16 apresentam as porcentagens das fases encontradas para cada aço, com a simulação no programa Thermo-Calc, no intervalo de temperatura de 400 °C a 1100 °C.

Figura 5.14 - Simulação de fases utilizando Thermo-Calc para o aço SM2MoNb.

Figura 5.15 - Simulação de fases utilizando Thermo-Calc para o aço SM2Mo.

Figura 5.16 - Simulação de fases utilizando Thermo-Calc para o aço SM1MoNb.

A seguir, para melhor visualização dos detalhes de cada fase, apresentam-se gráficos para as fases separadamente, para os três aços SM.

A Figura 5.17 mostra a porcentagem em massa de fase Chi e a Figura 5.18 a de fase $M_{23}C_6$, em função da temperatura. Deve-se levar em conta que, na prática, a temperatura de transformação destas fases possivelmente não coincidirá com as fornecidas pelo Thermo-Calc. Sabe-se que nesses processos, a cinética da transformação pode alterar tanto os valores da porcentagem das fases quanto suas temperaturas de transformação. Mas, estes gráficos são importantes para prever as fases que podem aparecer nos aços com estas composições químicas nas temperaturas de revenimento de interesse, auxiliando na compreensão dos resultados obtidos.

As análises por Thermo-Calc indicaram que devem ser consideradas as fases Chi (Figura 5.17), a qual é uma fase rica em Cr e Mo (19,5-25,5% Cr; 19-17% Mo; 1,6-4,4% Ni; balanço Fe, conforme resultado obtido com o Thermo-Calc para o aço SM2MoNb), e os carbonetos $M_{23}C_6$ (Figura 5.18), que neste caso é uma fase rica em Cr e Mo (ao redor de 65% Cr e 20% Mo) e MC (Figura 5.19), apenas para os aços que contêm Nb (composição química próxima de 90% Nb, 10% C).

Figura 5.17 - Simulação termodinâmica com o programa Thermo-Calc para a fase Chi.

Nota-se na Figura 5.17, que a fase Chi aparece nos três aços inoxidáveis SM, com picos de maior intensidade nos aços SM2MoNb e SM2Mo e em temperaturas similares, aproximadamente 500 °C, sendo que o aço SM2MoNb apresenta um segundo máximo a 600 °C. O aço SM1MoNb apresenta um pico menos intenso do que os anteriores em 525 °C. Nota-se que os aços contendo 2% Mo possuem maior tendência à formação de fase Chi do que o aço contendo 1% Mo. Além disso, observa-se que no intervalo de 525 °C a 600 °C, o aço SM2MoNb tem a porcentagem em massa de fase Chi diminuída – mas, no mesmo intervalo de temperatura, tem-se o aumento da fração de carboneto M_6C (conforme pode ser observado na Figura 5.19).

A Figura 5.18 mostra o aparecimento da fase $M_{23}C_6$ em termos da temperatura, revelando que os três aços inoxidáveis SM também podem formar este carboneto, dependendo da temperatura. Primeiramente, nota-se que, no intervalo de revenimento utilizado no presente trabalho (550 °C a 700 °C) o aço SM1MoNb está livre da precipitação de $M_{23}C_6$. No mesmo intervalo de temperaturas, o aço SM2MoNb apresenta (no máximo) 0,2% $M_{23}C_6$; essa maior quantidade de $M_{23}C_6$ é consequência do teor de carbono: 0,022% C, para o aço SM2MoNb, enquanto que o aço SM1MoNb, contém 0,008% C, ou seja, o aço SM1MoNb está de fato estabilizado pelo Nb (precipitação de NbC, conforme Figura 5.19). Por último, o aço

mais vulnerável (entre 550 °C e 700 °C) é o aço sem Nb (SM2Mo) que apresenta em toda a faixa de temperaturas uma porcentagem próxima de 0,4% $M_{23}C_6$.

Nas temperaturas inferiores a 550°C, a Figura 5.18 indica a presença de $M_{23}C_6$ para os aços contendo Nb. No entanto, deve-se lembrar de que este diagrama é a previsão termodinâmica. Em termos práticos, como o elemento C se combina preferencialmente com o elemento Nb, dificilmente ocorrerá a dissolução do NbC, para posterior formação de $Cr_{23}C_6$, em temperaturas tão baixas. Desse modo, espera-se que as frações viáveis de $Cr_{23}C_6$, para o aço SM2MoNb, sejam no máximo as indicadas nas temperaturas mais altas. (Além disso, não foram utilizadas no presente trabalho temperaturas de revenimento inferiores a 550 °C.)

Figura 5.18 - Simulação com o programa Thermo-Calc do carboneto $M_{23}C_6$.

A formação de MC, que no presente caso, como mostrado adiante, trata-se do carboneto NbC, está apresentada na Figura 5.19. Nota-se que as máximas porcentagem de NbC ocorrem nas temperaturas de revenimento utilizadas no presente trabalho. Além disso, observa-se que o aço SM2MoNb apresenta aproximadamente 0,12% NbC, enquanto o aço SM1MoNb 0,08% NbC. Novamente, a maior quantidade de NbC para o aço SM2MoNb está relacionada ao maior teor de C (0,022 %C), comparativamente ao SM1MoNb (0,008 %C).

Figura 5.19 - Simulação com o programa Thermo-Calc do carboneto MC.

Na Figura 5.20 tem-se a porcentagem mássica do carboneto M_6C (Mo_6C), a qual ocorre apenas para o aço SM2MoNb. A razão disso foi explicada anteriormente, e está relacionada com a precipitação de fase Chi. Os outros dois materiais, na presença de fase Chi, não precipitam o carboneto M_6C . Já o aço SM2MoNb, mesmo com a precipitação de fase Chi, é capaz de formar o carboneto M_6C , nas porcentagens e temperaturas indicadas na Figura 5.20. Conforme já mencionado, o intervalo de temperaturas de precipitação de M_6C é justamente o intervalo onde a fração de fase Chi apresenta uma diminuição (Figura 5.17).

Figura 5.20 - Simulação com o programa Thermo-Calc para o carboneto M_6C .

O programa Thermo-Calc fornece as porcentagens das fases presentes num sistema e, além disso, também prevê a composição química de cada fase para cada temperatura. Esse levantamento foi realizado para os três aços do presente estudo, e os resultados obtidos estão apresentados nas figuras a seguir.

O aço SM2MoNb é constituído por uma matriz martensítica que contém austenita, fase Chi, $M_{23}C_6$, MC e M_6C . As composições químicas de cada fase estão nas Figuras 5.21 a 5.25.

Figura 5.21 - Simulação da fase austenita e sua respectiva composição química no aço SM2MoNb.(eixo secundário Y em escala logarítmica)

Figura 5.22 - Simulação da fase CHI e sua respectiva composição química no aço SM2MoNb.

Figura 5.23 - Simulação da fase $M_{23}C_6$ e sua respectiva composição química no aço SM2MoNb.

Figura 5.24 - Simulação da fase MC e sua respectiva composição química no aço SM2MoNb.

Figura 5.25 - Simulação da fase M6C e sua respectiva composição química no aço SM2MoNb.

As Figuras 5.26 a 5.28 apresentam a composição química das fases presentes no aço SM2Mo, que são: austenita, fase Chi e $M_{23}C_6$.

Figura 5.26 - Simulação da fase austenita e sua respectiva composição química no aço SM2Mo.(eixo Y secundário em escala logarítmica)

Figura 5.27 - Simulação da fase CHI e sua respectiva composição química no aço SM2Mo.

Figura 5.28 - Simulação da fase $M_{23}C_6$ e sua respectiva composição química no aço SM2Mo.

Por fim, as Figuras 5.29 a 5.32 apresentam a composição química das fases que compõem o aço SM1MoNb, as quais são a austenita, fase Chi, $M_{23}C_6$ e MC.

Figura 5.29 - Simulação da fase austenita e sua respectiva composição química no aço SM1MoNb.(eixo Y secundário em escala logarítmica)

Figura 5.30 - Simulação da fase CHI e sua respectiva composição química no aço SM1MoNb.

Figura 5.31 - Simulação da fase $M_{23}C_6$ e sua respectiva composição química no aço SM1MoNb.

Figura 5.32 - Simulação da fase MC e sua respectiva composição química no aço SM1MoNb.

5.3 Quantificação de austenita retida e revertida

Conforme mencionado na revisão bibliográfica (item 3.6), os aços inoxidáveis SM contêm em sua microestrutura austenita retida e/ou revertida, cujas porcentagens dependem das temperaturas e tempos dos tratamentos térmicos realizados, além da composição química do aço.

Para quantificar a austenita presente em cada caso, foram utilizados dois métodos: DRX e medição da fase magnética utilizando-se um ferritoscópio.

5.3.1 Austenita medida por DRX

Os cálculos utilizados na quantificação do volume de austenita revertida através de DRX foram realizados assumindo-se que a orientação dos grãos é aleatória e utilizando-se cálculos que relacionam as áreas integradas dos picos de densidade obtidos no difratograma. As Figuras 5.33, 5.34 e 5.35 mostram os difratogramas.

Figura 5.33 - Difratogramas obtidos para o aço SM2MoNb para todas as temperaturas de revenimento.

Figura 5.34 - Difratomogramas obtidos para o aço SM2Mo para todas as temperaturas de revenimento.

Figura 5.35 - Difratomogramas obtidos para o aço SM1MoNb para todas as temperaturas de revenimento.

A fração volumétrica de uma fase, i , " V_i ", é proporcional à intensidade integrada " I " dos picos de difração. (Krawitz, 2001).

$$V_i = \frac{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_i^j}{R_i^j}}{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_i^j}{R_i^j} + \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{\alpha'}^j}{R_{\alpha'}^j} + \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{\varepsilon}^j}{R_{\varepsilon}^j}}$$

onde:

n : é o número de picos examinados para a fase em particular ($i=\gamma, \alpha',$ ou ε).

R : é o fator de dispersão do material, que é determinado com a seguinte equação:

$$R_{(hkl)} = \frac{F^2 p \cdot LP \cdot DWF}{v^2}$$

hkl : é o índice do plano de reflexão.

v : é o volume da célula unitária.

F : é o fator atômico de dispersão.

P : é o fator de multiplicidade o qual representa o número de orientações equivalentes que uma célula unitária pode ter para uma dada orientação cristalográfica, tais valores podem ser deduzidos, ou encontrados na literatura (ASTM E975-13; MOSER et al., 2014, CULLITY and STOCKS., 2001; NELSON and RILEY., 1944).

LP : fator de polarização de Lorenz (Lorenz-Polarization) e pode ser estimado para um dado ângulo de difração θ pela seguinte equação (ASTM E975-13; CULLITY and STOCKS., 2001):

$$LP_{(hkl)} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

DWF : é o fator de temperatura de Debye-Waller, este fator reporta a média quadrática do deslocamento atômico, pode ser determinado pela equação a seguir (MOSER et al., 2014, CULLITY and STOCKS., 2001):

$$DWF_{(hkl)} = e^{-0,71 \cdot (\frac{\text{sen} \theta}{\lambda})^2}$$

θ : é o ângulo de difração.

λ : Comprimento de onda que obedece á Lei de Bragg quando um feixe de raios x é difratado (para os cálculos do presente trabalho $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

$$\lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \text{sen } \theta \quad (\text{Lei de Bragg})$$

$$a = d_{(hkl)} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{Parametro de rede})$$

O cálculo do parâmetro de rede pode apresentar erros inerentes à determinação do ângulo de difração θ , e à absorção de raios-X pela amostra. Estes erros podem ser corrigidos por um fator. No presente trabalho foi utilizado o método de correção proposto por Nelson e Raley (PC_{N-R}) (NELSON and RILEY., 1944).

$$PC_{(N-R)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\text{sen } \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$$

O método consiste em traçar um gráfico dos parâmetros de rede "a" obtidos com a equação de parâmetro de rede usando diferentes planos (hkl), em função do parâmetro de correção PC_{N-R} . A extrapolação deste gráfico para o valor do parâmetro nulo resulta no parâmetro de rede corrigido.

Finalmente a Tabela 5.2 apresenta os valores de volume de austenita obtidos para os aços SM2MoNb, SM2Mo e SM1MoNb, os quais foram determinados utilizando o procedimento e os fatores descritos por Moser et al. (2014).

Tabela 5.2 - Porcentagens de austenita quantificadas através de DRX. Alguns tratamentos térmicos não apresentaram picos de austenita; nestes casos foi atribuído valor de 0% de austenita.

Temperatura de Revenimento	Volume de austenita quantificada mediante DRX (% volumétrica)		
	SM2MoNb	SM2Mo	SM1MoNb
Não Revenido	0	0	0
550 °C	0	0	0
575 °C	0	0	0
600 °C	2,8	5	3,8
625 °C	4,8	21,5	11,5
650 °C	13,6	15,5	13,8
700 °C	0	0	0

Os resultados da Tabela 5.2 estão apresentados graficamente na Figura 5.36. Observa-se que não foi detectada fase austenita nas temperaturas de revenimento mais baixas (550 °C e 575 °C), nem na condição apenas temperada. As condições de revenimento a 650 °C apresentam os máximos teores de austenita para os aços e SM1MoNb e SM2MoNb. Para o aço SM2Mo o máximo teor de austenita encontra-se em 625 °C (21,5%).

Figura 5.36 – Porcentagem volumétrica de austenita em função da temperatura de revenimento, medida através de DRX.

5.3.2 Austenita medida com ferritoscópio

O ferritoscópio detecta e quantifica fases magnéticas, portanto, na tentativa de quantificar a austenita presente (que é não magnética) através desta ferramenta assumiu-se que: $100\% = \% \text{fase-magnética} + \% \text{austenita}$. Portanto, $\% \text{austenita} = 100\% - \% \text{fase-magnética}$. A Figura 5.37 apresenta as porcentagens volumétricas de fases magnéticas encontradas com o uso do ferritoscópio. E, a Figura 5.38, apresenta as porcentagens de fases não magnéticas, sempre em função da temperatura de revenimento.

Figura 5.37 - Fase magnética medida com ferritoscópio em função da temperatura de revenimento e da condição sem revenimento (S/R).

Figura 5.38 - Fase não-magnética (assume-se que seja majoritariamente austenita) medida com ferritoscópio em função da temperatura de revenimento e da condição sem revenimento (S/R).

Os gráficos da Figura 5.39 fornecem uma melhor percepção do comportamento utilizando-se o método do ferritoscópio.

Figura 5.39 - Fase não magnética (austenita) medida com o método do ferritoscopio em função da temperatura de revenimento. a) SM2MoNb. b) SM2Mo. c) SM1MoNb.

5.4 Ensaios de DL-EPR para determinação do grau de sensitização

A seguir são apresentados os resultados de porcentagem de grau de sensitização (%GS) para os três aços inoxidáveis SM em solução de 1M H_2SO_4 + 0,01M KSCN. Inicialmente os dados são apresentados individualmente para cada aço e, em seguida, faz-se uma comparação de todas as condições. Convém lembrar que o acabamento de superfície é o de lixa grana #600 e que após os ensaios de DL-EPR estas superfícies foram examinadas em MO e MEV.

As Figuras 5.40 a 5.53 apresentam curvas típicas obtidas com os ensaios DL-EPR e as imagens, obtidas em MO e MEV, da morfologia de corrosão encontrada em cada caso. Nota-se a densidade de corrente de ativação “ia” e reativação “ir” em cada sistema. O quociente entre esses dois valores multiplicado por 100 $[(ir/ia) \times 100]$ fornece o GS em porcentagem.

Nota-se que a densidade de corrente de ativação apresenta sempre valores muito próximos, independentemente da temperatura de revenimento e do tipo de aço. Já a densidade de corrente de reativação assume maiores valores para a temperatura de revenimento de 650°C. Isso gerou um maior GS nessa temperatura, para os três aços inoxidáveis SM. Simultaneamente, observa-se que a morfologia de corrosão acompanha os valores de GS, isto é, onde há maior agressividade, encontram-se morfologias mais corroídas, com corrosão tanto intergranular quanto intragranular.

5.4.1 Grau de sensitização do aço SM2MoNb

A partir dos resultados das curvas DL-EPR foram elaboradas tabelas e gráficos dos GS. As curvas DL-EPR para o aço inoxidável SM2MoNb estão representadas nas Figuras 5.40 a 5.43, bem como as morfologias de corrosão obtidas através de MO e MEV.

A Tabela 5.3 e a Figura 5.44 apresentam os resultados de GS do aço SM2MoNb. Observa-se claramente que o maior GS ocorre na condição de revenimento a 650 °C (fração de 42%), e os menores valores de GS foram registrados a 550, 575 e 600 °C (1,9%; 1,7% e 1,2%, respectivamente).

Convém notar que os exames em MEV (Figura 5.43) evidenciaram as diferenças de morfologia e intensidade de ataque para as três temperaturas de revenimento: a 600°C, há relativo pequeno ataque localizado, enquanto que a 650°C, nota-se acentuado ataque localizado, nos contornos de grão da antiga austenita, bem como nas interfaces das agulhas de martensita; já a 700°C, o ataque é acentuado, mas não revela ataques pontuais, há ataque preferencial aos contornos das agulhas de martensita, mas muito generalizado pela superfície.

(a)

(b)

Figura 5.40 - (a) Imagem de MO do aço SM2MoNb revenido a 600 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2MoNb revenido a 600 °C.

(a)

(b)

Figura 5.41 - (a) Imagem de MO do aço SM2MoNb revenido a 650 °C após ensaio (500X);
 (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2MoNb revenido a 650 °C. Nota-se ataque intragranular.

(a)

(b)

Figura 5.42 - (a) Imagem de MO do aço SM2MoNb revenido a 700 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2MoNb revenido a 700 °C. Nota-se eliminação da sensitização intragranular e leve ataque intergranular.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.43 - Imagens de elétrons secundários para o aço SM2MoNb, revenido a: (a) 600°C, (b) 650°C e (c) 700°C, após DL-EPR.

Tabela 5.3 - Grau de sensitização para o aço SM2MoNb (valores médios de no mínimo 5 ensaios, e seus respectivos desvios padrão) em função da temperatura de revenimento.

SM2MoNb						
Temperatura de revenimento (°C)	550	575	600	625	650	700
GS (valor médio, %)	1,9	1,7	1,2	5,7	42,0	16,0
Desvio padrão (%)	0,4	0,3	0,3	0,2	7,0	1,9

Figura 5.44 – Grau de sensitização do aço SM2MoNb em função da temperatura de revenimento.

A partir da Figura 5.44 nota-se que as diferentes temperaturas de revenimento afetam o GS do aço SM2MoNb. Até 600 °C não há sinais significativos de sensitização. De fato, a Figura 5.40 mostra um leve ataque intergranular, aos contornos de grão da antiga austenita e ataque generalizado. Já na temperatura de 625 °C, pela Figura 5.44, nota-se que há o início da sensitização deste aço. O GS se acentua, atingindo o valor máximo para 650 °C e o exame em MO (Figura 5.41) mostra que há sensitização intragranular, na forma de cavidades dispersas pela matriz é, aparentemente, a principal contribuição desta sensitização. Por sua vez, aumentando-se a temperatura de revenimento para 700 °C, o GS diminui acentuadamente (Figura 5.44) e o exame em MO corrobora esse resultado, mostrando uma superfície livre de sensitização intragranular, mas ainda restando um ataque aos contornos de grão da antiga austenita (Figura 5.42).

5.4.2 Grau de sensitização do aço SM2Mo

Na Tabela 5.4 e Figura 5.45 são apresentados os resultados de GS através da técnica DL-EPR para o aço SM2Mo. Destaca-se que, como no caso do aço SM2MoNb, o aço SM2Mo também expôs o pior desempenho na temperatura de revenimento a 650 °C, mas desta vez nas temperaturas de revenimento a 550 °C e 625 °C o material mostrou um grau de sensitização relativamente alto, 28,0% e 32,0%, respectivamente. Nas temperaturas de revenimento 575 °C, 600 °C e 700 °C o aço SM2Mo exibiu baixo grau de sensitização 5,6%; 5,3% e 10,0%, respectivamente.

Tabela 5.4 - Grau de sensitização para o aço SM2Mo (valores médios de no mínimo 5 ensaios, e seus respectivos desvios padrão).

SM2Mo						
Temperatura de revenimento (°C)	550	575	600	625	650	700
GS (valor médio, %)	28,0	5,6	5,3	32,0	40,0	10,0
Desvio padrão (%)	4,0	0,9	1,8	0,8	3,0	2,0

Figura 5.45 - Grau de Sensitização do aço SM2Mo em função da temperatura de revenimento.

Da Figura 5.45 foi visto que o aço SM2Mo tem três temperaturas de revenimento críticas, que são 550 °C, 625 °C e 650 °C apresentando os maiores valores de GS, 28,0% , 32,0% e 40,0%, respectivamente.

Estes pontos críticos revelaram, através de exames de MO, a presença de pequenas cavidades dispersas intragranularmente (as Figuras 5.46 e 5.48, para 550 °C e 650 °C são exemplos dessa morfologia de corrosão). Tais cavidades indicam que nessas temperaturas havia regiões pobres em Cr, as quais são formadas devido à precipitação de fases ricas nesse elemento.

Reforçando esta hipótese pode-se notar que nas temperaturas de melhor desempenho, 575 °C e 600 °C, as quais apresentam GS 5,6% e 5,3%, respectivamente, as correspondentes imagens de MO não apresentaram nenhum tipo de ataque intragranular ou ataque intergranular acentuado; exemplifica isso, a Figura 5.47, para 600 °C.

Já na condição a 700 °C, com GS relativamente baixo (10,0%), não existem cavidades intragranulares, mas ocorre certo nível de ataque nos contornos da antiga austenita, além de ataque generalizado da matriz (Figura 5.49).

A Figura 5.50 apresenta imagens de MEV de elétrons secundários a 4000X, nessas imagens pode-se observar com maior detalhe o ataque gerado nas temperaturas de alto grau de sensitização.

(a)

(b)

Figura 5.46 - (a) Imagem de MO do aço SM2Mo revenido a 550 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2Mo revenido a 550 °C. Nota-se ataque intergranular e forte ataque intragranular (cavidades).

(a)

(b)

Figura 5.47 - (a) Imagem de MO do aço SM2Mo revenido a 600 °C após ensaio (500X);
(b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2Mo revenido a 600 °C.

(a)

(b)

Figura 5.48 - (a) Imagem de MO do aço SM2Mo revenido a 650 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2Mo revenido a 650 °C. Observam-se novamente as cavidades devido ao ataque intragranular, desta vez as cavidades aparecem também em alguns dos contornos da antiga austenita.

(a)

(b)

Figura 5.49 - (a) Imagem de MO do aço SM2Mo revenido a 700 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM2Mo revenido a 700 °C. Nesta condição, a sensitização intragranular desapareceu e o ataque intergranular não é pronunciado.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 5.50 - Imagens de elétrons secundários para o aço SM2Mo, revenido a: (a) 550 °C, (b) 600 °C, (c) 650 °C e (d) 700 °C, após DL-EPR. Diferente dos outros dois aços contendo Nb, este aço, além das temperaturas de 625 °C e 650 °C, mostrou alto grau de sensitização na temperatura de 550 °C.

5.4.3 Grau de sensitização do aço SM1MoNb

Na Tabela 5.5 e Figura 5.51 são apresentados os resultados de GS através da técnica DL-EPR para o aço SM1MoNb. As condições de melhor desempenho foram as temperaturas de revenimento a 550 °C, 575 °C e 600 °C. Do mesmo modo que nos aços inoxidáveis SM com SM2Mo e SM2MoNb, a temperatura crítica foi 650°C, apresentando GS de 39,0%, seguido pela temperatura de revenimento a 700 °C, que teve uma leve queda, mantendo o GS ainda consideravelmente alto (34,4%).

Tabela 5.5 - Grau de sensitização para o aço SM1MoNb (valores médios de no mínimo 5 ensaios, e seus respectivos desvios padrão).

SM1MoNb						
Temperatura de revenimento (°C)	550	575	600	625	650	700
GS (valor médio, %)	3,0	3,6	4,0	13,8	39,3	34,4
Desvio padrão (%)	1,0	1,6	0,4	1,6	4,0	4,7

Figura 5.51 - Grau de sensitização do aço SM1MoNb em função da temperatura de revenimento.

As Figuras 5.52 a 5.55 apresentam curvas típicas dos ensaios de DL-EPR para o aço SM1MoNb, bem como as morfologias de corrosão obtidas.

(a)

(b)

Figura 5.52 - (a) Imagem de MO do aço SM1MoNb revenido a 600 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM1MoNb revenido a 600 °C.

(a)

(b)

Figura 5.53 - (a) Imagem de MO do aço SM1MoNb revenido a 650 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM1MoNb revenido a 650 °C.

(a)

(b)

Figura 5.54 - (a) Imagem de MO do aço SM1MoNb revenido a 700 °C após ensaio (500X); (b) Curva típica obtida do ensaio DL-EPR para o aço SM1MoNb revenido a 700 °C. Nota-se acentuado ataque generalizado, com ataque intergranular. Comparativamente aos outros aços, este foi o que apresentou o pior desempenho a 700 °C (GS: 34,4%).

(a)

(b)

(c)

Figura 5.55 - Imagens de elétrons secundários para o aço SM1MoNb, revenido a: (a) 600 °C, (b) 650 °C e (c) 700 °C, após DL-EPR.

Novamente, o máximo de GS foi registrado na temperatura de revenimento a 650°C, seguido da condição de revenimento a 700° C. Comparando-se com os outros aços inoxidáveis SM, este foi o que apresentou maior grau de sensitização a 700 °C (34,4%). Os aços SM2MoNb e SM2Mo apresentaram GS de 16,0% e 10,0%, respectivamente.

Uma característica especial, nos resultados de GS do aço SM1MoNb, foi que este aço não apresentou ataque intragranular similar aos aços contendo 2% Mo, ou seja, não apresentou em nenhum caso, cavidades acentuadas e dispersas pela matriz que fossem visíveis em MO, o que justifica o baixo GS obtido para esse aço. No entanto, os exames em MEV mostraram que tais cavidades ocorrem para 600°C e, são bem menos acentuadas para o revenimento a 650°C (Figuras 5.55 a, e b); deve-se levar em conta que os exames em MEV são para 4000X de aumento, por isso, tais cavidades não se contrapõem aos baixos GS obtidos, ou seja, apesar de sua presença a 600°C, isso não sensitizou o material.

5.4.4 Comparação dos graus de sensitização para os aços SM2MoNb, SM2Mo e SM1MoNb

A Tabela 5.6 e a Figura 5.56 apresentam todos os dados para fins de comparação dos GS entre os diferentes aços.

Tabela 5.6 - Resumo dos resultados de graus de sensitização, valores médios e seus respectivos desvios padrão, em função da temperatura de revenimento.

Temperatura de Revenimento (°C)	%GS		
	SM2MoNb	SM2Mo	SM1MoNb
700	16,0 $\pm$ 1,9	10,0 $\pm$ 2,0	34,4 $\pm$ 4,7
650	42,0 $\pm$ 7,0	40,0 $\pm$ 3,0	39,3 $\pm$ 4,0
625	5,7 $\pm$ 0,2	32,0 $\pm$ 0,8	13,8 $\pm$ 1,6
600	1,2 $\pm$ 0,3	5,3 $\pm$ 0,8	4,0 $\pm$ 0,4
575	1,7 $\pm$ 0,3	5,6 $\pm$ 0,9	3,6 $\pm$ 1,6
550	1,9 $\pm$ 0,4	28, $\pm$ 4,0	3,0 $\pm$ 1,0

Figura 5.56 - Grau de sensitização (valores médios) dos aços estudados em função da temperatura de revenimento.

5.5 Resistência à corrosão por pite

5.5.1 Influência da ferrita sobre a corrosão por pite do aço SM2MoNb

Como se dispunha dos corpos de prova tratados por diferentes tempos de austenitização, e revenidos a 600 °C por 2 h, os quais apresentavam diferentes frações volumétricas de ferrita, procedeu-se à determinação da influência da ferrita sobre a resistência à corrosão por pite. Como apresentado mais adiante, a presença de ferrita mostrou-se deletéria, diminuindo o potencial de pite.

Como justificativa da eliminação da fase ferrita, antes descrita, confirmou-se através de testes eletroquímicos de polarização potenciodinâmica, que a presença da fase ferrita afeta negativamente a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis SM. Este estudo só foi realizado para um dos aços (SM2MoNb) uma vez que não é o foco desta pesquisa estudar a influência da fase ferrita e, também, porque o aço SM2MoNb, tendo maior teor de ferrita na condição TCR, favorece a diferenciação entre os desempenhos de um aço com ferrita e um aço livre desta fase.

A Figura 5.57 apresenta o potencial de pite em função do tempo de tratamento de recozimento, a 1050 °C, o qual objetivava a eliminação da ferrita. A Figura 5.8 mostra que o teor de ferrita decresce com o tempo de recozimento nessa

temperatura, até atingir valor nulo, para tempos de 48 horas de aquecimento. Por sua vez, a Figura 5.57 mostra que o potencial de pite aumenta gradativamente, acompanhando a diminuição da fração volumétrica de ferrita.

Figura 5.57 - Potencial de pite do aço SM2MoNb e % volumétrica de ferrita delta (medida através de ImageJ), em função do tempo de recozimento a 1050 °C, seguido de resfriamento ao ar, e revenido a 600°C por 2 horas, seguido de resfriamento em óleo.

5.5.2 Resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis SM2MoNb, SM2Mo e SM1MoNb

As Figuras 5.58 a 5.60 apresentam curvas de polarização típicas que foram obtidas nos ensaios de determinação de potencial de pite. Conforme descrito anteriormente as curvas foram obtidas para 0,6 M NaCl, naturalmente aerado, 1mV/s, (25 ± 2) °C e acabamento de lixa de grana #600.

As curvas apresentaram trecho passivo e boa definição do potencial de nucleação de pite, o qual ocorre quando a densidade de corrente aumenta acentuadamente. Nos casos onde ocorria um arredondamento da curva de polarização, na região próxima do potencial de pite, a leitura foi feita fazendo-se a extrapolação do trecho de passivação e a extrapolação do trecho de crescimento do pite. No cruzamento dessas duas linhas era lido o valor de potencial de pite. Em seguida, são apresentadas imagens de MO dos pites obtidos nesses ensaios (Figura 5.61).

(a)

(b)

(c)

Figura 5.58 - Curvas de polarização potenciodinâmica típicas para o aço SM2MoNb; (a) Revenido a 550 °C; (b) Revenido a 600 °C; (c) Revenido a 700 °C.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.59 - Curvas de polarização potenciodinâmica típicas para o aço SM2Mo;
(a) Revenido a 550 °C; (b) Revenido a 600 °C; (c) Revenido a 700 °C.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.60 - Curvas de polarização potenciodinâmica típicas para o aço SM1MoNb; (a) Revenido a 550 °C; (b) Revenido a 600 °C; (c) Revenido a 700 °C.

Figura 5.61 - Imagens de MO (500X) de alguns exemplos da morfologia dos pites achados em várias das condições; (a) SM2Mo 650 °C; (b) SM2MoNb 650 °C; (c) SM2Mo 600 °C; (d) SM2MoNb 650 °C; (e) SM2Mo 550 °C; (f) SM2MoNb 550 °C.

A partir dessas curvas de polarização potenciodinâmica, os valores de potenciais de pite foram tabelados, obtendo-se valor médio e desvio padrão (Tabela 5.7), de cada sistema, bem como foi construído o gráfico da Figura 5.62.

Tabela 5.7 - Resumo dos potenciais de pite (E_p), valores médios e seus respectivos desvios padrão.

Revenimento (°C)	E_p (mV,ECS)		
	SM2MoNb	SM2Mo	SM1MoNb
550	107±49	101±37	56±83
575	125±50	76±57	44±45
600	68±33	48±40	47±28
625	71±29	88±35	11±47
650	55±26	63±45	8±22
700	38±41	44±41	55±28

Figura 5.62 - Potencial de pite dos aços inoxidáveis SM em função da temperatura de revenimento.

Observa-se que os aços inoxidáveis SM apresentam elevada dispersão quando submetidos a ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de 0,6M NaCl; esta dispersão esteve presente em todas as temperaturas de revenimento e para os três aços estudados, mas apesar da dispersão é possível obter informações a partir destes dados, nota-se, por exemplo, que o aço SM1MoNb apresenta em geral o pior desempenho e destaca-se, como melhor desempenho, o aço SM2MoNb revenido a 575 °C.

Em trabalho anterior (Calderon-Hernandez, 2012) foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável austenítico UNS S30403 em 0,6M NaCl, nas mesmas condições do presente trabalho. Os valores encontrados de E_p foram de aproximadamente de 200 mV, ECS. Os resultados obtidos mostram que o aço SM2MoNb revenido a 575°C é o que mais se aproxima do desempenho do aço UNS S30403.

6 DISCUSSÃO

O objetivo desta pesquisa é investigar o efeito da temperatura de revenimento (550°C a 700°C) sobre a resistência à corrosão de aços inoxidáveis SM. É fato que a microestrutura de metais e ligas é o principal fator que explica a resistência à corrosão, principalmente aquelas do tipo localizada, como a corrosão por pite e a intergranular, devido a empobrecimentos localizados dos elementos de liga.

Em aços inoxidáveis, a precipitação de fases, ricas em Cr e Mo, leva à formação de regiões empobrecidas nesses elementos. No presente trabalho, foram utilizados dois eletrólitos: um ácido, para a determinação do GS, e outro de pH mais elevado, a base de cloreto para a determinação do Ep. O primeiro, que contém H₂SO₄, favorece a corrosão de regiões pobres em Cr, sendo menos afetada pelo empobrecimento em Mo. Já o segundo, que contém NaCl, leva à corrosão de regiões pobres em Cr e Mo.

Por tais motivos, a discussão dos resultados é iniciada pelas características microestruturais dos três aços inoxidáveis SM. Procura-se, a seguir, levar em consideração os aspectos termodinâmicos e cinéticos da precipitação de fases nos tratamentos de revenimento a que foram submetidos os aços inoxidáveis SM.

Microconstituintes

Além da fase CCC (ferrita, α_{EQ} , determinada pela termodinâmica), as análises e exames realizados indicaram a presença de cinco fases para o aço SM2MoNb: austenita, que é chamada aqui de austenita de equilíbrio (γ_{EQ}), Mo₆C, Cr₂₃C₆, Chi e NbC. Para o aço SM2Mo foram previstas três fases: γ_{EQ} , Chi e Cr₂₃C₆. E, por fim, para o aço SM1MoNb, quatro fases: γ_{EQ} , Cr₂₃C₆, Chi e NbC. Tais informações podem se vistas na Tabela 5.1.

Por sua vez, a Tabela 6.1 apresenta as porcentagens de fases γ_{EQ} e α_{EQ} , e suas composições químicas nas temperaturas extremas de revenimento, obtidas por análise com Thermo-Calc (dados apresentados na forma gráfica nas Figuras 5.21 a 5.32). Observa-se que a % γ_{EQ} praticamente não se altera com as diferenças de composição química dos aços, onde a principal é a adição ou não de Nb e Mo. Para os três aços inoxidáveis SM as porcentagens de % γ_{EQ} podem ser arredondadas para: 5% a 500 °C e 70% a 700 °C. Por sua vez, a % α_{EQ} deve ser examinada com

cuidados cinéticos. A matriz dos aços submetidos a revenimento é martensítica. Pode ocorrer, nas temperaturas mais baixas de revenimento, alguma transformação de martensita em ferrita. No entanto, em temperaturas de revenimento tão altas quanto 700 °C é esperado que alguma parcela da martensita transforme-se em austenita.

Atingir tais porcentagens de γ_{EQ} e α_{EQ} é a tendência do sistema, mas exige tempos longos, pois depende da difusão de elementos substitucionais. Por isso, espera-se o efeito cinético em cada temperatura de revenimento, o qual afetará tais quantidades e suas composições químicas.

É esperado que nas temperaturas de revenimento utilizadas ocorra a seguinte reação: $Mt \rightarrow \gamma_{EQ}$, onde Mt é a martensita produzida no tratamento de têmpera a partir de 1050°C.

Essa reação ocorre durante a permanência nas temperaturas de revenimento, produzindo a quantidade de austenita próxima ou não do equilíbrio, sendo que, ao completar 2h de revenimento, o aço é resfriado em óleo e, durante esse resfriamento, parte da γ_{EQ} formada volta a se transformar em martensita, tornando-se, no produto final, uma martensita não revenida, a qual será chamada aqui de martensita secundária (M_{sec}). Deve-se mencionar que, da mesma forma que na têmpera inicial, a γ_{EQ} formada não tem a transformação em M_{sec} completa, ou seja, essa transformação também gera austenita retida, agora do resfriamento do revenimento (γ_{retida}).

A Tabela 6.1 apresenta a composição química da γ_{EQ} formada. Nota-se que a γ_{EQ} tem algumas diferenças de composição química em função da temperatura de revenimento. Na medida em que a temperatura de revenimento aumenta de 550 °C para 700 °C, a γ_{EQ} apresenta maiores teores de Cr e Mo em sua composição química, enquanto o teor de Ni diminui.

Como o objetivo deste trabalho é estudar a resistência à corrosão, percebe-se que a austenita produzida por esta transformação será mais resistente à corrosão quanto maior a temperatura de revenimento devido aos maiores teores de Cr e Mo. Além disso, o menor teor de Cr na austenita é de cerca de 9% Cr, nas temperaturas próximas de 500 °C, ou seja, ainda há possibilidade de passivação e resistência à

corrosão mesmo na austenita produzida nas temperaturas mais baixas. Por isso, não é esperada uma diminuição da resistência à corrosão diretamente relacionada à precipitação de γ_{EQ} .

Tabela 6.1 - Composição química da γ_{EQ} e da α_{EQ} nas temperaturas extremas (500 °C e 700 °C).

Aço	Composição química (%)	500°C		700°C	
SM2MoNb	%fase	4,7% γ_{EQ}	87,1% α_{EQ}	70% γ_{EQ}	25,3% α_{EQ}
	Ni	25	3,98	6,3	2,55
	Cr	9,1	11,89	12	13,65
	Mo	1	0,65	1,2	1,7
	C	5×10^{-6}	$2,16 \times 10^{-7}$	0,002	$1,51 \times 10^{-4}$
	Nb	0,004	0,0011	0,005	0,011
SM2Mo	%fase	4,7% γ_{EQ}	88,7% α_{EQ}	68% γ_{EQ}	30% α_{EQ}
	Ni	25	3,96	6,2	2,51
	Cr	9,1	11,78	11,77	13,16
	Mo	0,96	0,66	1,25	1,77
	C	$4,7 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-7}$	0,0024	$1,4 \times 10^{-4}$
	Nb	--	--	--	--
SM1MoNb	%fase	5,2% γ_{EQ}	90,4% α_{EQ}	70% γ_{EQ}	30,18% α_{EQ}
	Ni	24,9	3,8	6,2	1,52
	Cr	9,4	12,48	12,7	14,81
	Mo	0,89	0,6	0,95	0,96
	C	5×10^{-6}	$2,42 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$2,38 \times 10^{-5}$
	Nb	0,004	0,0013	0,03	0,067

O teor de C também apresenta significativo aumento com a temperatura, podendo se transformar em $Cr_{23}C_6$ durante o revenimento ou durante o seu resfriamento. No entanto, em princípio, espera-se um efeito prejudicial desse elemento apenas para o aço SM2Mo, que não é estabilizado com Nb.

Conforme mencionado, a martensita obtida com a têmpera dos aços inoxidáveis SM apresenta a reação $Mt \rightarrow \gamma_{EQ}$, mas, a Mt também produz outras fases, simultaneamente à γ_{EQ} , tais como Mo_6C , $Cr_{23}C_6$, Chi e NbC, dependendo da composição química do aço inoxidável SM. Particularmente, o $Cr_{23}C_6$ e a fase Chi, precipitados a partir da Mt, produzem simultaneamente regiões empobrecidas nos elementos Cr e Mo. A interface de tais fases são núcleos de formação de austenita,

devido à diminuição de elementos ferritizantes. No entanto, essa austenita não possui inicialmente a composição química de equilíbrio. Por isso, a austenita assim formada é denominada de austenita secundária, γ_{sec} . Nota-se que a γ_{sec} é uma austenita empobrecida nos elementos Cr e Mo. Pode-se dizer que tais transformações de fase são representadas pelas reações: $\text{Mt} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \gamma_{\text{sec}}$ e $\text{Mt} \rightarrow \text{Chi} + \gamma_{\text{sec}}$, onde as duas são atuantes para o aço SM2Mo e, apenas a segunda, para os aços estabilizados ao Nb, SM2MoNb e SM1MoNb. Quando a γ_{sec} está presente na microestrutura, é esperada a diminuição da resistência à corrosão localizada, uma vez que essa fase é pobre em Cr e/ou Mo. Ou seja, espera-se o aumento do GS e a diminuição do Ep.

A fim de organizar as fases presentes nas temperaturas de revenimento fez-se a construção da Figura 6.1. Essa figura foi obtida por análise termodinâmica. Os dados estão também mencionados na Tabela 6.2, mas acrescidos dos efeitos cinéticos esperados, ou seja, quantidades e microconstituintes não previstos pelo Thermo-Calc, onde a cinética não foi considerada. Tais efeitos cinéticos são a ocorrência de γ_{sec} , menores quantidades de fase Chi em baixas temperaturas do que aquela prevista pelo Thermo-Calc (devido à cinética lenta de precipitação), precipitação de Cr_{23}C_6 durante o resfriamento do revenimento, M_{sec} e γ_{retida} , também produzida durante o resfriamento do revenimento. Tais aspectos são importantes para a discussão da resistência à corrosão desses aços.

Figura 6.1 - Porcentagem volumétrica de cada fase para os três aços inoxidáveis SM obtida pelo programa Thermo-Calc.

Tabela 6.2 - Principais microconstituintes esperados como resultado do revenimento dos aços inoxidáveis SM, levando-se em consideração o Thermo-Calc e aspectos cinéticos. Os produtos devido à cinética estão indicados por (*).

	550°C a 600°C	625°C a 650°C	700°C
SM2MoNb	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Chi ✓ Mo₆C ✓ α_{EQ} ✓ (*) γ_{sec} proveniente de Chi e Mo₆C ✓ (*) Todas em porcentagens menores devido a cinética lenta. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Chi ✓ (*) γ_{sec} proveniente de Chi ✓ α_{EQ} ✓ (*) Cinética mais rápida que as temperaturas mais baixas. ✓ (*) M_{sec} + γ_{retida} 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Chi ✓ (*) γ_{sec} proveniente de Chi ✓ α_{EQ} ✓ (*) M_{sec} (produzida pela γ_{EQ} transformada durante o resfriamento do revenimento).
SM2Mo	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Chi – cinética lenta ✓ Cr₂₃C₆ – cinética rápida ✓ (*) γ_{sec} proveniente de Cr₂₃C₆ (e de Chi) ✓ α_{EQ} – cinética lenta 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Chi ✓ Cr₂₃C₆ ✓ (*) γ_{sec} proveniente de Cr₂₃C₆ e de Chi ✓ α_{EQ} ✓ (*) M_{sec} + γ_{retida} 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Chi ✓ Cr₂₃C₆ ✓ (*) γ_{sec} proveniente de Cr₂₃C₆ e de Chi ✓ α_{EQ} ✓ (*) M_{sec}
SM1MoNb	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Chi ✓ α_{EQ} ✓ (*) γ_{sec} proveniente de Chi ✓ (*) Todas em porcentagens menores devido à cinética lenta. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ α_{EQ} ✓ (*) M_{sec} + γ_{retida} 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ α_{EQ} ✓ (*) M_{sec} + γ_{retida}
Observação:	<ul style="list-style-type: none"> ✓ NbC: este carboneto está presente nos aços SM2MoNb e SM1MoNb em todas as temperaturas. 		

Quantificação da Austenita

Os dados da Figura 6.1 e da Tabela 6.2 são úteis para a compreensão das porcentagens de austenita determinadas experimentalmente por DRX e ferritoscópio. A seguir, discute-se a variação do teor de austenita (γ_{retida} , γ_{EQ} e γ_{sec}) com as diferentes temperaturas de revenimento.

Lembra-se que a porcentagem volumétrica de austenita foi determinada por dois métodos: utilizando-se a diferença de porcentagem magnética medida com ferritoscópio (Figura 5.38) e por DRX (Figura 5.36). Como é possível verificar pelas Figuras 5.36 e 5.38, os resultados apresentaram significativa diferença entre os dois métodos. Uma medida que se destaca é a de porcentagem de austenita nos aços temperados (sem revenimento), bem como, nos revenidos a 700°C. As medidas com ferritoscópio para essas condições apresentaram valores entre 30% e 37% de austenita para os aços temperados, e 25% a 36%, para os revenidos a 700°C, enquanto que por DRX essas duas condições extremas, para os três aços, resultaram em 0% de austenita.

Cada método de quantificação de austenita apresenta seus pontos fracos. O ferritoscópio é uma medida de magnetismo que, em princípio, não depende da forma e distribuição da fase no material metálico, mas pode apresentar imprecisões experimentais. Enquanto que a DRX deixa de ser precisa quando a fase apresenta-se como lâminas nanométricas.

Por isso, conclui-se que as porcentagens de austenita determinadas por ferritoscópio, para as condições extremas anteriormente mencionadas, estão mais próximas da realidade. O método de DRX não foi capaz de detectar tais teores de austenita, devido a sua forma e distribuição na matriz martensítica. Presume-se que a austenita nessas condições é uma austenita retida, da têmpera inicial ou da têmpera do revenimento a 700°C, a qual se encontra finamente distribuída na forma de lâminas entre as agulhas de martensita.

Como tentativa de reforçar a hipótese de que os aços na condição temperada contêm, de fato, 30% a 37% de austenita retida, realizou-se a medição da dureza dos três aços para cada condição de tratamento térmico. Os resultados estão apresentados na Figura 6.2.

Figura 6.2 – Resultados das medições de Dureza Rocwell C (HRC, com precarga de 15 Kgf) para os três aços inoxidáveis SM em todas as condições de tratamento térmico estudadas.

Os efeitos esperados com o aumento da temperatura de revenimento são, basicamente, primeiro o alívio de tensões, seguido de recuperação das discordâncias, fenômenos estes que diminuem a dureza. Em seguida, ocorre o revenimento propriamente dito, o qual se dá pela precipitação de carbonetos e outras fases, mas com contínua recuperação das discordâncias, que são fenômenos com efeitos opostos, pois a precipitação aumenta a dureza e a recuperação a diminui continuamente.

Observando-se a Figura 6.2 nota-se que os três aços apresentam, em maior ou menor grau, o aumento da dureza, quando se realiza o revenimento na temperatura mais baixa, 550°C. Isso mostra que o efeito do alívio de tensões e recuperação de discordâncias é ultrapassado por algum fenômeno endurecedor. No presente caso, como as medidas com ferritoscópio indicaram a presença de austenita retida, tem-se que o revenimento levou, no seu resfriamento, à transformação da austenita retida

em martensita temperada, o que contribui para o aumento da dureza. Esse resultado confirma a veracidade do ferritoscópio, ou seja, há presença de austenita nos aços temperados e sua quantidade diminui após o revenimento a 550 °C.

Deve-se lembrar de que a formação de aglomerados (*clusters*) ou até mesmo a precipitação de carbonetos, nitretos e fase Chi, nessa baixa temperatura, são os outros fatores responsáveis pelo aumento da dureza. Portanto, estudos realizados com DRX devem ser revistos, uma vez que podem estar levando a interpretações errôneas quanto à presença de austenita/martensita.

Outro ponto de destaque na Figura 6.2 é que os aços que contêm Nb têm os efeitos do revenimento atrasados com relação à temperatura, quando comparado com o aço sem adição de Nb. Esse comportamento também foi constatado por Oliveira (2015) que estudou os aços SM2Mo e SM2MoNb, revenidos a 600°C em função do tempo.

Um desses efeitos é observado para o revenimento a 700°C, onde o aço SM2Mo apresenta dureza muito elevada, como consequência da transformação da austenita produzida pelos diferentes eventos em martensita não revenida, resultado do resfriamento do revenimento, M_{sec} . Ou seja, esse aumento de dureza é esperado para os aços que contêm Nb em temperaturas ainda mais elevadas.

Voltando-se à quantificação de austenita, as Figuras 5.36 e 5.38 indicam que há o aumento da quantidade de austenita a partir de 600°C, isto é, tanto o método de DRX quanto o do ferritoscópio mostram que há aumento da quantidade de austenita nessa região de temperaturas, e que atinge um valor máximo a 625°C / 650°C. Tais figuras estão reapresentadas na forma das Figuras 6.3 e 6.4, que incluem o cálculo termodinâmico da porcentagem de austenita (Thermo-Calc). Nota-se que, com o método do Ferritoscópio, o aço SM2Mo apresenta um teor de fase austenita maior do que o previsto pela termodinâmica. Acredita-se que a γ_{sec} contribui para esse aumento, já que nessas temperaturas tem-se a melhor condição cinética de precipitação de fases Chi e $Cr_{23}C_6$, as quais têm como subproduto a γ_{sec} (eventualmente, também aumentada pelos carbonetos, que são não magnéticos). A existência de γ_{sec} foi discutida anteriormente e está apresentada na Tabela 6.2. No caso do aço SM2MoNb o aumento do teor de austenita se deve igualmente à γ_{sec}

produzida por fase Chi e à γ_{retida} , proveniente da γ_{EQ} remanescente da transformação em Mt. Para o aço SM1MoNb, a Tabela 6.2 mostra que não há fase Chi ou Cr_{23}C_6 , ou seja, não há γ_{sec} . Para esse aço as fases presentes são a α_{EQ} e a γ_{retida} , por isso, o aumento de porcentagem de austenita se deve aqui à γ_{retida} .

Outra hipótese que explica a maior quantidade de austenita no aço SM2Mo é, conforme sugerido por Ma et al. (2013), a ausência de Nb. Este elemento forma finos carbonetos NbC, que dificultam a recristalização e outros processos de recuperação e crescimento de fases. Por isso, apesar de a análise termodinâmica indicar mesmos teores de γ_{EQ} , para os três aços, tem-se aí um efeito do Nb, retardando a cinética de formação e/ou coalescimento de austenita nos aços SM2MoNb e SM1MoNb.

Voltando às Figuras 6.3 e 6.4, a 700 °C a porcentagem de austenita diminui para o aço SM2Mo, pelo motivo já mencionado, de transformação da austenita em M_{sec} . Já os aços contendo Nb, provavelmente, tiveram sua quantidade de austenita aumentada, conforme previsão da termodinâmica, mas não de forma tão acentuada quanto a do aço SM2Mo. E, durante o resfriamento do revenimento a 700°C, só uma pequena parte transformou-se em M_{sec} , restando, pelo método do ferritoscópio (Figura 6.4) praticamente as mesmas porcentagens da temperatura de 650°C. Supõe-se que tal comportamento seja devido a presença de Nb e do maior teor de Mo no aço SM2MoNb. Vale lembrar que a γ_{retida} é aquela aprisionada entre as agulhas de martensita.

Figura 6.3 - Austenita medida através de DRX e austenita simulada por Thermo-Calc (γ_{EQ}) em função da temperatura.

Figura 6.4 - Austenita medida através de ferritoscopia e austenita simulada por Thermo-Calc (γ_{EQ}) em função da temperatura (S/R: sem revenimento).

Essa discussão sobre os microconstituintes presentes nos aços inoxidáveis SM revenidos dá apoio para a compreensão dos mecanismos de corrosão localizada originados por sensitização e corrosão por pite.

Sensitização

A Figura 6.5 permite relacionar as fases de equilíbrio, a quantidade de austenita (retida, γ_{EQ} , γ_{sec}) e o grau de sensitização após cada revenimento.

Os aços que contém Nb (SM2MoNb e SM1MoNb) apresentam baixo ou nenhum GS nas temperaturas de revenimento mais baixas. A partir de 625°C o GS começa a aumentar, atingindo valor máximo para 650°C, apresentando significativa queda para 700°C. Já o aço SM2Mo, inicia com alto GS na temperatura de revenimento mais baixa 550°C, em seguida, diminui muito, tem seu máximo GS também a 650°C e apresenta pequena queda para 700°C.

De 550° C a 600°C os aços contendo Nb (SM2MoNb e SM1MoNb) não mostraram grau de sensitização considerável, o que indica a ausência de carbonetos de cromo que foram suprimidos pela adição de Nb. Sabe-se que Nb estabiliza o C em altas temperaturas inibindo a formação de carbonetos de cromo em temperaturas mais baixas, tal fato (a precipitação de NbC) foi corroborado no trabalho de Ma et al. (2013), que trabalharam com os mesmos aços nas mesmas temperaturas de revenimento, fazendo uma ampla caracterização microestrutural através de TEM. Ma et al. (2013), detectaram a presença de precipitados nanométricos ricos em Nb.

Já no aço SM2Mo, a 550°C, que apresentou alto grau de sensitização, foram detectados por Ma et al. (2013), precipitados ricos em Cr (que, conforme análise por Thermo-Calc, são $Cr_{23}C_6$). Conforme mencionado anteriormente, uma das consequências da precipitação de $Cr_{23}C_6$ é a formação de regiões pobres em Cr, sendo que na presente pesquisa, a análise das características microestruturais leva à proposição de γ_{sec} . Atribuí-se o elevado GS à corrosão dessa fase. Nota-se na Figura 6.5 que a DRX não indica presença de austenita, mas pelo método do ferritoscópio encontra-se austenita, a qual deve ser uma mistura dos tipos de austenita já mencionados anteriormente, que inclui a γ_{sec} (Tabela 6.2).

Figura 6.5 - Fases, austenita medida através de DRX, austenita medida com ferritoscópio para as condições extremas (sem-revenimento [S/R], e 700 °C) e resultados de grau de sensitização.

O aço SM2Mo, nas temperaturas 575°C e 600°C, teve praticamente total recuperação do seu GS (Figura 6.5), ou seja, houve a precipitação de Cr_{23}C_6 , com formação de γ_{sec} e, com simultânea difusão de Cr, homogeneizando a composição química dessa austenita, evitando a corrosão.

Nas temperaturas de 625°C a 650°C é que surgem os maiores GS para os três aços. Conforme se pode verificar na Figura 6.4, nessa região é que ocorrem as maiores porcentagens de austenita que, como no caso anterior, contém γ_{sec} . De fato, a Tabela 6.2 indica a presença mais acentuada de fase Chi, devido à cinética mais rápida do que as temperaturas de 550°C a 600°C. A γ_{sec} é consequência da precipitação de fase Chi, a qual cria regiões pobres em Cr. Portanto, a presença de fase Chi, justifica o GS dos aços SM2MoNb e SM2Mo.

No entanto, o aço SM1MoNb não apresenta fase Chi nesse intervalo de temperatura (Tabela 6.2 e Figura 6.5) mas, mesmo assim, apresenta elevado GS, tão alto quanto aquele dos outros dois aços.

Uma explicação para a sensitizerização na ausência de fase Chi, do aço SM1MoNb, é a presença da fase ferrita (α_{EQ}). Conforme já comentado, através de análise por Thermo-Calc, constatou-se que há possibilidade de formação de ferrita nesse intervalo de revenimento. Para que ocorra a sensitizerização é necessária a presença de regiões pobres em Cr. Sabe-se que a solubilidade de C e N na ferrita é muito pequena, principalmente nas baixas temperaturas (a Tabela 6.1 mostra que a 500°C a solubilidade de C é da ordem de $10^{-7}\%$). Por isso, uma possibilidade é a sensitizerização da ferrita, durante o resfriamento do revenimento. A Tabela 6.3 mostra que o teor de Nb e Ti encontrado na composição química dos três aços estudados está abaixo do necessário para a total estabilização, o qual deve ser de 10 vezes o teor de C+N (GARVERICK, 1994). O aço SM1MoNb é o mais estabilizado, mas ainda não se encontra totalmente estabilizado. Por isso, atribuí-se o GS desse aço, nas temperaturas de 625°C a 650°C à sensitizerização da ferrita.

A 700°C os aços SM2MoNb e SM2Mo apresentaram recuperação da sensitizerização. A recuperação não é total, mas foi determinada uma diminuição significativa do GS (Figura 6.5). Nestes dois aços, a causa da sensitizerização é a presença de γ_{sec} e, eventualmente a sensitizerização da α_{EQ} (Tabela 6.2). A recuperação ocorre devido à

elevada temperatura, a qual, provavelmente, permite a precipitação de toda a fração de Chi e Cr_{23}C_6 e ainda a difusão de Cr para as regiões empobrecidas de γ_{sec} . Já a α_{EQ} sofre sensitização durante o resfriamento do revenimento, sem oportunidade de recuperação.

Por sua vez, o aço SM1MoNb é sensitizado apenas pela α_{EQ} , uma vez que não há a presença de γ_{sec} . E, conforme já mencionado, a sensitização da α_{EQ} , ocorre durante o resfriamento, o que impede sua recuperação, justificando o elevado GS encontrado para esse material.

Tabela 6.3 - Estabilização de C e N por Nb e Ti. (Teores em porcentagem em massa)

	C	N	Nb	Ti	C+N	Nb+Ti	(Nb+Ti)/(C+N)
SM2MoNb	0,022	0,010	0,11	0,0043	0,032	0,1143	3,6
SM2Mo	0,020	0,013	--	0,0062	0,033	0,0062	5,3
SM1MoNb	0,008	0,010	0,11	0,008	0,018	0,118	6,6

Corrosão por pite

No presente trabalho foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica, num eletrólito de 3,5% NaCl (pH: 6). O objetivo foi a determinação da resistência à corrosão por pite, através do parâmetro eletroquímico potencial de pite (E_p). Os resultados estão resumidos na Figura 5.62. Pretende-se relacionar o desempenho quanto à corrosão por pite, com a composição química dos aços e suas microestruturas obtidas após os tratamentos de revenimento, tal como foi realizado para o GS. De fato, espera-se que o GS tenha influência sobre o E_p .

Conforme apresentado no capítulo da Revisão Bibliográfica, o trabalho de Anselmo et al. (2006), registrou valores de E_p , entre 70 e 100 mV_{ECS}, para aço semelhante aos aqui estudados, em eletrólito contendo 30000 e 40000 ppm de Cl^- , sendo que o eletrólito do presente trabalho apresenta aproximadamente 22000 ppm de Cl^- . Nota-se, portanto, que os valores são próximos daqueles apresentados na Figura 5.62.

A Figura 5.62 mostra que, de modo geral, o pior desempenho quanto à corrosão por pite foi para o aço SM1MoNb. Isso se explica pelo menor teor de Mo, cujos efeitos sobre a resistência à corrosão por cloreto estão bem documentados na literatura especializada (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986; SEDRIKS, 1996). Os aços contendo 2%Mo (SM2Mo e SM2MoNb) apresentaram melhores desempenhos e

muito semelhantes entre si, novamente mostrando o efeito benéfico da adição de 2% Mo.

Ainda através da Figura 5.62 observa-se que o aumento da temperatura de revenimento leva à diminuição do Ep dos aços que contêm 2%Mo. Pode-se explicar esse comportamento através da precipitação da fase Chi e seus efeitos (Figura 6.1, Tabela 6.2). Em todas as temperaturas de revenimento há presença de fase Chi, exceto para o aço SM1MoNb a 650 °C e 700 °C (Figura 6.1), no entanto, o aumento da temperatura favorece a cinética de precipitação. Por isso, é possível considerar que os efeitos da minimização do teor de Cr e Mo na matriz serão mais severos nas temperaturas mais elevadas. Esses dois elementos são retirados da matriz e são os principais elementos que dão resistência à corrosão por pite.

Já para o aço SM1MoNb, nota-se, inicialmente, o mesmo efeito até 625°C, isto é, o Ep diminui até essa temperatura de revenimento e, em seguida, volta a aumentar. Novamente examinando a Figura 6.1, observa-se que a precipitação de fase Chi, para o aço SM1MoNb, ocorre até 630°C, ou seja, acima dessa temperatura, não há precipitação de fase Chi para esse material, o que resulta na permanência de Cr e Mo na matriz do aço, elevando sua resistência à corrosão por pite.

No presente trabalho, não foi possível visualizar a relação entre o GS e o Ep. Os efeitos da temperatura de revenimento são aqui explicados apenas pela precipitação da fase Chi. No entanto, trabalhos mais recentes, do mesmo grupo de pesquisa, mostraram que é possível visualizar o efeito do GS sobre o Ep quando são empregados eletrólitos menos agressivos (mesma concentração de cloreto, mas com pH mais alto). A Figura 6.6 é um exemplo desse fato, para os aços SM2MoNb e SM1MoNb.

Figura 6.6 - Comparação entre os potenciais de pite (diferentes pHs) e grau de sensitização dos aços contendo Nb. As curvas de Ep para pH 9 e 8 foram obtidas dos Trabalhos de Formatura de Luccas Esper Klotz (KLOTZ, 2015) e Edson Benedito Martins Filho (trabalho em andamento).

A Figura 6.6 mostra que, com o aumento do pH, tem-se o menor Ep para 650°C, que corresponde ao revenimento de maior GS. Isso indica que as regiões sensitizadas (γ_{sec} e α_{EQ} sensitizada) atuam como sítios de nucleação de pite. No eletrólito utilizado no presente trabalho (3,5% NaCl, pH 6), essa relação entre GS e Ep, não foi tão evidente devido à elevada agressividade desse eletrólito.

Comentários finais

Para os três aços, a faixa de temperatura que fornece melhor desempenho quanto à resistência à sensitização encontra-se entre 575 °C a 600 °C. Por outro lado, no caso de resistência à corrosão por pite, temperaturas entre 550°C a 600°C

apresentam o melhor desempenho para os três aços inoxidáveis SM e entre eles destacou-se o SM2MoNb a 575 °C.

Quanto às medições de dureza, a norma ISO 13680:2010 estabelece 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, pode-se concluir que, quanto a esse requisito, os três aços em quaisquer das condições de tratamento térmico realizadas neste trabalho estão de acordo com o estabelecido pela norma (ver Figura 6.2).

Finalmente, a Tabela 6.4 fornece uma apreciação qualitativa do desempenho dos aços, para essas três propriedades (GS, Ep e HRC). A apreciação da resistência à corrosão por pite foi baseada nos resultados encontrados no presente trabalho (Figura 5.62) e nos resultados obtidos simultaneamente pelos trabalhos realizados no Laboratório de Processos Eletroquímicos, LPE/PMT, por Edson Benedito Martins Filho e Luccas Esper Klotz, (2015), Figura 6.6.

Legenda	Desempenho
	Ótimo
	Bom
	Intermediário
	Ruim

Tabela 6.4 – Representação qualitativa do desempenho dos três aços inoxidáveis SM, quanto a GS, Ep e HRC.

Aço	Propriedade	550 °C	575 °C	600 °C	625 °C	650 °C	700 °C
SM2MoNb	GS						
	Ep						
	HRC						
SM2Mo	GS						
	Ep						
	HRC						
SM1MoNb	GS						
	Ep						
	HRC						

Isso posto, nota-se que, o aço SM2MoNb é o de melhor especificação de composição química apresentando melhores propriedades para o revenimento a 575°C, seguido pelo aço SM1MoNb revenido a 550 °C ou 575 °C.

7 CONCLUSÕES

O presente trabalho permite enumerar as seguintes conclusões:

- 1) Ferrita delta remanescente dos processos de elaboração influencia a resistência à corrosão por pite em soluções contendo cloreto nos aços inoxidáveis supermartensíticos.
- 2) Tratamento térmico de recozimento durante 48 horas a 1050 °C garante a dissolução de ferrita delta remanescente nos aços inoxidáveis supermartensíticos SM2MoNb e SM2Mo.
- 3) Simulações utilizando Thermo-Calc permitiram concluir que durante o revenimento (de 550 °C a 700 °C) os aços supermartensíticos possuem as condições termodinâmicas para formar fase Chi (rica em Cr e Mo), Mo_6C , austenita, ferrita, Cr_{23}C_6 (para aços SM não estabilizados) e carbonetos de tipo NbC para os aços SM estabilizados.
- 4) Cálculos de volume de austenita utilizando a técnica de difração de raios X, realizados para os aços revenidos em temperaturas de 550 °C a 700 °C, permitiram determinar que o maior teor de austenita forma-se entre 625 °C e 650 °C para os três aços inoxidáveis SM estudados. A quantificação de fase não magnética (austenita) utilizando-se um ferritoscópio também mostrou aumento do teor de austenita a 650 °C e, além disso, mostrou alto teor dessa fase no material temperado (sem revenimento) e nas amostras revenidas a 700 °C (acima de 25%). Medidas de dureza corroboram a presença de austenita nas condições extremas de tratamento térmico (sem revenimento e revenimento a 700°C). Isso permite concluir que tal austenita não detectada pela difração de raios X encontra-se finamente distribuída na forma de lâminas entre as agulhas de martensita.
- 5) A aplicação da técnica DL-EPR em 1M H_2SO_4 + 0,01M KSCN mostrou que os três aços supermartensíticos estudados apresentam o máximo valor de grau de sensitização a 650 °C. Uma das consequências da precipitação de Cr_{23}C_6 e fase Chi é a formação de regiões pobres em Cr, acredita-se que essas regiões estão na forma de γ_{sec} . Portanto, o elevado GS a 650 °C atribui-se à formação preferencial de γ_{sec} (pobre em Cr) que possui dificuldade para transformar-se em martensita durante o resfriamento. Já a 700 °C a γ_{sec} transforma-se facilmente em martensita durante o resfriamento. Posto isso,

conclui-se que a γ_{sec} formada a 700 °C é menos estável que aquela formada a 650 °C.

- 6) Os resultados do presente trabalho, juntamente com os trabalhos de pesquisa do grupo do LPE/PMT, mostraram que o máximo grau de sensitização é acompanhado pelo menor potencial de pite, para os três aços inoxidáveis supermartensíticos.
- 7) O aço inoxidável SM2MoNb destaca-se pelos melhores desempenhos. Considerando-se a resistência à sensitização, a resistência à corrosão por pite e a dureza, o desempenho ótimo foi obtido pelo aço inoxidável SM2MoNb revenido a 575°C. O mesmo aço destaca-se por apresentar desempenho entre ótimo e bom nas temperaturas de 550°C e 600°C. A 625°C, considerando-se as três propriedades, esse aço apresenta desempenho bom.

8 TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da influência do pH sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis supermartensíticos utilizando soluções tamponadas com alto teor de cloreto.
- Determinação de potencial de pite em ambientes contendo cloreto com diferentes níveis de agressividade (adicionando Na_2SO_4).
- Quantificação de austenita nas temperaturas de revenimento em tempo real no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Brasil).
- Estudo das fases precipitadas em aços inoxidáveis supermartensíticos após longos períodos de tempo (10 dias) nas temperaturas de revenimento.
- Estudo de fragilização por hidrogênio (HIC) em aços inoxidáveis SM contendo Nb submetidos à sobretensão catódica.
- Estudo comparativo e detalhado dos métodos ferritoscópico e DRX, para quantificar austenita em aços inoxidáveis SM temperados e após tratamentos de revenimento (vantagens e limitações dos métodos).
- Estudo de aços inoxidáveis supermartensíticos contendo maiores teores de Cr (15%Cr) e Nb em quantidades suficientes para a total estabilização de carbono e nitrogênio.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO-FALLEIROS. N; MAGRI. M; FALLEIROS. I. G. S. Intergranular Corrosion in a Martensitic Stainless steel Detected by Electrochemical Test. Corrosion. Vol 55, N8. p.769. 1999.

AMBROSE, J, R. Passivity of Metals (R. P. Frankental and J. Kruger, eds.) Electrochemical Society, Pennington, NJ, p. 740. 1970

ANSELMO, N; MAY, J. E; MARIANO, N.A; NACSENTE, P. A. P; KURI, S. E. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic water. Materials science and engineering A. Vol 428. p. 73-79, 2006.

ASTM G108-(94) 2010. Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels.

ASTM A 262-13. Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels.

ASTM A 763-(93)2009. Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels.

ASTM E975-13. Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation.

BARBOSA, B, A, R, S; TAVARES, S, S, M; BASTOS, I, N; SILVA M, R e MACEDO, M, C, S. Influence of heat treatment on microstructure and pitting corrosion resistance of 15%Cr supermartensitic stainless steel. Corrosion Engineering, Science and Technology. Vol. 49 (4). p. 311-315, 2014.

BERAHA, E; SHPIGLER, B. Color metallography, American Society for metals (ASM). 1977.

BUNGARDT, K., KUNZE, E., Horn. Untersuchungen Uber den Aufbau des Systems Eisen-Chorm-Kohlenstoff. Arch. Eisenhuttenwes. 29, 193-203, 1958.

CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W. Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por Pite dos

aços inoxidáveis austeníticos 17Cr-6Mn-5Ni e UNS S30403. (Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012)

CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W; HICAPIE-LADINO, D; PEREZ DE OLIVEIRA, M; ALONSO-FALLEIROS, N. Intergranular Corrosion in a Super-Martensitic Stainless Steel Containing 0.06N-0.025Nb-0.1V. Proceedings “10th Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research”, Brazil, November 18-23, 2012.

CASTRO, R., TRICOT, R. Etude des transformations isothermes dans les aciers inoxydables α -mi-ferritique à 17% de Chrome. Mém. Sci. Rev. Métallurg. 571-586, 1962.

CARROUGE, D; BADESHIA, H. K. D and WOOLLIN, P. Effect of δ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones. Science Technology of Welding and Joining. Vol.9 N. 5. p. 377-389, 2004.

CHANDLER, H. Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels, 2nd ed., ASM International. p. 675-930. 1995.

CHAO, C. Y; LIN, L.F and MACDONAL, D.D; J.A Point Defect Model for Anodic Passive Films. Journal of the electrochemical society. Vol. 128. p. 1187, 1981.

CHAVES, RISOMÁ. Investigação da corrosão seletiva do aço inoxidável dúplex UNS S31803 através de técnicas electroquímicas, (Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002)

CISCATO, A. P; DELLA, C. A; AQUINO, J. M; KURI, J. E. Efeito do revenido na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto. Vol. 63, N 1. p. 117-122, 2010.

COUDREUSE, L; VERNEAU, M; DUFRANE, J. J. Sulfide stress cracking of weldable super-martensitic stainless steels: supermartensitic stainless steel 99, Brussels, Belgium, 1999, Belgium Welding Institute, Belgium, pp. 299-306.

CULLITY, B, D and GRHAM, C, D. Introduction to magnetic materials; Hoboken, NJ, John Wiley and Sons, 2009.

CULLITY, B, D and STOCKS, S, R. Elements of X-ray diffraction. Prentice-Hall: NJ, 3. Ed, 2001.

DE, A, K; MURDOCK, D, C; MATAYA, M, C; SPEER, J, G AND MATLOCK, D. Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304 stainless steel by X-ray diffraction. *Scr. Mater.* 12. p. 1445–1449, 2004.

DE-NING, Z; YING, H; WEI, Z; XU-DONG, F. Influence of tempering process on mechanical properties of 00Cr13Ni4Mo supermartensitic stainless steel. *Journal of Iron and steel research, international.* 17(8). p. 50-54, 2010.

DONG-SEOK, L; TOUNG-DEUK, L; JOON-HWAN, J and CHONG-SOOL C. Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si martensitic stainless steel. *Scripta materialia* 45. p. 767-772, 2001.

ENERHAUG, J; SVEIN, L; ELIASSEN, KVAALE PER EGIL. Qualification of welded super 13%cr martensitic stainless steels for sour service applications. In *CORROSION 1999, PAPER 587, nace Internnational*, 1999.

ENERHAUG, J. A study of localized corrosion in super martensitic stainless steel weldments. Tese de doutorado. The Norwegian University of Science and Tecnology (NTNU). 2002.

ENNIS, P. J; CZYRSKA-FILEMONOWIKS, *Inzynieria Materialowa*, 4, p. 311-317, 2001.

ESCRIBA, D. M; MATERNA-MORRIS, E; PLAUT, R.L PADILHA, A. F. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *materials characterization.* Vol 60, p 1214–1219, 2009.

EUN-SEO-PARK, DAE KYOUNG YOO, JEE HYUN SUNG. Formation of reversed austenite During tempering of 14Cr-7Ni-0.3Nb-0.7Mo-0.03C Supermartensitic stainless steel [J]. *Metals and materials international*, 10 (6): 521, 2004.

FISHER, R. B; AND LARSON, J. A. Experiences and some pitfalls in processing CA6NM. *Trans. Amer. Foundrymen's Soc.* 90, p. 103-133, 1982.

FOLKHARD, E. *Welding Metallurgy of Stainless steels.* Springer-Verlag. New York, 1988, p. 2, 3, 6, 11, 34.

FONTANA, M.G. Corrosion Engineering.3.ed. New York, McGraw-Hill, 1987. p. 63-73.

GARVERICK, L. Corrosion in the petrochemical industry. ASM International, 1994. p. 117.

GATES, J. D.; JAGO, R. A.; Effect of nitrogen contamination on intergranular corrosion of stabilized ferritic stainless steels. Materials Science and Technology, v. 3, n. 6 p. 450-454, 1987.

GIAMPIETRI-LEBRÃO, S. M. Investigação sobre a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico UNS S31254. (Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998)

GOOCH, T. G. Heat treatment of welded 13%Cr-4%Ni martensitic stainless steels for sour service. Supplement to the Welding Journal (AWS), p. 213-223.1995.

GOOCH, T. G; WOOLLIN, P; HAYNES, A. G. Welding metallurgy of low carbon 13% Chromium martensitic steels. Supermartensitic stainless steel, Brussels, Belgium, p. 188-195, 1999.

HASHIMOTO, K; ASAMI, K; and TERAMOTO, K. An X-ray photo-electron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steels in HC1. Corros. Sci. 19: 3 (1970)

HOAR, T.P. The breakdown and repair of oxide films on iron.Transaction faraday society. Vol. 45, p. 683, 1947.

ISO 13680:2010. Petroleum and natural gas industries -- Corrosion-resistant alloy seamless tubes for use as casing, tubing and coupling stock -- Technical delivery conditions.

JIANG-WEN; KUN-YU, Z; DONG, Y; UN, L; ZHI-DONG, L; JIE, S. Effect of Heat treatment on reversed austenite in Cr15 SuperMartensitic Stainless Steel. Journal of iron and steel research, international, 20(5). p. 61-65, 2013.

KASHIWAR, A; PHANIVENNELA, N; KAMATH, S. L; KHATIRKAR, R. K. Effect of solution annealing temperature on precipitation in 2205 duplex stainless steel. Materials characterization.Vol 74, pp 55 – 63, 2012

KIMURA, M; MIYATA, Y; TOYOOKA, T and KITAHABA Y. Effect of retained austenite on corrosion performance for modified 13%Cr Steel pipe. Corrosion-vol. 57, N.5 (2001).

KLOTZ, L. E. Efeito da temperatura de revenimento sobre o potencial de pite em aço inoxidável supermartensítico (13cr-5ni-2mo-0,11nb) em 3,5% nacl - ph 9,0. Trabalho de formatura apresentado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

KONDO, K; UEDA, M; OGAWA, K; AMAYA, H; HIRATA, H; MIYAZAKI, Y. Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of Super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe). Supermartensitic stainless steel, Brussels Belgium, 1999.

KRAWITZ, A, D. Introduction to Diffraction in Materials Science and Engineering, John Wiley, New York. p. 128–43, 151–78, 240–60, 2001.

KULMBURG, A; KORTENHEUER, F; KOREN, M; GRUNDLER, O; HUTTERER, K. BERG – u. huttenm, Vol. 126, pp. 104-108. 1981.

KVAALE, P. E; OLSEN, S. Experiment with supermartensitic stainless steels in flowline applications. In: Stainless Steel World 99 Conference. p. 19-26, 1999

LADANOVA, E; SOLBERG, J. K AND ROGNE, T. Carbide precipitation in HAZ of multipass welds in titanium containing and titanium free supermartensitic stainless steels Part 2 – Weld simulation studies. Corrosion Engineering, Science and Technology. VOL 41. No 2. p. 152-160. 2006.

LASEK, S; STRILKOVÁ, L; CIHAL, V; BLAHETOVÁ, M. Electrochemical testing of passivity state and corrosion resistance of supermartensitic stainless steels. METALURGIJA Vol. 49, No. 1, p. 23-27, 2010.

LIU, L; YANG, Z, G; ZHANG, C. Effect of retained austenite on austenite memory of a 13%-5%Ni martensitic steel. Journal of alloys and compounds 577S. p. S654-S660, 2013.

MA, XIAOPING; CHENG, ZHOU; LIJUN, WANG; CHUNMING, LIU; SUNDARESA, SUBRAMANIANAN; PEREZ DE OLIVEIRA, MARIANA. Role of Nb in 13Cr

Super-martensitic Stainless steel. 10th Brazilian austenitic stainless steel conference. 2010.

MA, XIAOPING; LIJUN, WANG; SUNDARESA, SUBRAMANIANAN; CHUNMING, LIU. Studies on Nb Microalloying of 13Cr Super Martensitic Stainless Steel. Metallurgical and Materials Transactions A. v, 43 pp, 4475-4486, 2012.

MAGRI, MARCELO. Metodos eletroquímicos para avaliação da sensibilidade do aço inoxidável martensítico AISI 410. (Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995)

MARCUS, P and OUDAR, J. Corrosion Mechanism in Theory and Practice. New York: Marcel Dekker, 2002.

METALS HANDBOOK, 8th EDITION: Metallography, Structures and Phase Diagrams, vol. 8, American Society for Metals (ASM), pp. 421-425, 1973.

MICHALSKA, J AND SOZAŃSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. Materials Characterization. Vol.56 p. 355–362. 2006.

MOSER, N, H; GROSS, T, S and KORKOLIS, Y, P. Martensite Formation in Conventional and Isothermal Tension of 304 Austenitic Stainless Steel Measured by X-ray Diffraction. Metallurgical and Materials Transactions A.Vol, 49A. p. 4891-4896, 2014.

NELSON, B, D and RILEY, S,R. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions in crystals. Proc. Phys. Soc., p. 160-177. 1944.

OLIVEIRA, PEREZ MARIANA. Influência da adição de nióbio sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de aços inoxidáveis supermartensíticos. (Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015)

PARONI, A. S. M; ALONSO-FALLEIROS, N; MAGNABOSCO, R. Sensitization and pitting corrosion resistance of ferritic stainless steel aged at 800 °C. Corrosion, vol 62, N11. p.1039. 2006.

PECKNER AND BERNSTEIN. Structure and Composition of Wrought Martensitic Stainless Steels. In: Handbook of stainless steels. USA. McGrawHill., cap 6, p. 17, cap 4, p. 47-49, 68-78. 1977.

PICON, C. A; FERNANDEZ, 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. REM: R. Esc. Minas, OuroPreto. Vol. 63, No 1, p, 65-69, 2010.

PRAZAK, M. Evaluation of corrosion resistant steels using potentiostatic polarization curves. Corrosion, Houston, v. 19, n. 3, p. 75t-80t, Mar. 1963.

RAMIREZ, J. E; Weldability Evaluation of Supermartensitic Stainless Pipe Steels. Welding Journal, vol. 86, p. 125-132, 2007.

RODRIGUES, C. A. D; LORENZO, P. L. D; SOLOWSKI, A; BARBOSA, C.A; ROLLO, J. M. D. A. Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel. Materials Science and engineering A 460-461, p. 149-152, 2007.

RODRIGUES C. A. D; JORGE JR. A. M; MOTHEO A. J; TREMILIOSI-FILHO, G. Pitting corrosion of the Ni-high and Nb-microalloyed supermartensitic stainless steels. Em: anais do XXIII congresso da sociedade brasileira de microscopia e microanálise 15 a 18 de outubro 2011.

ROZNOVSKA, G; VODAREK, V; KORCAK, A; TVRDÝ, M. The effect of heat treatment on microstructure and properties of a 13Cr6Ni2.5Mo supermartensitic steel. Sbornik vedeckých prací vysoké školy banské – Technické university Ostrava. Radahutnickaroc. 48 c. 1, p. 225-231, 2005.

SAKASHITA, M and SATO, N. The effect of molybdate anion on the ion-selectivity of hydrous ferric oxide films in chloride solutions. Corros. Sci. 17: 473. 1977.

SCHNEIDER, A; KURON, D; HOLFMAN, S AND KIRCHEIM, R. Proceedings, Sixth international Symposium on Passivity, PART1 (N. Sato and K. Hashimoto, eds), Corros. Sci. 31: 191. 1990.

SEDRIKS, J. Corrosion of stainless steels. J. Wiley and Sons, New York.p. 23, 112-120 .1996.

SERNA-GIRALDO. C. Resistência a corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S4300: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização. (Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006)

SHIN, J. K; JANG, H. J AND PARK, C. J. Effect of sigma and Chi phases on the localized corrosion resistance of SR50A Superaustenitic Stainless steel. Corrosion: April 2013, Vol. 69, No. 4, pp. 364-371.

SMOLENKA, H; LABANOWKI, J; CWIEK, J; GLOWACKA, M; SERBINSKI. Inzynieria Materialowa NR5, p. 857-860, 2001.

SONG, Y, Y; LI, X, Y; RONG, L, J; PING, D, H; YIN, F, X; LI, Y, Y. Formation of the reversed austenite during intercritical tempering in a Fe-13%Cr-4%Ni-Mo martensitic stainless steel. Journal: Materials letters 64. p. 1411-1414, 2010a.

SONG, YY, PING DH, YIN FX, LI YY. Mater. Sci Eng; 527:614-618, 2010b

SONG, Y, Y; LI, X, Y; RONG, L; LI, Y, Y. The influence of tempering temperature on the reversed austenite formation and tensile properties in Fe-13%Cr-4%Ni-Mo low carbon martensite stainless steels. Journal: Materials science and engineering A 528. p . 4075-4079, 2011.

SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting Corrosion of Metals Houston. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 2005. p.147-152., 570, 559, 572.

SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting Corrosion of Metals Houston. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1986.

SUGIMOTO, K and SAWADA, Y. The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solution Corros. Sci. 17: 425. 1979.

TURNBULL, A; GRIFFITHS, A. Corrosion and Cracking of weldable 13 wt-%Cr martensitic stainless steel for application in the oil and gas industry. Corrosion Engineering, Science and Technology Vol. 38 No. 1, 2003

UMEMURA, F.; AKASHI, M.; KAWAMOTO, T. Evaluation of IGSCC susceptibility of austenitic stainless steels using electrochemical method. *Corrosion Engineering*, Tokio, v. 29, p. 163-169, 1980.

URQUIDI, M and MACDONAL, D, D. Solute-Vacancy Interaction Model and the Effect of Minor Alloying Elements on the Initiation of Pitting Corrosion. *J. Electrochem. Soc.* 132: 533. 1985.

VANDER VOORT, G, F ; LUCAS, G, M; AND MANILOVA, E, P, *Metallography and Microstructures of Stainless Steels and Maraging Steels, Metallography and Microstructures*, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, 2004, p.676.

VANDER WINDEN, H; TOUSSAINT, P AND COUDREUSE, L. Past, present and future of weldable supermartensitic alloys. *Proceedings "Supermartensitic Stainless Steels 2002" Conference*, Brussels, October 3-4, 2002.

WANG-PEI, SHAN-PING, DIAN-ZHONG. Investigation on phase transformation of low carbon martensitic stainless steel ZG06 Cr13Ni4Mo in tempering process with low heating rates [J]. *Acta metallurgica Sinica*, 44 (6): 681 (in chinese), 2008.

WEN HE. Formation mechanism of reversed austenite in low carbon martensitic stainless steel [J]. *Steel pipe*, 33(6): 66, 2004.

WOLYNEC. S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. p.132, 140. 2000.

XUN, M. Effect of heat treatment on structure and properties of martensite stainless steel 0Cr13Ni4Mo [J]. *Special Steel*, 16(5): (in chinese). 1995.

YANG, W, P; COSTA, D; MARCUS, P. *Oxide Films on Metals and Alloys*, (B.MacDougall, R. S. Alwitt, and T. A Ramanarayanan, eds) *Proceedings Vol. 92-22*, The electrochemical Society, Princeton, NJ, 1992, p. 516.

YU-RONG, L; DONH, Y; QI-LONG, Y; JIE, S; KUN-YU, Z; WEN, J. Effect of heat treatment on microstructure and properties of Cr13 Super Martensitic Stainless Steel. *Journal of iron and steel research, international*. 18(11): 60-66, 2011.

YUAN XU, MINGHUA WANG, AND H. W. PICKERING. On Electric Field Induced Breakdown of Passive Films and the Mechanism of Pitting Corrosion. *J. Electrochem. Soc.*, Volume 140, Issue 12, pp. 3448-3457, 1993.

ANEXO A

Análise química de Nb e Mo emitido pelo Instituto de Pesquisas tecnológicas (IPT)

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 1 053 890-203

CLIENTE: Fundação de Apoio a Universidade de São Paulo
CNPJ: 68.314.830/0001-27
Av. Afranio Peixoto, 14 - Butantã
05507-000 – São Paulo – SP

NATUREZA DO TRABALHO: Análise química

REFERÊNCIA: E-mail de 09.12.2013
Orçamentos CMQ/LAQ Nº 11187/13 de 10.12.2013
Aprovação: E-mail de 02.01.2014

1 MATERIAIS

Foram fornecidas pelo cliente em 11.12.2013, cinco peças metálicas com as indicações, dimensões e identificação no laboratório conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Identificação dos materiais

Designação dos materiais	Descrição	Identificação no laboratório
Aço 1MNA	Uma peça com dimensões aproximadas de 50mm x 50mm x 10mm	LAQ 24-14
Aço 2MA	Uma peça com dimensões aproximadas de 50mm x 50mm x 10mm	LAQ 25-14
Aço 2MB	Uma peça com dimensões aproximadas de 50mm x 50mm x 10mm	LAQ 26-14
Aço 2MNB	Uma peça com dimensões aproximadas de 50mm x 50mm x 10mm	LAQ 27-14
Aço COM	Uma peça com dimensões aproximadas de 50mm x 50mm x 10mm	LAQ 28-14

Nota: A coleta/amostragem dos materiais foram realizadas sob responsabilidade do cliente.

2 MÉTODO UTILIZADO

ASTM E 1086 : 2008 - Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Stainless Steel by the Point-to-Plane Excitation Technique. (Análise quantitativa por espectrometria de emissão óptica em: aços, ligas de cobre, ligas de níquel e ligas de alumínio - Procedimento CMQ-LAQ-PE-QI-014 – Rev. 7 de 21.11.2013).

Equipamento:

- Espectrômetro de emissão óptica (EO 01), marca ARL Fisons, modelo 3460 AES.

Nota: As análises foram realizadas no período de 07.01.2014 a 08.01.2014.

Atenção: Este é um arquivo digital para consulta. O original deste Relatório de Ensaio, impresso em papel com a marca d'água IPT e devidamente assinado, é o único documento que possui validade legal.

Av. prof. Almeida Prado, 532 | Cidade Universitária
São Paulo | SP | CEP 05508-901
Tel 11 3767 4000 | Fax 11 3767 4002 | ipt@ipt.br

www.ipt.br

Laboratório de Análises Químicas/CMQ

Laboratório de Ensaio acreditado pela Cgcre/Inmetro de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025, sob o número 0249.

3 RESULTADOS

Os resultados estão descritos na Tabelas 2.

Tabela 2 – Resultados analíticos		
Material	Resultados	
	Molibdênio (Mo) - %	Nióbio (Nb) - %
LAQ 24-14	1,03 ± 0,05	0,11 ± 0,01
LAQ 25-14	1,83 ± 0,06	0,018 ± 0,001
LAQ 26-14	1,85 ± 0,06	0,018 ± 0,001
LAQ 27-14	1,80 ± 0,05	0,12 ± 0,01
LAQ 28-14	0,90 ± 0,04	0,029 ± 0,001

Nota: Os resultados indicam intervalo com 95% de confiança para média de três repetições.**4 EQUIPE TÉCNICA**

Técnico José Nivaldo da Silva – IPT

Este Relatório só poderá ser reproduzido por inteiro e com a aprovação escrita do cliente.

São Paulo, 22 de janeiro de 2013.

CENTRO DE METROLOGIA EM QUÍMICA
Laboratório de Análises QuímicasQuímica Rosana Akiko Nakashima
Supervisora do Ensaio
CRQ nº 04226588 - RE nº 7662.0

CENTRO DE METROLOGIA EM QUÍMICA

Eng. Quím. Sandra Souza de Oliveira
Responsável pelo Laboratório em exercício
CRQ nº 04300204 – RE nº 08620

Atenção: Este é um arquivo digital para consulta. O original deste Relatório de Ensaio, impresso em papel com a marca d'água IPT e devidamente assinado, é o único documento que possui validade legal.

Av. prof. Almeida Prado, 532 | Cidade Universitária
São Paulo | SP | CEP 05508-901
Tel 11 3767 4000 | Fax 11 3767 4002 | ipt@ipt.brwww.ipt.br