**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

MARIANE CAPELLARI LEITE DA SILVA

**Influência do tratamento de normalização nas propriedades mecânicas e de corrosão nos
aços AISI 52100 e AISI 52100 modificado ao Si e Mn**

**Lorena
2019**

MARIANE CAPELLARI LEITE DA SILVA

**Influência do tratamento de normalização nas propriedades mecânicas e de corrosão nos
aços AISI 52100 e AISI 52100 modificado ao Si e Mn**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de concentração: Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Justino Ribeiro
Barboza

Versão Corrigida

Lorena

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Mariane Capellari Leite da
Influência do tratamento de normalização nas
propriedades mecânicas e de corrosão nos aços AISI
52100 e AISI 52100 modificado ao Si e Mn / Mariane
Capellari Leite da Silva; orientador Miguel Justino
Ribeiro Barboza - Versão Corrigida. - Lorena, 2019.
154 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2019

1. Aço 52100 modificado ao si e mn. 2.
Transformações de fases. 3. Caracterização mecânica. 4.
Caracterização microestrutural. 5. Resistência à
corrosão. I. Título. II. Barboza, Miguel Justino
Ribeiro, orient.

A Deus, por guiar-me sempre.

Aos meus pais e irmãos pela confiança, amor e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) e à Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), pela oportunidade de estudo, e a todos os seus funcionários pela amizade e ajuda na execução desse trabalho.

À Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de concentração em Materiais Convencionais e Avançados, por toda ajuda e aprendizado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza, pela orientação, pelos inestimáveis ensinamentos transmitidos e pela confiança em mim depositada para elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Benedito Marcomini por toda ajuda na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sérgio Schneider pela cooperação e ajuda na realização dos ensaios de tração a quente.

Ao Msc. Júlio César Lourenço e à Dra. Verônica Mara de Oliveira Velloso pela ajuda na realização dos ensaios de corrosão.

À Bardella S/A Indústrias Mecânicas e ao centro de pesquisa da Villares Metals pelos materiais fornecidos.

A todos os professores, amigos (as) e colegas que participaram da realização deste trabalho acadêmico, proporcionando recursos e subsídios teóricos, práticos e avaliativos para a composição deste estudo.

A Deus pela oportunidade da vida e por todas as bênçãos e glórias recebidas durante a minha existência.

Aos meus pais, Paulo Sérgio e Adailza, pela afeição, sustento, educação, paciência, incentivos aos estudos e, principalmente, pelo amor e carinho que me ofereceram, me oferecem e sempre

continuarão a me oferecer. A minha gratidão eterna aos meus pais, que me ensinaram a trilhar os caminhos mais compensativos da vida.

E, aos meus irmãos, Luiz Augusto e Maria Luiza, pelo incondicional companheirismo, amor e carinho proporcionados durante nossas vidas.

*“Nem tudo que se enfrenta pode ser modificado,
mas nada pode ser modificado até que seja enfrentado”.*

James Baldwin

RESUMO

SILVA, M. C. L. **Influência do tratamento de normalização nas propriedades mecânicas e de corrosão nos aços AISI 52100 e AISI 52100 modificado ao Si e Mn.** 2019. 154 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

O aço SAE AISI 52100 com microestrutura martensítica revenida é utilizado para a fabricação de rolamentos como também na fabricação de outras peças e dispositivos para aplicações marinhas. A modificação deste aço com a adição de silício e manganês pode melhorar as propriedades mecânicas em média-alta temperatura. Este aço modificado ao Si e Mn apresenta grande resistência ao amolecimento durante o revenimento, o que pode ser explorado quanto ao comportamento em altas temperaturas. Para a realização deste trabalho, foi utilizado o aço AISI 52100 com composição química conforme estabelece a norma ASTM A295- 2014, e um aço experimental com 1,82% de Si e 1% de Mn baseado no aço AISI 52100. Após tratamento térmico de normalização, investigou-se os fenômenos de transformação de fase por meio de estudos microestruturais, mecânicos e corrosivos em diferentes temperaturas. A adição de Si e Mn junto ao tratamento de normalização conferiram melhor dureza, tenacidade ao impacto e maior resistência à tração a 25, 300 e 400 °C, porém diminuiu a resistência à corrosão comparada à do aço AISI 52100 na condição utilizada nas indústrias. Portanto, o aço modificado normalizado se mostrou adequado para utilização em maiores temperaturas que não exijam resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5 %p.

Palavras-chave: Aço 52100 modificado ao Si e Mn. Transformações de fases. Caracterização mecânica. Caracterização microestrutural. Resistência à corrosão.

ABSTRACT

SILVA, M. C. L. **Influence of normalization treatment on the mechanical and corrosion properties of AISI 52100 and Si-Mn modified AISI 52100 steels.** 2019. 154 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

SAE AISI 52100 steel with tempered martensitic microstructure is used for the manufacture of bearings as well as in the manufacture of other parts and devices for marine applications. The modification of this steel with the addition of silicon and manganese can improve the mechanical properties in medium-high temperature. This Si-Mn modified steel exhibits high resistance to softening during tempering, which can be exploited in high temperature behavior. For this work, it was used the AISI 52100 steel with chemical composition in accordance to ASTM A295- 2014 and an experimental steel with 1.82% Si and 1% Mn, based on AISI steel 52100. After normalization heat treatment, the phenomena of phase transformation were investigated through microstructural, mechanical and corrosive studies at different temperatures. The addition of Si and Mn together with the normalization treatment improve hardness, impact toughness and tensile strength at 25, 300 and 400 °C, but decreased the corrosion resistance compared to AISI 52100 steel in the condition used in the industries. Therefore, normalized modified steel proved to be suitable for use at higher temperatures that do not require corrosion resistance in 3.5%w. NaCl solution.

Keywords: Steel 52100 modified to Si and Mn. Phase transformations. Mechanical characterization. Microstructural characterization. Corrosion resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de microestruturas de ligas Fe-C de composição hipereutetóide (Fe – 1.0 %p. C – 1.5 %p. Cr), à medida que são resfriadas do campo austenítico	25
Figura 2 – Diagrama TCP (<i>Temperature-Composition-Product</i>) para ligas Fe-C. As diferentes abreviações usadas são GBF (Ferrita Alotriomorfa ou de Contorno de Grão), Wid. F (Ferrita <i>Widmanstätten</i>), cem para cementita e M de martensita	27
Figura 3 - Tendência relativa dos elementos de liga, em termos de variação de entalpia, para a formação da ferrita e da austenita.....	28
Figura 4 – Efeito do endurecimento por solução sólida, causado pela adição de elementos de liga no ferro puro	33
Figura 5 – Correlação entre a quantidade de Nb dissolvido na austenita de um aço com 0,5% C com o limite de escoamento ($\sigma_{e0,2\%}$).....	34
Figura 6 – Influência dos elementos de liga na temperatura e composição eutetóide do sistema Fe-C	36
Figura 7 – Efeito da %p. de C nas temperaturas de início M_s e fim M_f da transformação martensítica.....	40
Figura 8 – Diagrama CCT para o aço AISI 52100 austenitizado por 30 min a 850 °C. Os símbolos no diagrama representam: A = austenita, F = ferrita, C = cementita associada a ferrita, c = cementita secundária, M = martensita, F+C = representa perlita ou bainita.	41
Figura 9 – Microestrutura do aço AISI 52100 temperado, após austenitização à 850 °C	41
Figura 10 – Efeito do Mo e Cr na dureza martensítica máxima em aços com 0,35%p. de C ..	42
Figura 11 – Efeito dos elementos de liga na temperabilidade dos aços	43
Figura 12 – Efeito do teor de C na temperabilidade de um aço 0,5 Cr- 0,5 Ni – 0,25 Mo.....	44
Figura 13 – Dureza e transformações do revenimento em aços carbono, aquecidos por uma hora entre 100 e 700 °C	47
Figura 16 – Estabilidade dos carbonetos em função de sua entalpia de formação.....	51
Figura 17 – Aço AISI 52100 temperado e revenido, mostrando a uma fina distribuição de carbonetos de cromo esferoidizados em uma matriz ferrítica	52
Figura 18 - Carbonetos (Fe, Cr) ₃ C homogeneamente distribuídos no aço AISI 52100 após revenimento	53
Figura 19 – Influência do silício e do aumento da temperatura de revenimento na dureza de aços com 0,50 – 0,55 %p. C, revenidos por uma hora	54

Figura 20 – Representação esquemática da curva TTT de um aço eutetóide ($C \approx 0,8 \%$)	55
Figura 21 – Efeito dos elementos de liga na reação bainítica nas curvas TTT para aços baixa liga.....	57
Figura 22 – Representação esquemática da formação da bainita superior e inferior.....	58
Figura 23 – Microscopia eletrônica de transmissão do aço AISI 52100 austenitizado a 1050 °C e então mantido a 355 °C por uma hora, seguido de têmpera ao óleo (60 °C).....	59
Figura 24 – a) Microscopia eletrônica de transmissão do aço forjado Fe-0,9C-0,3Cr-0,1V. A ampliação mostra a nucleação da bainita no contorno de grão austenítico (linha preta) e em uma inclusão de óxido (seta); b) Micrografia óptica do aço Fe-0,55C-5,4Mn austenitizado por 20 minutos a 1200 °C e recozido por 16 dias a 625 °C. Sendo as colônias de perlita as regiões escuras e, as mais claras, martensita formada durante o estágio final de resfriamento até a temperatura ambiente	59
Figura 25 – Aço Fe-0,5C-1,5Mn-1,5Si tratado isotermicamente a 450 °C após austenitização (MEV)	60
Figura 26 – Aço AISI 52100 austenitizado à 860 °C, seguido por tratamento isotérmico a 200 °C por 2h e resfriado ao ar (MET)	61
Figura 27 – Aço Fe-0,5C-0,7Mn tratado isotermicamente a 325 °C após austenitização, apresentando bainita inferior (MEV)	62
Figura 28 - Porcentagem de carbonetos dissolvidos em função da temperatura e do tempo de austenitização para o aço AISI 52100.....	65
Figura 29 – Pré-tratamento realizado por Sunada e colaboradores para aços contendo 1,3 e 1,6 %p.C.....	66
Figura 30 – Esquema das etapas de tratamento térmico para obtenção de uma microestrutura microduplex nos aços AISI 52100	67
Figura 31 – Esquema para obtenção de estrutura microduplex sem a etapa de processamento termomecânico	68
Figura 32 – Estrutura microduplex da liga após tratamento térmico. As setas vermelhas indicam os carbonetos na matriz ferrítica (θ).....	68
Figura 33 – Efeito da temperatura de austenitização na tenacidade à fratura	70
Figura 34 – Ilustração esquemática de dois metais A e B imersos em uma solução eletrolítica	72
Figura 35 – Passividade dos aços-cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial	73
Figura 36 – Circuito equivalente para o aço AISI 52100 em solução de NaCl 3,5 %p.	76

Figura 37 - Representação esquemática de um corpo-de-prova com secção reta quadrada utilizado nos ensaios de impacto	78
Figura 38 – Representação esquemática de um corpo-de-prova com secção reta circular utilizado nos ensaios de tração a 25 °C.....	78
Figura 39 - Representação esquemática de um corpo-de-prova com secção reta circular utilizado nos ensaios de tração a 300 °C.....	79
Figura 40 - Representação esquemática de um corpo-de-prova com secção reta circular utilizado nos ensaios de tração a 400 °C.....	79
Figura 41 – Corpos-de-prova de impacto após tratamento térmico: C e M = Como Recebido e N = Normalizado. a) 52100C; b) 52100M	80
Figura 42 – Corpos-de-prova de tração a 25 °C após tratamento térmico: C e M = Como Recebido e N = Normalizado. a) 52100C; b) 52100M.....	80
Figura 43 - Corpos-de-prova de tração a 300 °C após tratamento térmico: C e M = Como Recebido e N = Normalizado. a) 52100C; b) 52100M.....	80
Figura 44 - Corpos-de-prova de tração a 400 °C após tratamento térmico: C e M = Como Recebido e N = Normalizado. a) 52100C; b) 52100M.....	81
Figura 45 – Corpos-de-prova utilizados nos testes de corrosão: a) Representação esquemática; b) Aços 52100C e 52100M nas condições C e M = Como Recebido e N = Normalizado	84
Figura 46 – Microestruturas dos aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido. Ataque realizado com Nital 3%: a) MO; e, b) MEV	86
Figura 47 – Difratoograma de raios X dos aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido	88
Figura 48 – Diagrama de equilíbrio temperatura em função da fração volumétrica de equilíbrio das fases presentes nos aços a) 52100C; e b) 52100M.....	90
Figura 49 – Diagrama de equilíbrio temperatura em função da fração volumétrica de equilíbrio das fases presentes nos aços, rejeitando-se a cementita a) 52100C; e b) 52100M.....	91
Figura 50 – Aspecto das inclusões de MnS presentes nos aços a) 52100C; e, b) 52100M.....	92
Figura 51 – Dureza vs. Energia Absorvida no Impacto para os aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido	93
Figura 52 – Aspecto geral da superfície de fratura sob ensaio de impacto no estado Como Recebido para: a) 52100C e b) 52100M.....	95
Figura 53 – Curva tensão vs. deformação para os aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido realizados a: a) 25 °C; b) 300 °C; e, c) 400 °C	96
Figura 54 - Microestruturas dos aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido após ensaio de tração a 300 °C. Ataque realizado com Nital 3% a) MO; e, b) MEV.....	99

Figura 55 - Microestruturas dos aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido após ensaio de tração a 400 °C. Ataque realizado com Nital 3% a) MO; e, b) MEV	100
Figura 56 – Difratoograma de raios X dos aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido após ensaio de tração a 300 °C.....	101
Figura 57 – Difratoograma de raios X dos aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido após ensaio de tração a 400 °C.....	101
Figura 58 – Curva tensão vs. deformação em 25, 300 e 400 °C na condição Como Recebido para os aços: a) 52100C e b) 52100M.....	103
Figura 59 - Aspecto geral da superfície de fratura sob ensaio tração a 300 °C no estado Como Recebido para: a) 52100C e b) 52100M	104
Figura 60 - Aspecto geral da superfície de fratura sob ensaio tração a 400 °C no estado Como Recebido para: a) 52100C e b) 52100M	104
Figura 61 – Comparação das curvas tensão vs. deformação de engenharia e verdadeira na condição Como Recebido para ensaio realizado a: a) 25 °C; b) 300 °C; e, c) 400 °C	106
Figura 62 – a) e c) Potencial em circuito aberto vs. tempo e b) e d) curva de polarização potenciodinâmica para o aço 52100C e 52100M na condição Como Recebido, em solução NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C, respectivamente.....	108
Figura 63 – Aspecto geral da superfície corroída após 2 h de imersão + polarização em NaCl 3,5 %p. nos aços: a) 52100C; e, b) 52100M a 25 e 60 °C	110
Figura 64 – Diagrama de Bode (módulo de Z e ângulo de fase vs. frequência) para os aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido em solução de NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C	113
Figura 65 - Microestruturas dos aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado. Ataque realizado com Nital 3%: a) MO; e, b) MEV	117
Figura 66 - Difratoograma de raios X dos aços 52100CN e 52100MN no estado Normalizado	118
Figura 67 - Dureza vs. Energia Absorvida no Impacto para os aços 52100C e 52100M no estado Normalizado.....	120
Figura 68 - Aspecto geral da superfície de fratura sob ensaio de impacto no estado Normalizado para: a) 52100CN e b) 52100MN	121
Figura 69 – Curva tensão vs. deformação para os aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado realizados a: a) 25 °C; b) 300 °C; e, c) 400 °C	122
Figura 70 - Microestruturas dos aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado após ensaio de tração a 300 °C. Ataque realizado com Nital 3% a) MO; e, b) MEV	125

Figura 71 - Microestruturas dos aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado após ensaio de tração a 400 °C. Ataque realizado com Nital 3% a) MO; e, b) MEV.....	126
Figura 72 – Difratoograma de raios X dos aços 52100CN e 52100MN no estado Normalizado após ensaio de tração a 300 °C	127
Figura 73 – Difratoograma de raios X dos aços 52100CN e 52100MN no estado Normalizado após ensaio de tração a 400 °C	127
Figura 74 – Curva tensão vs. deformação em 25, 300 e 400 °C na condição Normalizado para os aços: a) 52100CN e b) 52100MN	129
Figura 75 - Aspecto geral da superfície de fratura sob ensaio tração a 300 °C no estado Normalizado para: a) 52100CN e b) 52100MN	130
Figura 76 - Aspecto geral da superfície de fratura sob ensaio tração a 400 °C no estado Normalizado para: a) 52100CN e b) 52100MN	130
Figura 77 – Comparação das curvas tensão vs. deformação de engenharia e verdadeira na condição Normalizado para ensaio realizado a: a) 25 °C; b) 300 °C; e, c) 400 °C.....	131
Figura 78 - a) e c) Potencial em circuito aberto vs. tempo e b) e d) curva de polarização potenciodinâmica para o aço 52100CN e 52100MN na condição Normalizado, em solução NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C, respectivamente	133
Figura 79 – Método da tangente para obtenção de E_p do aço 52100MN a: a) 25 °C e b) 60 °C. Curva de polarização potenciodinâmica em solução NaCl 3,5 %p.	134
Figura 80 - Aspecto geral da superfície corroída após 2 h de imersão + polarização em NaCl 3,5 %p. nos aços: a) 52100CN; e, b) 52100MN a 25 e 60 °C	136
Figura 81 - Aspecto da camada óxida formada durante ensaio de polarização potenciodinâmica no aço 52100MN em solução de NaCl 3,5 %p. à 60 °C.....	137
Figura 82 – Circuito equivalente para o aço 52100MN em solução de NaCl 3,5 %p a 25 e 60 °C	138
Figura 83 - Diagrama de Bode (módulo de Z e ângulo de fase vs. frequência) para os aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado em solução de NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C.....	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do aço AISI 52100. Adaptado de ASTM A295, 2014	26
Tabela 2 - Tendência geral de distribuição dos elementos de liga nos aços recozidos*	29
Tabela 3 – Influência dos elementos de ligas nos aços	31
Tabela 4 – Efeito dos elementos de liga no espaçamento interlamelar da perlita	37
Tabela 5 – Comparação dos valores obtidos nos ensaios de amostras do aço AISI 52100 tratados sobre diferentes condições	69
Tabela 6 – Composição química do aço 52100C e 52100M	77
Tabela 7 – Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>) para os aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido.....	87
Tabela 8 – Parâmetros de rede das fases presentes nos aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido.....	88
Tabela 9 – Elementos químicos presentes nas regiões das inclusões por análise de EDS para os aços 52100C e 52100M.....	92
Tabela 10 – Parâmetros dos ensaios de tração realizados nos aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido a 25, 300 e 400 °C	95
Tabela 11 – Parâmetros de rede das fases presentes nos aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido após ensaio de tração a 300 e 400 °C	102
Tabela 12 – Parâmetros das curvas de tensão vs. deformação verdadeira realizados nos aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido a 25, 300 e 400 °C	106
Tabela 13 – Parâmetros de E_{corr} e i_{corr} para testes conduzidos no aço AISI 52100.....	112
Tabela 14 – Módulo de Impedância à baixa frequência (0,01 Hz) dos aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido em solução de NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C	114
Tabela 15 – Dados da simulação da espectroscopia de impedância eletroquímica para os aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido em NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C e para o aço AISI 52100 obtidos na literatura.....	114
Tabela 16 – Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>) para os aços 52100C e 52100M no estado Normalizado.....	117
Tabela 17 – Parâmetros de rede das fases presentes nos aços 52100CN e 52100MN no estado Normalizado.....	119
Tabela 18 – Parâmetros dos ensaios de tração realizados nos aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado a 25, 300 e 400 °C	123

Tabela 19 – Parâmetros de rede das fases presentes nos aços 52100CN e 52100MN no estado Normalizado após ensaio de tração a 300 e 400 °C.....	128
Tabela 20 – Parâmetros das curvas de tensão <i>vs.</i> deformação verdadeira realizados nos aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado a 25, 300 e 400 °C.....	132
Tabela 21 – Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>) no ensaio interrompido de polarização potenciodinâmica do aço 52100MN à 60 °C em solução de NaCl 3,5 %p.....	137
Tabela 22 - Módulo de Impedância à baixa frequência (0,01 Hz) dos aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado em solução de NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C.....	139
Tabela 23 - Dados da simulação da espectroscopia de impedância eletroquímica para os aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado em NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C	140

LISTA DE SIGLAS

EEL	Escola de Engenharia de Lorena
USP	Universidade de São Paulo
MO	Microscópio Óptico
DRX	Difratômetro de raios X
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray</i>
AISI	American Iron and Steel Institute
52100C	Aço AISI 52100
52100M	Aço AISI 52100 com adição de Si e Mn
52100CN	Aço AISI 52100 após tratamento de normalização
52100MN	Aço AISI 52100 com adição de Si e Mn após tratamento de normalização
CP	Corpo-de-Prova
σ_e	Tensão de escoamento
LRT	Limite de resistência à tração
ΔL	Alongamento
E_{corr}	Potencial de corrosão
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
1.1	Considerações Gerais e Justificativas.....	23
1.2	Objetivos.....	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	O Aço AISI 52100.....	25
2.2	Influência dos elementos de liga nos aços AISI 52100	26
2.2.1	Influência dos elementos de liga na formação da ferrita	32
2.2.2	Influência dos elementos de liga na formação de carbonetos	33
2.2.3	Influência dos elementos de liga na formação da perlita	36
2.2.4	Influência dos elementos de liga na formação da martensita	38
2.2.4.1	Temperaturas M_i e M_f	39
2.2.4.2	Dureza da Martensita	42
2.2.4.3	Temperabilidade.....	43
2.2.4.4	Tensões geradas na transformação martensítica	45
2.2.4.5	Influência dos elementos de liga no revenimento	45
2.2.4.5.1	Estágio I – Revenimento.....	47
2.2.4.5.2	Estágio II – Revenimento	48
2.2.4.5.3	Estágio III – Revenimento	49
2.2.4.5.4	Estágio IV – Revenimento	50
2.2.4.5.5	Endurecimento Secundário	51
2.2.5	Influência dos elementos de liga na formação da bainita.....	54
2.2.5.1	Bainita Superior.....	57
2.2.5.2	Bainita inferior	60
2.3	Influência dos tratamentos térmicos nas propriedades do aço AISI 52100.....	63
2.3.1	Tratamentos térmicos	65
2.4	Influência dos elementos de liga na resistência à corrosão de aços	71
2.4.1	Ensaio de corrosão	74
2.4.1.1	Potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica	75
2.4.1.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	75
3	MATERIAIS E MÉTODOS	77
3.1	Aço AISI 52100.....	77
3.2	Tratamentos térmicos	79

3.3	Caracterização microestrutural	81
3.4	Caracterização por difratometria de raios X	82
3.5	Caracterização mecânica.....	82
3.6	Ensaio de corrosão.....	83
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1	Estado Como Recebido.....	85
4.1.1	Caracterização microestrutural	85
4.1.2	Caracterização por difratometria de raios X	87
4.1.3	Simulação termodinâmica.....	89
4.1.4	Caracterização mecânica.....	93
4.1.4.1	Curva tensão vs. deformação de engenharia e verdadeira	104
4.1.5	Ensaio de corrosão.....	108
4.1.5.1	Potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica.....	108
4.1.5.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	112
4.2	Estado Normalizado	116
4.2.1	Caracterização microestrutural	116
4.2.2	Caracterização por difratometria de raios X	118
4.2.3	Caracterização mecânica.....	119
4.2.3.1	Curva tensão vs. deformação de engenharia e verdadeira	131
4.2.4	Ensaio de corrosão	133
4.2.4.1	Potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica.....	133
4.2.4.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	138
5	CONCLUSÕES	142
	REFERÊNCIAS	144

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais e Justificativas

O aço AISI 52100 é comumente utilizado no estado temperado e revenido, principalmente para aplicação em rolamentos, eixo comando de válvulas, roletes e outras aplicações que exigem alta dureza e resistência ao desgaste. Devido à resistência ao desgaste, requerida em sua aplicação, o revenimento é realizado em baixas temperaturas (200°C-280°C) visando alta dureza (58-59 HRC mínimo), em detrimento da tenacidade ao impacto. Se o revenimento for realizado em temperaturas um pouco mais altas, pode haver ocorrência do fenômeno de fragilização conhecido como Fragilização da Martensita Revenida (FMR) e decréscimo excessivo de dureza, desqualificando o aço para sua aplicação. A faixa de temperatura de ocorrência da Fragilização da Martensita Revenida (FMR), para diversos aços, incluindo o AISI 52100, está entre 280°C e 350°C.

Um dos pontos de convergência de vários autores que estudaram a FMR é que um dos mecanismos do fenômeno corresponde a precipitação de filmes de cementita. Com o aumento da temperatura de precipitação da cementita ou transição do carboneto ϵ , a FMR é retardada. Devido à alta dureza do carboneto de transição, ocorre um aumento da resistência ao amolecimento durante o revenimento.

Malakondaiah, Srinivas e Rao (1997) adicionaram silício ao aço 300M de aplicação aeronáutica, com o intuito de evitar a FMR, pelo aumento da temperatura de precipitação da cementita (Fe_3C). Ao mesmo tempo proporcionou um aumento na dureza por solução sólida e na resistência mecânica em temperaturas elevadas. Diversos outros trabalhos mostram o efeito do Si para o aumento da temperatura de ocorrência da FMR como o de Bhadeshia e Edmonds (1979), Eliaz et al. (2002), Hornie e Ritchie (1978), Marcomini (2012) e Sherman et al. (2007), em que a adição de Si aumenta a temperatura mínima para completa decomposição da austenita retida, modificando, portanto, a cinética de precipitação dos carbonetos.

Neste trabalho desenvolveu-se uma nova liga Fe-C-Cr-Mn-Si (52100 Modificado) com o intuito de se avaliar os efeitos do silício na cinética das transformações metalúrgicas, assim como no comportamento mecânico e de corrosão acarretado por estas transformações. Além dos efeitos na cinética de transformação induzidos pelo silício, este elemento também contribui para reduzir a taxa de oxidação de aços em alta temperatura. Dessa forma, o estudo da possibilidade de desenvolvimento de novas rotas de fabricação e tratamentos térmicos, podem

ampliar a gama de aplicações deste aço com a adição de Si, por exemplo, sob carregamentos em altas temperaturas. Um exemplo de possível aplicação deste aço modificado é a utilização do mesmo na fabricação de roletes e dispositivos utilizados em laminadores. Atualmente, o aço utilizado na fabricação deste tipo de peça é o AISI H13 que tem custo mais elevado que o AISI 52100 Modificado ao Si e Mn devido à grande quantidade de elementos de liga que o primeiro apresenta em sua composição.

1.2 Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho estão concentrados no estudo das transformações metalúrgicas acarretadas em função do tratamento térmico de normalização e adição de Si e Mn no aço AISI 52100, e avaliar a influência destas transformações nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão em diferentes temperaturas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Aço AISI 52100

O aço AISI 52100 é caracterizado como hipereutetóide, devido à sua elevada concentração de carbono. A Figura 1, representa esquematicamente o resfriamento de uma liga Fe-C de composição hipereutetóide (Fe – 1.0 %p. C – 1.5 %p. Cr) à medida que é resfriada do campo austenítico. Ao se resfriar a partir do campo austenítico + cementita ($\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$), primeiro haverá a nucleação e crescimento de cementita ao longo dos contornos de grãos austeníticos (cementita proeutetóide, já que se forma anteriormente à reação eutetóide). Com a continuação do resfriamento, mais cementita irá se formar e a composição da austenita irá alcançar a composição eutetóide e à medida que a temperatura é diminuída, na temperatura eutetóide, toda a austenita remanescente nesta composição irá se transformar em perlita. Perlita com cementita proeutetóide nos contornos prévios de austenita é comumente a microestrutura inicial de aços hipereutetóides após fundição ou conformação. A temperatura de transformação A_1 se modifica conforme a adição de elementos de liga [CALLISTER; RETHWISCH, 2016].

Figura 1 – Representação esquemática de microestruturas de ligas Fe-C de composição hipereutetóide (Fe – 1.0 %p. C – 1.5 %p. Cr), à medida que são resfriadas do campo austenítico

Fonte: Callister; Rethwisch, 2016.

O aço SAE 52100 possui muitas características favoráveis à produção de ferramentas, matrizes, componentes de precisão, rolamentos endurecidos, e seu custo é relativamente baixo. Para estas aplicações, o aço SAE 52100 tem excelentes propriedades de fadiga, alta resistência à compressão / tração, alta temperabilidade e dureza, bem como um baixo nível de inclusões de sólidos e gases [LUZGINOVA, 2008].

O aço AISI 52100 possui como denominações equivalentes: DIN 100Cr6 ou SUJ2 na norma JIS [RAMOS, 2010]. Estes podem ser empregados em uma grande variedade de equipamentos que vão desde pequenos instrumentos científicos até turbinas de aviões, ficando sujeitos a diferentes solicitações [GUERIN; ROUSSEAU; GUILLOT, 1982].

Sua composição química apresenta 1 %p. de carbono e cromo como principal elemento de liga em teores próximos de 1,5 % [NOGUEIRA, 1986]. De acordo com a norma ASTM A295 (2014) a composição química deste aço está descrita como indicado na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química do aço AISI 52100. Adaptado de ASTM A295, 2014

52100	C	Mn	P_(máx)	S_(máx)	Si	Cr	Ni_(máx)	Cu_(máx)	Mo_(máx)
(%p.)	0,93-1,05	0,25-0,45	0,025	0,015	0,15-0,35	1,35-1,60	0,25	0,30	0,10

Fonte: ASTM A295, 2014.

A principal aplicação deste aço é na fabricação de rolamentos, devido à obtenção de uma microestrutura martensítica com uma distribuição fina de carbonetos esferoidizados. Esse tipo de microestrutura proporciona uma alta resistência mecânica e alta dureza (maior que 60 HRC), que são requeridas para a fabricação destas peças [RAMOS, 2010]. Porém, possui baixa tenacidade à fratura e sua temperabilidade é limitada, o que pode dificultar sua utilização à medida que se aumenta as seções dos rolamentos. Para aumentar a temperabilidade, alguns aços, desenvolvidos a partir do AISI 52100, têm adições de Mn e Mo e maior teor de Cr [NOGUEIRA, 1986].

2.2 Influência dos elementos de liga nos aços AISI 52100

Em ligas Fe-C, a fase estável a elevadas temperaturas é a austenita, com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada em que os átomos de carbono ocupam os sítios intersticiais. Quando resfriada a uma taxa suficientemente lenta, a austenita se transforma nas fases de equilíbrio a baixas temperaturas, ferrita cúbica de corpo centrado e grafite. Entretanto, na

prática uma baixa taxa de resfriamento leva a uma microestrutura metaestável consistindo em ferrita e cementita. Nos dois casos, a reação envolve difusão do carbono, que possui uma baixa solubilidade na ferrita. Se, contrariamente, o resfriamento se dá a uma elevada velocidade, a estrutura resultante consiste na martensita, uma única fase metaestável [DURAND-CHARRE, 2004].

As possíveis microestruturas formadas durante a decomposição da austenita estão representadas no diagrama TCP (*Temperature-Composition-Product*) da Figura 2, que mostra as faixas em que os diferentes constituintes são possíveis de se formarem durante o primeiro tratamento isotérmico de uma estrutura 100% austenítica [DURAND-CHARRE, 2004].

Figura 2 – Diagrama TCP (*Temperature-Composition-Product*) para ligas Fe-C. As diferentes abreviações usadas são GBF (Ferrita Alotriomorfa ou de Contorno de Grão), Wid. F (Ferrita *Widmanstätten*), cem para cementita e M de martensita

Fonte: Durand-Charre, 2004.

Elementos que modificam significativamente o equilíbrio do sistema Fe-C são considerados adições de elementos de liga principais. Estes podem ser classificados em dois tipos: elementos que expandem a faixa de existência do campo austenítico, estabilizadores gama, e elementos que diminuem o campo austenítico e expandem os campos de δ e α , estabilizadores alfa. O efeito de diferentes elementos de liga quando associados com o ferro pode ser entendido em termos de suas estruturas cristalinas. Então, a maioria dos elementos com estrutura CFC semelhante à estrutura da austenita são estabilizadores gama, enquanto

todos os estabilizadores alfas possuem estrutura CCC [DURAND-CHARRE, 2004; SILVA; MEI, 2010].

A Figura 3 ilustra a tendência relativa dos elementos de liga em termos de ΔH (variação de entalpia) para a formação de ferrita (a) e austenita (b) [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

Figura 3 - Tendência relativa dos elementos de liga, em termos de variação de entalpia, para a formação da ferrita e da austenita

Fonte: Bhadeshia; Honeycombe, 2006.

Considerando aços em que a austenita se transforma somente em ferrita e cementita em resfriamentos lentos, os elementos de liga podem se apresentar de cinco maneiras diferentes: dissolvidos na ferrita, formando carbonetos, em inclusões metálicas, em compostos intermetálicos ou no estado elementar [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; SILVA; MEI, 2010]. Deve-se levar em consideração que a posição que cada elemento irá assumir ou sua distribuição depende fortemente da composição geral da liga em que este elemento foi adicionado, e como isso constitui um campo de alta complexidade de estudos analíticos, somente a tendência de distribuição de cada elemento pode ser prevista (Tabela 2) [BAIN, 1945].

Tabela 2 - Tendência geral de distribuição dos elementos de liga nos aços recozidos*

Dissolvido na Ferrita	Combinado na forma de carbonetos	Inclusões não metálicas	Compostos Intermetálicos	Estado Elementar
Ni (↑↑↑)	-	-	Ni ₃ Al	-
Si (↑↑↑)	-	SiO ₂	-	-
Al (↑↑↑)	-	Al ₂ O ₃ , Al _x N _y	-	-
Zr (↑↑↑)	-	ZrO ₂ , Zr _x N _y	-	-
Cu (↑↑↑)	-	-	-	Para Cu > 0,8 %
P (↑↑↑)	-	-	-	-
Mn (↑↑↑)	Mn (↑)	MnS, MnO	-	-
Cr (↑↑)	Cr (↑)	Cr _x O _y	-	-
W (↑↑)	W (↑↑)	-	-	-
Mo (↑↑)	Mo (↑↑)	-	-	-
V (↑)	V (↑↑)	V _x O _y , V _x N _y	-	-
Ti (↑)	Ti (↑↑)	Ti _x O _y , Ti _x N _y	-	-
Nb (↑)	Nb (↑↑↑)	Nb _x O _y , Nb _x N _y	-	-

*(↑↑↑) – Forte, (↑↑) – Média, (↑) – Fraca

Fonte: Bain, 1945; Silva; Mei, 2010.

Já que os elementos de liga possuem diferentes tendências para existir na ferrita ou em carbonetos, é esperado que a taxa de decomposição da austenita seja sensível à concentração dos elementos de liga presentes no aço, assim como da temperatura e da taxa de resfriamento. De fato, exceto o cobalto, para todas as adições de elementos de liga nos aços, incluindo o carbono, modificam as curvas TTT (*Time-Temperature-Transformation*), deslocando-as para a esquerda e aumentando as temperaturas de início (M_i) e fim (M_f) da transformação martensítica [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; DURAND-CHARRE, 2004]. Estes retardam a nucleação, diminuem o crescimento e modificam as fases em equilíbrio [DURAND-CHARRE, 2004; LIU et al., 2016].

O aço AISI 52100 é caracterizado como hipereutetóide, por possuir teor de carbono maior que a composição eutetóide [CHIAVERINI, 2008]. Aços hipereutetóides, possuem partículas de cementita proeutetóide, que são significativamente mais grosseiras que a cementita eutetóide. Essas partículas são significativamente mais difíceis de serem solubilizadas durante o processo de austenitização, devendo-se adequar o tempo e a temperatura de tratamento para se obter uma estrutura 100% austenítica. Porém, em alguns casos a completa solução destes

carbonetos não é possível devido ao estreitamento do campo austenítico pela presença de elementos de liga. Além disso, uma completa dissolução dos carbonetos forma uma austenita rica em carbono com uma baixa temperatura M_s , fazendo com que não se consiga a formação de uma estrutura completamente martensítica pelo tratamento de têmpera até a temperatura ambiente. Assim, é então preferível utilizar uma baixa temperatura de austenitização, tolerando a presença dos carbonetos grosseiros não dissolvidos [DURAND-CHARRE, 2004].

Os efeitos gerais nos aços de cada elemento que constitui o aço AISI 52100 (Tabela 1) podem ser observados, de forma resumida, na Tabela 3 [CHIAVERINI, 2008; DURAND-CHARRE, 2004].

Tabela 3 – Influência dos elementos de ligas nos aços

Elemento	Influência sobre a Ferrita	Influência sobre a austenita (endurecibilidade)	Influência exercida através dos carbonetos		Principais funções
			Tendência formadora de carbonetos	Ação durante o revenido	
Mn	Endurece acentuadamente – reduz a plasticidade	-Estabilizador da austenita -Aumenta a endurecibilidade moderadamente	-Maior que o Fe -Menor que o Cr -Forma carbonetos como Mn_3C , completamente miscível em Fe_3C	Muito pequena nos teores normais	-Contrabalança a fragilidade devida ao S, formando MnS ; -Um dos elementos mais baratos e efetivos que aumentam a endurecibilidade; -Diminui a temperatura de transformação perlítica, permitindo tratamentos no campo austenítico a menores temperaturas; -Retarda e diminui a transformação perlítica.
Si	-Estabilizador da ferrita -Endurece com perda de plasticidade ($Mn < Si < P$)	Aumenta a endurecibilidade moderadamente	-Negativa (grafitiza) -Previne a formação de carbonetos bainíticos	Sustenta a dureza por solução sólida	-Em quantidades de 0,5 – 3%, melhora a resistência à oxidação e corrosão a elevadas temperaturas; -Desoxidante; -Diminui a ductilidade durante conformação à quente; -Prejudica a soldabilidade; -Aumenta a endurecibilidade de aços contendo elementos não grafitizantes; -Aumenta a resistência de aços de baixo teor em liga.
Cr	-Estabilizador da ferrita -Endurece ligeiramente -Aumenta a resistência à corrosão	Aumenta a endurecibilidade moderadamente	-Maior que o Mn -Menor que o W -Forma carbonetos, como M_7C_3 e $M_{23}C_6$	-Moderada; -Resiste à diminuição de dureza	-Aumenta a resistência à corrosão e à oxidação; -Aumenta a endurecibilidade; -Melhora a resistência a altas temperaturas; -Resiste ao desgaste (com alto C).
Ni	Aumenta a resistência e a tenacidade por solução sólida	-Estabilizador da austenita -Aumenta a endurecibilidade ligeiramente, mas tende a reter a austenita com C mais elevado	Negativa (grafitiza)	Muito pequena em teores baixos	-Aumenta a resistência de aços recozidos, por retardar a transformação perlítica; -Aumenta a tenacidade de aços ferríticos-perlíticos (sobretudo a baixas temperaturas); -Aumenta a resistência à corrosão em ácido sulfúrico; -Diminui a temperatura de transição dúctil-frágil.
Mo	-Estabilizador da ferrita -Produz o sistema endurecível por precipitação nas ligas Fe-Mo	Aumenta a endurecibilidade fortemente ($Mo > Cr$)	-Forte ($>$ que Cr); -Forma carbonetos, como Mo_3Fe_3C , Mo_2C e Fe_2MoC	Aumenta a dureza devido à precipitação de carbonetos (endurecimento secundário)	-Eleva a temperatura de crescimento de grão da austenita; -Produz maior profundidade de endurecimento; -Contrabalança a tendência à fragilidade de revenido; -Eleva a dureza a quente, a resistência a quente e a fluência; -Forma partículas resistentes à abrasão; -Melhora a resistência à corrosão por <i>pitting</i> .

Fonte: Adaptado de Chiaverini, 2008 e Durand-Charre, 2004

2.2.1 Influência dos elementos de liga na formação da ferrita

Os elementos de liga influenciam tanto a nucleação quanto o crescimento da ferrita. A nucleação pode ser retardada de duas maneiras: pela formação de um filme fino de precipitados $M_xC_yN_z$ nos contornos dos grãos austeníticos, o que dificultaria a nucleação da ferrita no início da decomposição da austenita, por sua coerência com a fase inicial. E a medida que a reação ocorresse estes precipitados coalesceriam, permitindo então a nucleação da ferrita; ou pela segregação dos elementos de liga ou cossegregação carbono + elemento de liga no contorno de grão austenítico, o que poderia diminuir a atividade e a difusividade do carbono, dificultando a formação de núcleos de ferrita [LIU et al., 2016; SILVA; MEI, 2010].

Já o crescimento da ferrita pode se dar de duas maneiras dependendo dos elementos de liga presentes, ou até mesmo os dois modos ocorrerem no mesmo material em temperaturas diferentes. Os dois modos de crescimento se dão pela partição dos elementos de ligas nas fases austenita (γ) e ferrita (α), nos quais estes podem, ou não, sofrer partição entre as fases α e γ [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; SILVA; MEI, 2010]. Como observado por Aaronson, Domian e Pound (1966) os elementos estabilizadores da austenita (Mn, Ni, Pt) apresentam a partição na reação austenita $\rightarrow$ ferrita e os elementos estabilizadores da ferrita (Si, Cr e Mo) não apresentam. Quando ocorre esta partição a ferrita possui uma lenta taxa de crescimento determinada pela difusividade do elemento de liga presente na fase γ . E, quando não ocorre esta partição a taxa de crescimento é relativamente alta, sendo determinada pela difusividade do carbono, que se difunde várias ordens de grandeza mais rápido que os elementos metálicos ligantes [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

Outros fenômenos além da partição dos elementos de liga, foram sugeridos por interferirem no crescimento da ferrita. A segregação desses elementos na interface γ/α poderia diminuir a atividade do carbono, diminuindo a cinética da transformação. O efeito do arrasto de soluto, em que a movimentação da interface γ/α coletaria átomos dos elementos de liga, caminhando mais lentamente, já que teria que arrastá-los para se movimentar. Assim como a precipitação de carbonetos na interface γ/α , que na liga Fe-C-Mo ocorre o atraso do crescimento da ferrita, porém em ligas Fe-C-X ($X = \text{Cr, Ni, Mn}$) ou não ocorre a precipitação ou essa precipitação ocorre nas discordâncias da ferrita alotriomorfa, não exercendo efeito na cinética de crescimento. Porém, pode também ocorrer a combinação desses mecanismos de precipitação na interface γ/α com o arrasto de soluto, utilizado para explicar a formação da ferrita em sistemas Fe-C-Ni e Fe-C-Si [SILVA; MEI, 2010].

Sabe-se que qualquer elemento dissolvido na ferrita aumenta sua dureza e resistência de acordo com a regra geral de solução sólida [BAIN, 1945]. A Figura 4 indica o efeito do endurecimento por solução sólida no ferro puro, causado pela adição de elementos de liga, em que a ordem de efetividade no aumento da dureza é: Cr, W, V, Mo, Ni, Mn, Si e P [BAIN, 1945; SILVA; MEI, 2010]. A dureza da ferrita também pode ser aumentada pela precipitação de partículas finas (diâmetro menor que 100 Å), assim como pela precipitação de carbonetos, nitretos e carbonitretos durante a transformação isotérmica. Porém, a medida que a temperatura e o tempo de tratamento aumentam, ocorre maior crescimento e o coalescimento desses precipitados, diminuindo sua dureza [SILVA; MEI, 2010].

Figura 4 – Efeito do endurecimento por solução sólida, causado pela adição de elementos de liga no ferro puro

Fonte: Bain, 1945.

2.2.2 Influência dos elementos de liga na formação de carbonetos

Dependendo da proporção de carbono e elementos de liga presentes no aço, as propriedades dos aços se modificam, além de modificar a forma, o tamanho e a distribuição dos carbonetos presentes [BAIN, 1945; SILVA; MEI, 2010]. Os carbonetos podem ser encontrados de três formas diferentes, partindo-se de um resfriamento lento do campo austenítico: carbonetos dispersos, carbonetos em fileiras (*interphase precipitation*) e carbonetos em fibras [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

A precipitação de partículas finas dispersas de carbonetos leva ao aumento de resistência mecânica do aço. De acordo com Silva e Mei (2010), essa precipitação de partículas finas é proporcional à solubilidade dos carbonetos na austenita, que irão precipitar à medida que o aço for resfriado lentamente. Um exemplo desta proporcionalidade da solubilidade dos carbonetos na austenita com o aumento de resistência mecânica pode ser observado na Figura 5 para o Nb [SILVA; MEI, 2010].

Figura 5 – Correlação entre a quantidade de Nb dissolvido na austenita de um aço com 0,5% C com o limite de escoamento ($\sigma_{e0,2\%}$)

Fonte: Silva; Mei, 2010.

Os elementos de liga adicionados à aços resfriados lentamente, que dão origem à ferrita e carbonetos, podem ser classificados de duas maneiras: elementos que formam solução sólida somente com a ferrita, como Ni, Cu, P e Si e aqueles que formam carbonetos estáveis e dissolvem-se na fase ferrítica, como Mn, Cr, Mo, V, Ti, W e Nb [FU, FURUHARA; MAKI, 2004; LIU et al., 2016; NAKASE; BERNSTEIN, 1988; SILVA; MEI, 2010].

Durante o resfriamento lento, os elementos formadores de carbonetos irão se difundir na cementita, fazendo com que a composição desta varie em uma grande faixa. Por exemplo, tem-se o Mn, que é muito solúvel em Fe_3C , o Cr que pode substituir mais de 20% dos átomos de ferro, o V que substitui até 10% e Mo somente 4%. Porém, assim que a concentração do elemento de liga chega a um nível crítico de concentração, a cementita é substituída por outra

fase de carboneto. Por exemplo, em um aço contendo Cr, W ou Mo, o carboneto formado é o $M_{23}C_6$, em que M pode ser o Fe, Cr, Mo ou W [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

Durante o processo de austenitização, esses elementos formadores de carbonetos irão sofrer partição entre a austenita e o carboneto de acordo com a Equação 1, em que C_γ corresponde ao carbono dissolvido na austenita, M_γ ao elemento metálico dissolvido na austenita e MC ao carboneto precipitado [SILVA; MEI, 2010].

Equação 1 -

Ou seja, a Equação 1 indica que ao se aumentar a temperatura da austenita, os carbonetos irão se dissolver, fornecendo metal e carbono à austenita. Até que em uma determinada temperatura (limite de solubilidade) todo o carboneto se encontre dissolvido. Ressaltando-se que as adições de outros elementos de liga influenciam essa solubilidade [SILVA; MEI, 2010].

O limite de solubilidade na austenita pode ser calculado de acordo com a Equação 2, variável com a temperatura (K) e com a concentração (%) de carbono [X] e do elemento de liga metálico [M]. Sendo as constantes a , b , c e d dependentes do tipo de composto que se forma no aço (carboneto, nitreto ou carbonitreto do elemento adicionado) [SILVA; MEI, 2010].

Equação 2 -

$$\log[M]^a \cdot [X]^b = \frac{-c}{T} + d$$

A partir do momento que os carbonetos se dissolvem por completo na austenita, libera-se o crescimento dos grãos austeníticos, que estava até então sendo controlado pela presença de partículas finas (diâmetros menores que 100 Å) dispersas. Este é um dos fatores que influenciam a temperabilidade dos aços (capacidade de endurecimento do aço durante o resfriamento rápido), além da homogeneidade e presença de elementos de liga dissolvidos na austenita, que retardam a formação da ferrita e perlita, aumentando-se a temperabilidade do aço [SILVA; MEI, 2010].

2.2.3 Influência dos elementos de liga na formação da perlita

Assim como para a ferrita, os elementos de liga em solução sólida na austenita podem retardar, pelos mesmos motivos, tanto a nucleação quanto o crescimento da perlita. Sendo esta transformação altamente sensível à composição da liga [DURAND-CHARRE, 2004].

Além da influência dos elementos de liga na composição e temperatura eutetóide, sendo estabilizadores alfa ou gama (Figura 6) [BAIN, 1945; SILVA; MEI, 2010], cada elemento de liga possui um comportamento diferente de acordo com sua difusividade e sua tendência para difundir preferencialmente para a ferrita ou cementita [DURAND-CHARRE, 2004]. Ou seja, aqueles elementos com alta solubilidade na cementita (formadores de carbonetos) difundem para esta fase, e aqueles não formadores de carbonetos não difundem [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

Figura 6 – Influência dos elementos de liga na temperatura e composição eutetóide do sistema Fe-C

Fonte: Bain, 1945.

O silício, por exemplo, é facilmente solúvel na ferrita e se difunde rapidamente, mas possui uma solubilidade extremamente baixa ou negligenciável na cementita.

Consequentemente, a difusão do silício é geralmente o processo que controla a transformação perlítica nos aços. Silício, portanto, possui um efeito retardador significativo, mesmo quando presente no aço em pequenas quantidades [DURAND-CHARRE, 2004; FU et al. 2004]. Na verdade, parece ser a presença de silício em vez de sua concentração que é importante. Por exemplo, a perlita se forma de maneira similar em aços contendo 0,4-0,7 %Si e em ferro fundido cinzento com 2 a 3,4 %Si [DURAND-CHARRE, 2004].

O efeito de pequenas quantidades de outros elementos é menos acentuado, particularmente quando estes sofrem partição entre a ferrita e cementita, como no caso do Mn, Cr e Co. Em ligas Fe-C-Ni, níquel se mostra um pouco diferente. Este mostra uma tendência de se dividir entre a austenita e a ferrita ou cementita e o crescimento da perlita é possível somente em um modo de para-equilíbrio. Isso ocorre provavelmente devido à combinação de muito baixa solubilidade na cementita e baixa difusividade na ferrita [DURAND-CHARRE, 2004].

A adição de elementos de liga influencia o espaçamento interlamelar (S_0) da perlita como apresentado na Tabela 4. Um dos fatores associados à adição de elementos de liga com S_0 , está o aumento do tamanho de grão austenítico, que dificulta a nucleação da perlita, pela menor quantidade de contornos de grãos (áreas preferenciais de nucleação dos compostos difusionais), fazendo com que a perlita se forme a menores temperaturas durante resfriamento contínuo, levando à uma redução do espaçamento interlamelar, S_0 , com consequente aumento de resistência mecânica [HAGEL et al., 1956; SILVA; MEI, 2010; TASHIRO; SATO, 1991; WU; BHADSHIA, 2012]. Outro fator está na composição da cementita, que varia de acordo com os elementos formadores de carbonetos adicionados ao aço. Estes podem se difundir em diferentes níveis de solubilidade na cementita, alterando o espaçamento interlamelar da perlita, assim como sua morfologia e sua tendência em esferoidizar [BHADSHIA; HONEYCOMBE, 2006; JANG et al., 2010; LIU et al., 2016; TASHIRO; SATO, 1991].

Tabela 4 – Efeito dos elementos de liga no espaçamento interlamelar da perlita

Elemento	Efeito no S_0	Estabilizador
Co	↓	Gama
Mn	↑	
Ni	↑	
Si	↓	Alfa
Cr	nenhum	
Nb	↑	

Fonte: Silva; Mei, 2010.

Outra maneira de se alterar o espaçamento interlamelar é através da taxa de resfriamento contínuo, na qual a medida que se aumenta faz com que a perlita se forme a temperaturas mais baixas, levando também à redução de S_0 e, por conseguinte, à um aumento de dureza [SILVA; MEI, 2010].

Portanto, a presença de elementos de liga leva a desaceleração das reações ferrítica e perlítica, podendo, até mesmo, evitá-las durante tratamento térmico, de modo que fases mais resistentes de baixa temperatura, como bainita e martensita possam ser obtidas. A estrutura martensítica é obtida em aços carbono por têmpera em água a partir da condição austenítica, enquanto que, com a adição de elementos de liga, uma taxa de resfriamento menos crítica é necessária para se obter essa condição. Consequentemente, aços ligados permitem que ocorra endurecimento durante têmpera em óleo, ou até mesmo sendo resfriados ao ar, se a curva TTT tiver sido suficientemente deslocada para a direita, necessitando de maiores tempos para a transformação martensítica [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

2.2.4 Influência dos elementos de liga na formação da martensita

Em aços, o resfriamento rápido desde o campo austenítico até a temperatura ambiente pode levar à formação da martensita, uma fase muito dura em que o carbono, anteriormente em solução sólida na austenita, permanece em solução nessa nova fase. Diferentemente da ferrita e da perlita, a martensita se forma pela deformação da rede cristalina da austenita sem a ocorrência de difusão atômica [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006]. Ou seja, a transformação se dá pela movimentação dos átomos de maneira cooperativa, sendo o deslocamento envolvido menor que o espaçamento interatômico [DURAND-CHARRE, 2004]. A deformação da rede causa uma mudança no formato da região transformada, consistindo em um grande cisalhamento e expansão volumétrica. Martensita é, portanto, geralmente referida como uma transformação de cisalhamento, sem difusão, que é altamente cristalográfica em seu caráter, já que é gerada por uma deformação específica da austenita [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

A reação martensítica em aços ocorre normalmente de forma atérmica, ou seja, a fração transformada depende do resfriamento abaixo da temperatura de início da martensita (M_s). A extensão da transformação aparentemente, não depende do tempo, como indicado na Equação 3 de Koistenen e Marburger (1959), que descreve o progresso da transformação abaixo de M_s , onde $V_{\alpha'}$ é a fração de martensita e T_q a temperatura abaixo de M_s , a qual a amostra é resfriada. Esse caráter atérmico é consequência da nucleação e crescimento muito rápidos (taxa de

crescimento $\approx 1100 \text{ ms}^{-1}$), tão rápidos que o tempo necessário pode ser negligenciado e a difusão durante a transformação se torna inconsistente. Em vez do tempo, a fração transformada é dependente somente do número de sítios de nucleação acionados, com os sítios menos potenciais contribuindo para maiores resfriamentos [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

Equação 3 - $1 - V_{\alpha'} = \exp\{\beta(M_s - T_q)\}, \text{ onde } \beta \approx -0,011$

A Equação 3 evidencia que quando T_q é a temperatura ambiente, ainda há austenita não transformada. Esta é referida como austenita retida. Portanto, claramente não há temperatura de fim da transformação martensítica (M_f), porém por conveniência, esta é definida como a temperatura na qual 95% da transformação martensítica é completada. O motivo pelo qual não há a transformação completa está ligado à variação de volume da transformação (expansão > que 5%), que induz altas tensões na rede [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; DURAND-CHARRE, 2004].

Para se obter martensita a taxa de resfriamento do campo austenítico deve ser suficientemente rápida para evitar que todas as transformações no estado sólido como ferrita e perlita ocorram. Essa taxa de resfriamento pode ser muito elevada para aços carbono, mas também, bem lentas para um aço de alta liga contendo grandes concentrações de solutos estabilizadores da austenita [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

A adição de elementos de liga influencia as propriedades dos aços temperados de três formas: alterando as temperaturas M_s e M_f , aumentando a dureza da martensita e alterando a temperabilidade [SILVA; MEI, 2010].

2.2.4.1 Temperaturas M_i e M_f

Elementos de liga intersticiais, como carbono e nitrogênio, reduzem fortemente M_s e M_f , como indicado na Figura 7. Pode-se observar que para 1%p. de C, M_f é diminuída em mais de 300 °C. Portanto, na prática, não é então possível se obter uma transformação completa à temperatura ambiente para aços contendo mais que 0,7 %p. de C. Exceto para o alumínio e cobalto, todos os elementos substitucionais diminuem M_s até um determinado alcance. O efeito relativo de M_s em função da composição química da liga tem sido estudado desde 1940 por inúmeras relações empíricas [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; DURAND-CHARRE, 2004]. Como exemplo, tem-se a Equação 4 (concentrações em %p.), porém esta somente se aplica a uma limitada classe de aços [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

Figura 7 – Efeito da %p. de C nas temperaturas de início M_s e fim M_f da transformação martensítica

Fonte: Bhadeshia; Honeycombe, 2006.

$$\text{Equação 4 - } M_s(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423(\%C) - 30,4(\%Mn) - 17,7(\%Ni) - 12,1(\%Cr) - 7,5(\%Mo)$$

Devido à grande diminuição da temperatura M_s para aços contendo um elevado teor de carbono, como os aços rolamentos ($\approx 1\%$ p. C), normalmente não se realiza a completa dissolução dos carbonetos presentes durante o processo de austenitização. Ou seja, se utiliza menores temperaturas de austenitização para que não ocorra a completa dissolução dos carbonetos na austenita, tolerando-se a presença destes. Porém, quando se utiliza altas temperaturas de austenitização, para dissolução parcial dos carbonetos, faz-se um patamar de tratamento a uma temperatura mais baixa. Dessa forma obtém-se carbonetos mais finos e reduz-se a quantidade de carbono presente na austenita a um ponto no qual é possível transformar completamente em martensita por meio de resfriamento até a temperatura ambiente. O patamar do segundo tratamento é, portanto, chamado de tratamento de desestabilização da austenita [DURAND-CHARRE, 2004].

A presença destes carbonetos é indicada no diagrama CCT (*Continuous-Cooling-Transformation*) por A+c para o aço AISI 52100 na Figura 8, em que as linhas pontilhadas representam o ponto em que 50 % da austenita foi transformada. Os números próximos aos contornos dos campos das transformações representam a porcentagem de austenita transformada imediatamente no campo precedente. A dureza final é dada em função da taxa de resfriamento na parte inferior do diagrama, expressa em Rockwell C (HRC) ou Vickers (HV) [DURAND-CHARRE, 2004].

A microestrutura como temperada para este aço (após austenitização a 850 °C) consiste então, em uma dispersão de carbonetos grosseiros em uma matriz martensítica, como ilustrado na Figura 9 [DURAND-CHARRE, 2004].

Figura 8 – Diagrama CCT para o aço AISI 52100 austenitizado por 30 min a 850 °C. Os símbolos no diagrama representam: A = austenita, F = ferrita, C = cementita associada a ferrita, c = cementita secundária, M = martensita, F+C = representa perlita ou bainita.

Fonte: Durand-Charre, 2004.

Figura 9 – Microestrutura do aço AISI 52100 temperado, após austenitização à 850 °C

Fonte: Adaptado de Durand-Charre, 2004.

De acordo com Bain (1945), a presença destes carbonetos afeta as propriedades finais da liga, já que restringe o crescimento dos grãos austeníticos durante o processo de austenitização, assim como durante o processo de têmpera, restringindo o crescimento das lamelas da martensita, fazendo com que estas permaneçam relativamente finas. Dessa forma, a dureza é geralmente bem elevada, com os carbonetos contribuindo significativamente para sua resistência à abrasão [DURAND-CHARRE, 2004].

2.2.4.2 Dureza da Martensita

A dureza da martensita é efetivamente definida pelo teor de carbono presente no aço, aumentando linearmente com sua quantidade – até um valor máximo, já que a partir de um determinado nível de carbono, a transformação não é mais completa, e a fração volumétrica de austenita retida aumenta [DURAND-CHARRE, 2004]. Porém, apesar do efeito ser bem menor que para o carbono, outros elementos de liga, também podem aumentar a dureza desta fase, respeitando-se as seguintes condições: o teor de carbono deve ser baixo e a têmpera deve ser realizada de forma a se obter a dureza máxima [SILVA; MEI, 2010]. Bain (1945) observou o efeito da adição de Cr e Mo na dureza martensítica em aços com 0,35 %p. de C (Figura 10).

Figura 10 – Efeito do Mo e Cr na dureza martensítica máxima em aços com 0,35%p. de C

Fonte: Bain, 1945.

2.2.4.3 Temperabilidade

Como introduzido no item 2.2.2, a temperabilidade dos aços dentre outros fatores, é afetada principalmente pelo tamanho de grão austenítico e pela presença de elementos de liga, por retardar a formação dos compostos difusionais (ferrita e perlita). Dentre os elementos que mais afetam a temperabilidade em aços carbono estão o Mn, o Cr e o Mo, adições estas que são economicamente viáveis [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

O aumento na temperabilidade dos aços na presença de diferentes elementos de liga, pode ser observado na Figura 11 [SILVA; MEI, 2010], assim como na Equação 5, desenvolvida por Moser e Legat (1969), que mostra o efeito comparativo dos elementos de liga sobre o diâmetro crítico (distância da superfície da peça a ser temperada, na qual há a transição de uma estrutura martensítica para uma estrutura ferrítica/perlítica de menor dureza [SILVA; MEI, 2010]), onde $D_{C(base)}$ é o diâmetro crítico para a liga ferro-carbono.

Figura 11 – Efeito dos elementos de liga na temperabilidade dos aços

Fonte: Silva; Mei, 2010.

$$\text{Equação 5 - } D_c = D_{c(base)} \times 2,21(\%p.Mn) \times 1,40(\%p.Si) \times 2,13(\%p.Cr) \times 3,275(\%p.Mo) \times 1,47(\%p.Ni)$$

O teor de carbono também possui grande influência na temperabilidade, como apresentado na Figura 12 para um aço 0,5 Cr – 0,5 Ni – 0,25 Mo [SILVA; MEI, 2010]. Porém, seu uso em altas quantidades é limitado, já que acarreta a perda de tenacidade, e dificuldades

durante sua fabricação, pelo aumento da probabilidade de distorção e trincas durante o tratamento térmico e soldagem [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

Figura 12 – Efeito do teor de C na temperabilidade de um aço 0,5 Cr- 0,5 Ni – 0,25 Mo

Fonte: Silva; Mei, 2010.

A temperabilidade do aço AISI 52100 é um dos limitantes para sua utilização. Para melhorar a temperabilidade é necessário que parte dos carbonetos presentes seja dissolvida durante a austenitização. Para temperatura e tempo de austenitização fixos, a taxa de dissolução dos carbonetos aumenta com o aumento da sua relação superfície/volume [STICKELS, 1974].

Os carbonetos não dissolvidos na austenita, além de reduzirem a quantidade de carbono e de cromo em solução, são pontos de nucleação heterogênea, reduzindo a temperabilidade, sobretudo com relação à perlita [JATCZAK, 1973]. Estes também afetam a temperabilidade do aço através do efeito que exercem no tamanho de grão austenítico. Quanto maior o número de carbonetos não dissolvidos, menor o tamanho de grão, diminuindo a temperabilidade. Este efeito é mais significativo nos aços onde a reação perlítica é que controla a temperabilidade [NOGUEIRA, 1986].

A temperabilidade dos aços também é afetada por microsegregação, já que está afeta as transformações isotérmicas. Todos os produtos de transformação isotérmica formados acima de 510 °C fazem-no primeiramente nas regiões com as maiores quantidades de carbonetos não dissolvidos que, como mostrado por Nogueira (1986), ocorre nas regiões interdendríticas.

2.2.4.4 Tensões geradas na transformação martensítica

Durante o processo de têmpera pode ocorrer o desenvolvimento de tensões internas que levam a distorções, deformações plásticas, rupturas e tensões residuais na peça. Essas tensões internas se desenvolvem a partir de duas fontes durante a têmpera: pela diferença de taxa de resfriamento, gerando tensões internas associadas à contração do aço durante o resfriamento, e pela transformação da austenita em outras fases, como por exemplo a martensita – que possui uma variação de volume de até 5% [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; SILVA; MEI, 2010]. Por exemplo, para um aço com 1 %p. de C, há um aumento de 4% no volume quando a austenita se transforma em martensita, enquanto que a transformação em perlita gera um aumento de volume de 2,4 % [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

A geração de tensões internas e microtrincas durante o processo de têmpera possuem maior probabilidade de ocorrência quanto maior o teor de C, pois há a tendência de ocorrer uma transformação instantânea da austenita em martensita, além do efeito sob a temperatura M_s (apresentado no item 2.2.4.1), que diminui à medida que se aumenta o teor de C e da maior variação de volume durante a transformação. Ou seja, em aços com elevado teor de C, as tensões geradas na têmpera são maiores pela maior variação de volume e são menos prováveis de serem aliviadas, pela menor temperatura M_s , fazendo com que estas alcancem a tensão de fratura do aço. Elementos de liga também diminuem M_s , mas aumentam substancialmente a temperabilidade, permitindo têmperas menos drásticas o que diminui a probabilidade de ocorrência de distorções e fraturas no aço [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

Dentre as precauções existentes para prevenir esse tipo de fratura estão a realização da têmpera em menores taxas de resfriamento, modificando o meio da têmpera, como a utilização de óleo em vez de água. Assim como diminuir concentradores de tensão, como entalhes, ranhuras e mudanças bruscas na secção da peça, que aumentam a probabilidade de nucleação das trincas de têmpera [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006]. Outra forma de se aliviar estas altas tensões internas em aços contendo um elevado teor de carbono, é a realização de tratamentos a temperaturas de aproximadamente 200 °C [DURAND-CHARRE, 2004].

2.2.4.5 Influência dos elementos de liga no revenimento

A martensita em aços pode ser muito resistente, porém em sua condição recém-formada é bastante frágil, fazendo-se necessário a modificação de suas propriedades mecânicas por tratamento térmico na faixa de 150-700 °C. Esse processo é chamado de revenimento, em que

a microestrutura se aproxima do equilíbrio sob ativação térmica [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006]. Ou seja, a martensita é uma fase metaestável que tende a reverter para a fase estável por difusão do carbono, um processo termicamente ativado cuja extensão depende da temperatura e do tempo [SILVA; MEI, 2010]. Em aços carbono, as fases são as mesmas encontradas na perlita, mas sua distribuição é diferente, já que os carbonetos são formados por uma reação contínua de precipitação. A matriz ferrítica é contínua e altamente dúctil, enquanto as partículas de cementita são muito finas, mas não o suficiente para induzir endurecimento significativo [DURAND-CHARRE, 2004].

A tendência geral da martensita durante o revenimento inicia-se com a rejeição do excesso de carbono, segregando-se em vários tipos de defeitos. Os átomos de carbono tendem então, a se agruparem, e eventualmente, formar *clusters*. No estágio seguinte de rearranjo, a população de átomos isolados de carbono diminui e a de *clusters* aumenta, formando embriões para a precipitação de carbonetos [DURAND-CHARRE, 2004].

O processo de revenimento pode ser dividido em quatro diferentes estágios que se sobrepõem. Em aços carbono o primeiro estágio ocorre até 250 °C, consistindo na precipitação de carbonetos ϵ , assim como na perda parcial da tetragonalidade da martensita. O segundo ocorre entre 200 e 300 °C, consistindo na decomposição da austenita retida. O terceiro ocorre entre 200 e 350 °C, consistindo na substituição do carboneto ϵ pela cementita e perda completa da tetragonalidade da martensita. E, o quarto estágio, que ocorre acima de 350 °C, consiste no engrossamento e esferoidização da cementita e na recristalização da ferrita. Portanto, o fim do revenimento resulta em uma dispersão de carbonetos grosseiros em uma matriz ferrítica que tem pouca semelhança com a martensita original [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006]. A Figura 13 ilustra a influência de cada um dos estágios na dureza de aços carbono, aquecidos entre 100 e 700 °C por uma hora [SPEICH, 1969].

Figura 13 – Dureza e transformações do revenimento em aços carbono, aquecidos por uma hora entre 100 e 700 °C

Fonte: Adaptado de Speich, 1969.

2.2.4.5.1 Estágio I – Revenimento

A martensita formada em aços de médio-alto carbono (0,3-1,5%p. C) não é estável a temperatura ambiente [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006], já que os átomos de carbono podem difundir na rede tetragonal da martensita nesta temperatura [DURAND-CHARRE, 2004]. Essa instabilidade aumenta entre a temperatura ambiente e 250 °C, ocorrendo a precipitação de vários tipos de carbonetos metaestáveis [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006]. Estes incluem o carboneto de Hägg monoclínico (ξ), Fe_5C_2 , e o carboneto hexagonal ϵ , $Fe_{2-3}C$. Esses carbonetos crescem em planos cristalinos particulares. A tetragonalidade da martensita empobrecida em carbono, assim como sua dureza, diminuem. O processo cessa quando o teor residual de carbono alcança um valor particular, para o qual a fase pode ser chamada de α'' [DURAND-CHARRE, 2004].

Embora o processo acima descrito ser tipicamente uma reação de precipitação contínua, com a formação prévia de *clusters*, seguida pelas partículas coerentes metaestáveis, no caso da martensita, esta é acompanhada por um amolecimento em vez de endurecimento, devido à influência dominante da relaxação da distorção da rede cristalina. Além disso, uma consequência indireta é a relaxação das tensões na vizinhança da austenita retida, que pode sofrer transformação de acordo com a composição e temperatura, formando martensita ou

bainita. Para temperaturas abaixo de 250 °C, este estágio gera uma boa combinação de propriedades mecânicas, devido à distribuição uniforme de martensita amolecida e bainita [DURAND-CHARRE, 2004].

2.2.4.5.1.1 Influência dos elementos de liga no Estágio I do revenimento

No primeiro estágio do revenimento, aços com adição de elementos de liga também possuem a cementita ou os carbonetos de Hägg como primeiros carbonetos a se precipitarem, mesmo onde outros carbonetos são termodinamicamente mais estáveis.

As composições destes carbonetos são próximas às daquelas da matriz, com a mesma proporção de elementos metálicos. Isso é observado para partículas com tamanho entre 50 e 150 nm e sugere que sua formação ocorre sob condição de para-equilíbrio, devido ao efeito retardador das adições de liga [DURAND-CHARRE, 2004].

O sistema subsequentemente evolui lentamente com o tempo, tendendo, portanto, ao verdadeiro equilíbrio. Os carbonetos em equilíbrio nucleiam independentemente nas discordâncias, e crescem à custa de fases metaestáveis. Com relação a isso, Co possui um efeito indireto benéfico, já que retarda a recuperação das discordâncias, preservando os sítios potenciais de nucleação dos carbonetos [DURAND-CHARRE, 2004].

Já o silício estabiliza o carboneto ϵ até temperaturas de 400 °C em aços contendo 1 a 2 %p. de Si, e até mesmo em maiores temperaturas se a concentração deste aumentar. Evidências sugerem que tanto a nucleação quanto o crescimento dos carbonetos são retardadas pela presença de Si, que entra na estrutura do carboneto ϵ [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

2.2.4.5.2 Estágio II – Revenimento

O segundo estágio, consiste na decomposição da austenita retida em ferrita bainítica e cementita. Porém, há uma grande dificuldade em se observar diretamente a austenita retida na microestrutura, principalmente em baixas concentrações [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

2.2.4.5.2.1 Influência dos elementos de liga no estágio II do revenimento

A presença de elementos de liga influencia grandemente a proporção de austenita retida após a têmpera. Esta austenita pode ser revelada como uma fina rede entre as lamelas da

martensita. Durante o segundo estágio, a austenita se decompõe para formar um fino filme de cementita que, no caso de altas concentrações de austenita retida, podem ser relativamente contínuos ao longo dos contornos lamelares. É provável que que essa cementita interlamelar seja responsável pela fragilização da martensita revenida (FMR), que frequentemente encontra um mínimo de tenacidade entre 300 – 350 °C, por levar à maior facilidade de nucleação de trincas, que então se propagam através das lamelas da martensita revenida [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

2.2.4.5.3 Estágio III – Revenimento

Durante o terceiro estágio de revenimento, ocorre a substituição dos carbonetos ϵ pela cementita ($\text{Fe}_{2-3}\text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$). A nucleação da cementita pode ocorrer em três principais locais: nas interfaces dos carbonetos ϵ com a matriz, e a medida que as partículas de Fe_3C crescem, as partículas de carbonetos ϵ gradualmente desaparecem, formando uma microestrutura com morfologia *Widmanstätten*; nos contornos das maclas de martensita com elevado teor de carbono, formando colônias, que podem ser facilmente diferenciadas da distribuição *Widmanstätten*, devido a diferença de orientação; e, nas regiões de contorno de grão, nos contornos interlamelares entre a martensita e a austenita original, formando filmes finos que gradualmente esferoidizam. Entretanto, estes filmes podem ser modificados pela adição de elementos de liga [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

A tetragonalidade da martensita se modifica cada vez mais a medida que se aumenta a temperatura. Quando esta perde sua tetragonalidade devido ao seu empobrecimento de carbono, pela formação dos carbonetos, se transforma em uma estrutura essencialmente ferrítica [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

2.2.4.5.3.1 Influência dos elementos de liga no estágio III do revenimento

A presença de silício além de retardar a nucleação e o crescimento no carboneto ϵ , também retarda a transformação deste em cementita [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

Aços contendo, por exemplo, Cr, Mo, W, V, Ti e Si possuem uma rede tetragonal da martensita até temperaturas de 450 – 500 °C, enquanto em aços carbono a tetragonalidade da martensita desaparece em 300 °C. Ou seja, esses elementos de liga aumentam a estabilidade da

solução sólida supersaturada dos carbonetos de ferro. Porém, a presença de Mn e Ni a diminuem [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; SILVA; MEI, 2010].

2.2.4.5.4 Estágio IV – Revenimento

O quarto estágio do revenimento consiste no processo de engrossamento das partículas de cementita e na perda de sua morfologia cristalográfica, tornando-se esferoidizadas. O engrossamento inicia-se entre 300 e 400 °C, enquanto a esferoidização ocorre cada vez mais intensamente até 700 °C. No limite da maior temperatura (~700 °C) os contornos das lamelas da martensita são substituídos por contornos equiaxiais de ferrita pelo processo de recristalização. O resultado final é uma organização de grãos ferríticos equiaxiais com partículas de Fe₃C grossas e esferoidizadas, parcialmente, mas não exclusivamente, presente nos contornos de grão [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

2.2.4.5.4.1 Influência dos elementos de liga no estágio IV do revenimento

A presença de elementos de liga pode restringir o processo básico de engrossamento das partículas de cementita formadas durante o quarto estágio, entre 400 e 700 °C. Vários elementos de liga, como Si, Cr, Mo e W, fazem com que a cementita seja retida em uma fina estrutura *Widmanstätten* em maiores temperaturas, seja entrando na estrutura da cementita ou segregando-se nas interfaces carboneto-ferrita. Em qualquer uma das duas formas, o efeito é atrasar significativamente o processo de amolecimento durante o revenimento [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

Além de retardar o engrossamento das partículas de cementita até temperaturas de 500 – 550 °C [SILVA; MEI, 2010], na medida em que estas permanecem finas, retardam a reorganização das discordâncias originárias da martensita, resultando no refino mais lento das subestruturas de discordâncias. Desta forma, controlam a taxa de crescimento da ferrita, por também estarem presentes nos contornos de grãos ferríticos [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

O efeito dessas finas partículas de cementita (aproximadamente micrométricas) na dureza do aço é de aumentar sua ductilidade, pois elas ainda são muito grossas para compensar a perda de dureza devido à remoção dos átomos de carbono da martensita. Em aços ligados, carbonetos mais finos e estáveis podem se formar durante o revenimento, promovendo endurecimento da

liga por precipitação secundária, em temperaturas acima de aproximadamente 550 °C, levando a uma boa combinação de resistência e tenacidade [DURAND-CHARRE, 2004].

2.2.4.5.5 Endurecimento Secundário

Como pode ser observado na Figura 14, uma grande quantidade de carbonetos de elementos de liga presentes no aço é termodinamicamente mais estável que a cementita (Fe_3C), que é o composto menos estável situado à direita do diagrama. Seria, portanto, esperado que aços contendo fortes formadores de carbonetos, em concentração suficiente, que seus carbonetos se formassem preferencialmente à cementita. Todavia, durante o revenimento destes aços, estes carbonetos não se formam até temperaturas entre 500 e 600 °C, devido à dificuldade de difusão dos elementos de liga metálicos (substitucionais) em temperaturas baixas. Consequentemente, maiores temperaturas são necessárias para que ocorra a nucleação e crescimento destes carbonetos [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; DURAND-CHARRE, 2004; SILVA; MEI, 2010].

Figura 14 – Estabilidade dos carbonetos em função de sua entalpia de formação

Fonte: Adaptado de Schick, 1966.

A precipitação de carbonetos durante o revenimento entre 500 e 600 °C é acompanhada por um aumento significativo na resistência e dureza do aço. Este fenômeno é conhecido como endurecimento secundário, que ocorre principalmente em aços contendo Mo, V, W, Ti, e Cr em altas concentrações [BAIN, 1945; BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; SILVA; MEI,

2010], formando, por exemplo, M_7C_3 , $M_{23}C_6$, Mo_2C , TiC , V_4C_3 , $(MoCr)_2C$ e W_2C [DURAND-CHARRE, 2004].

Os carbonetos “secundários” formados durante o revenimento são finos, abundantes e uniformemente distribuídos, e são geralmente coerentes com a matriz, com relações de orientação bem estabelecidas. Carbonetos com estrutura cristalina complexa e baixa energia de formação, como M_7C_3 , M_6C e $M_{23}C_6$, geralmente tendem a formar distribuições mais grosseiras. A Figura 15 mostra a presença de uma fina distribuição de carboneto de cromo esferoidizado em uma matriz ferrítica para o aço AISI 52100, onde as setas indicam carbonetos secundários mais grosseiros nos contornos de grão, que já estavam presentes na austenita antes da têmpera. A dureza original da martensita (800-900 HV) diminui para 200 HV e sua ductilidade se tornou excelente [DURAND-CHARRE, 2004]. Como mostrado por Savaskan e Veinot (1987) o carboneto encontrado homogeneamente distribuído após revenimento é o $(Fe,Cr)_3C$. A microestrutura observada por eles está apresentada na Figura 16.

Figura 15 – Aço AISI 52100 temperado e revenido, mostrando a uma fina distribuição de carbonetos de cromo esferoidizados em uma matriz ferrítica

Fonte: Durand-Charre, 2004.

Figura 16 - Carbonetos $(Fe, Cr)_3C$ homogeneamente distribuídos no aço AISI 52100 após revenimento

Fonte: Savaskan; Veinot, 1987.

A dispersão de carbonetos de elementos de liga que ocorre durante o revenimento pode ser muito complexa, porém sua formação ocorre geralmente de três maneiras: nucleação *in-situ* nas partículas de cementita pré-existentes, ou seja, na interface entre as partículas de cementita e a ferrita. A medida que crescem, o carbono é proveniente da cementita adjacente que gradualmente desaparece; por nucleação separada dentro da matriz ferrítica, normalmente nas discordâncias inerentes da estrutura martensítica; e, nos contornos e subcontornos de grãos, incluindo os contornos prévios austeníticos, os contornos lamelares originais da martensita (agora ferrita) e nos novos contornos ferríticos formado pelo coalescimento nos subcontornos, ou por recristalização. Sendo este último caso o mais frequente, já que estes sítios além de possuírem uma energia favorável, também fornece um caminho relativamente mais rápido para a difusão do soluto [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

O processo de endurecimento secundário é uma típica reação de envelhecimento, em que uma dispersão relativa de cementita coalescida é substituída por uma dispersão nova e mais fina de carbonetos metálicos. Em que a resistência do aço chega a um máximo, e à medida que a dispersão de carbonetos lentamente coalesce e perde sua coerência com a matriz, a resistência é diminuída. Este processo é dependente tanto do tempo quanto da temperatura [BAIN, 1945; BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; SILVA; MEI, 2010]. Entretanto, a resistência ao engrossamento, ou estabilidade a elevada temperatura, varia de uma fase para outra. Então, a temperatura máxima para se obter uma resistência ao engrossamento satisfatória diminui na seguinte ordem: V_4C_3 (600/625 °C), $(Mo,Cr)_2C$ (575 °C), M_7C_3 (500 °C). Fornecendo estas condições os carbonetos permanecem finos e coerentes, o amolecimento causado pela perda de

carbono da martensita é então compensado pelo endurecimento por precipitação secundária [DURAND-CHARRE, 2004].

Elementos não formadores de carbonetos como Ni, Co e Si não fornecem endurecimento secundário [BAIN, 1945; BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; SILVA; MEI, 2010], porém, aumentam a dureza por solução sólida, como apresentado por Bain (1945) para o Si na Figura 17. Além do endurecimento por solução sólida, o Si ao retardar o coalescimento da cementita, leva a um platô na curva de Revenimento vs. Dureza na faixa de 300 a 500 °C [MARCOMINI, 2012; SILVA; MEI, 2010].

Figura 17 – Influência do silício e do aumento da temperatura de revenimento na dureza de aços com 0,50 – 0,55 %p. C, revenidos por uma hora

Fonte: Bain, 1945.

2.2.5 Influência dos elementos de liga na formação da bainita

Tomando-se como base o diagrama TTT para um aço eutetóide (Figura 18), tem-se a reação perlítica ocorrendo essencialmente em altas temperaturas, entre 550 e 720 °C e a reação martensítica em baixas temperaturas, revelando uma faixa de temperaturas, 250 a 550 °C, em que nenhuma dessas fases se formam. Essa é a região em que finos agregados de agulhas de ferrita (ou lamelas) e partículas de cementita são formadas. O termo genérico para esta estrutura intermediária é bainita, identificada primeiro por Edgar Bain. Bainita também se forma durante

tratamentos atérmicos com taxas de resfriamento rápidas o suficiente para não haver formação de perlita, mas não o suficiente para formar martensita. Portanto, a formação da bainita é um processo misto que envolve difusão e forças de cisalhamento [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; SILVA; MEI, 2010].

Figura 18 – Representação esquemática da curva TTT de um aço eutetóide ($C \approx 0,8 \%$)

Fonte: Silva; Mei, 2010.

A bainita pode ser classificada como superior ou inferior, dependendo da temperatura de formação. A bainita superior se forma em uma faixa de temperatura imediatamente inferior à da perlita, e a inferior tem sua faixa de formação estendida até a martensita. A característica comum das diferentes estruturas bainíticas é que todas elas possuem uma ferrita rica em discordâncias, que frequentemente possuem uma morfologia mais ou menos acicular [DURAND-CHARRE, 2004].

A transformação bainítica ocorre sem a redistribuição dos elementos solutos substitucionais, as condições de equilíbrio na interface correspondem aos modos para-equilíbrio (PE) ou a um equilíbrio local não particionado (NPLE) [DURAND-CHARRE, 2004]. Já do ponto de vista cinético, a transformação não se dá tão rapidamente quanto a transformação martensítica. A taxa tanto da nucleação quanto do crescimento da bainita é controlada pela difusão do carbono [QUIDORT; BRÉCHET, 2002], que não é negligenciável como na transformação martensítica, já que a temperatura de transformação bainítica é maior que a da martensita. Dependendo da temperatura, a difusão do carbono pode ocorrer até uma

determinada extensão após a transformação, levando a formação de carbonetos dentro ou entre as lamelas tanto na bainita superior quanto na inferior [DURAND-CHARRE, 2004].

Bainita superior compreende um pacote de lamelas ou feixes, enquanto a bainita inferior forma agulhas individuais. A ferrita na estrutura bainítica possui maior dureza que a ferrita normal devido a sua maior quantidade de discordâncias, com uma faixa de densidade de 10^{15} a 10^{14} m^{-2} à medida que se aumenta a temperatura entre 400 e 700 °C [DURAND-CHARRE, 2004].

A adição de elementos de liga nos aços, diminui a temperatura de início da reação bainítica (B_s), porém é o carbono que possui o maior efeito em retardar essa reação. Isso porque o carbono possui uma maior solubilidade na austenita que na ferrita, além de ser um potente estabilizador gama, levando, portanto, à um retardamento da cinética de reação. Este efeito pode ser observado na seguinte relação empírica (concentrações em %p.) [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006]:

$$\text{Equação 6 - } B_s(^{\circ}\text{C}) = 830 - 270(\% \text{ C}) - 90(\% \text{ Mn}) - 37(\% \text{ Ni}) - 70(\% \text{ Cr}) - 83(\% \text{ Mo})$$

Além de diminuir a temperatura de formação da bainita, a presença de elementos de liga - como visto nos itens anteriores - também atrasa a formação da ferrita e da perlita. Por conseguinte, as “baías” de ferrita + perlita e da bainita são mais separadas nas curvas TTT (Figura 19). Entretanto, ainda é difícil de se obter uma microestrutura completamente bainítica, devido à proximidade com a reação martensítica. Uma das formas de se obter aços completamente bainíticos, mesmo em resfriamento contínuo, é se adicionar 0,002 %p. de boro em um aço contendo 0,5 %p. de Mo, em que, enquanto o Mo facilita a transformação bainítica, o B retarda significativamente a reação ferrítica, provavelmente pela segregação preferencial nos contornos austeníticos [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

Figura 19 – Efeito dos elementos de liga na reação bainítica nas curvas TTT para aços baixa liga

Fonte: Bhadeshia; Honeycombe, 2006.

2.2.5.1 Bainita Superior

A bainita superior é constituída por finas agulhas de ferrita ($0,2 \mu\text{m}$ de espessura por $10 \mu\text{m}$ de comprimento), que crescem em blocos chamados feixes. Sendo que dentro de cada feixe as agulhas se dão paralelas umas às outras e com mesma orientação cristalográfica. As agulhas dentro dos feixes são chamadas de subunidades da bainita, que são, geralmente, separadas por contornos de baixo ângulo ou por partículas de cementita [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

A formação da bainita superior se dá em dois estágios (Figura 20): iniciando-se com a nucleação das agulhas de ferrita nos contornos de grãos austeníticos, em que o carbono é rejeitado para a austenita que a envolve, propiciando em um segundo momento, a precipitação de cementita entre as agulhas de ferrita [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006]. Portanto, não há a precipitação dentro das agulhas de ferrita, sendo esta uma das principais características da bainita superior. Ou seja, a ferrita e a cementita crescem de maneira simultânea [DURAND-CHARRE, 2004].

Figura 20 – Representação esquemática da formação da bainita superior e inferior

Fonte: Bhadeshia; Honeycombe, 2006.

A quantidade de cementita que irá precipitar depende da concentração de carbono da liga. Altas concentrações de carbono levam a formação de um filme contínuo de cementita entre as agulhas de ferrita, enquanto baixas concentrações formam pequenas partículas individuais de cementita [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; DURAND-CHARRE, 2004; SILVA; MEI, 2010].

Em aços com elevado teor de carbono, o filme contínuo de carboneto que se forma nos contornos das agulhas, em vez da formação de partículas individuais, tende a mascarar a relação de orientação entre as lamelas de ferrita adjacentes, fazendo com que a estrutura se assemelhe muito à perlita. Porém, contrariamente às colônias de perlita, quando as agulhas de bainita estão crescendo, estas nunca atravessam o contorno de grão austenítico, revelando uma grande dependência com a orientação do grão [DURAND-CHARRE, 2004].

Outra característica essencial da bainita, para diferenciação da perlita em casos de alto teor de carbono na liga, é a alta densidade de discordâncias presente na ferrita da bainita, levando a uma dureza moderada entre 300 e 550 HV (a microdureza típica da ferrita é de 70-190 HV, da austenita é de 190-350 HV e da martensita está entre 700-950 HV) [DURAND-CHARRE, 2004].

A Figura 21 mostra a bainita superior para o aço AISI 52100 austenitizado a 1050 °C e então mantido a 355 °C por uma hora, seguido de têmpera ao óleo (60 °C). Em que os carbonetos formam lamelas mais ou menos contínuas nos contornos da ferrita [SCHISSLER; VETTERS, 1999].

Figura 21 – Microscopia eletrônica de transmissão do aço AISI 52100 austenitizado a 1050 °C e então mantido a 355 °C por uma hora, seguido de têmpera ao óleo (60 °C)

Fonte: Schissler; Vettters, 1999.

Outro tipo de microestrutura pode ser observado quando há grandes quantidades de austenita retida (Figura 22a). Esta é chamada de bainita granular, já que contém ilhas de austenita parcialmente transformadas em martensita. Quando a transformação da bainita é limitada, as regiões transformadas se dão como células que nuclearam preferencialmente nos contornos de grão, partículas precipitadas ou em inclusões de óxidos. Comparando-se estas células de bainita [DURAND-CHARRE, 2004] com a estrutura de colônias de perlita (Figura 22b) [HUTCHISON, 2001], observa-se que as células de bainita possuem uma morfologia muito mais emaranhada que as colônias de perlita.

Figura 22 – a) Microscopia eletrônica de transmissão do aço forjado Fe-0,9C-0,3Cr-0,1V. A ampliação mostra a nucleação da bainita no contorno de grão austenítico (linha preta) e em uma inclusão de óxido (seta); b) Micrografia óptica do aço Fe-0,55C-5,4Mn austenitizado por 20 minutos a 1200 °C e recozido por 16 dias a 625 °C. Sendo as colônias de perlita as regiões escuras e, as mais claras, martensita formada durante o estágio final de resfriamento até a temperatura ambiente

Fonte: a) Durand-Charre, 2004 e b) Hutchison, 2001.

Assim como um elevado teor de carbono influencia a transformação bainítica, alterando sua estrutura, um elevado teor de silício também afetará essa transformação. A presença de silício inibe a formação de carbonetos nos contornos das lamelas de ferrita, assim como na austenita. Portanto, a formação da bainita é retardada. Ou seja, a presença de altas quantidades de Si causará uma supersaturação de carbono, que previne que a austenita se transforme tanto em ferrita quanto em martensita. Aços contendo teor de silício maior que 1,5 % formam um constituinte livre de carbono e uma grande proporção de austenita retida. Se a bainita é considerada em ser uma forma particular de decomposição eutetóide, com a formação de ferrita e carbonetos, então o constituinte livre de carbonetos formado em aços com alto teor de silício deve ser considerado como ferrita *Widmanstätten*. No exemplo apresentado na Figura 23 para o aço Fe-0,5C-1,5Mn-1,5Si tratado isotermicamente a 450 °C após austenitização, a estrutura assemelha-se à bainita superior, porém não contém cementita. Portanto, pode ser descrita como uma estrutura de *Widmanstätten* compacta, refletindo o fato de que a transformação consome todos os grãos de austenita. [DURAND-CHARRE, 2004].

Figura 23 – Aço Fe-0,5C-1,5Mn-1,5Si tratado isotermicamente a 450 °C após austenitização (MEV)

Fonte: Durand-Charre, 2004.

2.2.5.2 Bainita inferior

Existem muitas características que distinguem a bainita inferior de outros constituintes, como citado por Bhadeshia (1992) e Ohmori (1991). Por exemplo, contrariamente à martensita, esta não contém maclas e, principalmente, o carbono na austenita de origem não é integralmente transferido para a ferrita bainítica. Experimentalmente este fato é confirmado pela presença de austenita retida rica em carbono. Bainita inferior se forma em temperaturas de

aproximadamente 350 °C, em que a difusão de carbono é limitada. Fazendo com que o papel do cisalhamento durante a transformação permaneça de alta relevância [DURAND-CHARRE, 2004].

Porém, a bainita inferior possui microestrutura e características cristalográficas muito semelhantes às da bainita superior. A maior diferença se encontra na precipitação de partículas de cementita, que também precipitam dentro das agulhas de ferrita, como ilustrado na Figura 20. Portanto, há dois tipos de precipitados de cementita: aqueles que crescem a partir da austenita supersaturada em carbono que está localizada entre as agulhas de ferrita bainítica, e outros que precipitam a partir da ferrita supersaturada [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006]. A precipitação de carbonetos dentro das agulhas de ferrita ocorre devido à menor difusão do carbono na temperatura de reação, quando comparada à formação da bainita superior. Ou seja, pela menor difusão do carbono, este não consegue segregar totalmente para a austenita adjacente, ocorrendo, portanto, a precipitação dentro da ferrita [SILVA; MEI, 2010]. Estes carbonetos precipitados dentro da ferrita possuem uma relação de orientação muito bem definida, formando uma rede paralela com um ângulo de 57° ao eixo das agulhas de ferrita. Esta relação de orientação pode ser observada tanto na Figura 24 [SCHISSLER; VETTERS, 1999] para o aço AISI 52100, quanto na Figura 25 [DURAND-CHARRE, 2004].

Figura 24 – Aço AISI 52100 austenitizado à 860 °C, seguido por tratamento isotérmico a 200 °C por 2h e resfriado ao ar (MET)

Fonte: Schissler; Vetters, 1999.

Quanto a morfologia, a bainita inferior ocorre como pacotes de lamelas adjacentes com a mesma orientação, que juntas formam placas. Os pacotes de lamelas são distintos e geralmente separados por austenita retida, assim como por agulhas de martensita. Um exemplo dessa

estrutura pode ser visualizado na Figura 25 para o aço de médio carbono Fe-0,5C-0,7Mn tratado isotermicamente a 325 °C após austenitização, em que a fase escura consiste em austenita não transformada e as partículas de carboneto estão alinhadas em um ângulo fixo de aproximadamente 60° em relação ao eixo das agulhas da bainita. A separação entre as lamelas individuais é visível somente pela mudança aparente de orientação das plaquetas ou bastonetes de partículas de carbonetos precipitadas dentro delas [DURAND-CHARRE, 2004].

Figura 25 – Aço Fe-0,5C-0,7Mn tratado isotermicamente a 325 °C após austenitização, apresentando bainita inferior (MEV)

Fonte: Durand-Charre, 2004.

Dependendo da temperatura de transformação e da composição química do aço, os carbonetos que precipitam dentro da ferrita não são necessariamente a cementita. Outros carbonetos de transição podem precipitar primeiro, por exemplo, em aços contendo um elevado teor de carbono com mais de 1 %p. de Si (que como visto no item 2.2.5.1, retarda a formação de carbonetos), forma-se preferencialmente o carboneto ϵ , com composição variando entre Fe_2C e Fe_3C [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; SILVA; MEI, 2010]. Em aços ligados, particularmente aqueles contendo cromo e/ou molibdênio, muitos outros carbonetos podem ocorrer [DURAND-CHARRE, 2004].

Os carbonetos na bainita inferior são extremamente finos (apenas alguns nanômetros de espessura e 500 nm de comprimento). Como eles precipitam dentro das agulhas de ferrita, uma menor quantidade de carbono é direcionada para a austenita residual. Isso significa que uma menor quantidade de partículas de cementita, e também de menores tamanhos, irão precipitar entre as agulhas de ferrita, quando se compara com a microestrutura da bainita superior. Uma importante consequência deste fato, é que a bainita inferior é normalmente mais tenaz, tendendo

a ser mais resistente, já que as partículas mais grosseiras de cementita presentes na bainita superior facilitam a nucleação de trincas [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

2.3 Influência dos tratamentos térmicos nas propriedades do aço AISI 52100

As principais propriedades que o aço AISI 52100 para aplicação em rolamentos devem apresentar é a resistência à fadiga, ao desgaste por abrasão ou escorregamento, à deformação plástica, tenacidade e estabilidade dimensional [RAMOS, 2010; SAVASKAN; VEINOT, 1987]. Além destas propriedades, em casos especiais de aplicação, os aços para rolamentos podem necessitar de outras como resistência à corrosão e resistência ao amolecimento em temperaturas elevadas.

O principal fator que influencia as propriedades em fadiga são seus carbonetos, que devem ser finos e homogêneamente distribuídos [NOGUEIRA, 1986]. Stickels (1974) mostra que para o aço AISI 52100 com carbonetos de 0,56 μm de diâmetro médio a vida sob ensaio de fadiga por contato é 2,5 vezes maior que com carbonetos de 1,40 μm de diâmetro médio, para mesma dureza.

Outro fator microestrutural que afeta a resistência à fadiga é a presença de austenita retida. Frankel, Bennett e Pennington (1960) e Stickels (1974) mostram que a resistência à fadiga diminui com a presença de austenita retida no aço AISI 52100. A austenita é transformada, durante o ensaio, em martensita não revenida. Essa transformação é, provavelmente, acompanhada pela formação de microtrincas, que reduzem, portanto, a resistência à fadiga. A quantidade de austenita retida que se transforma em martensita é uma função da tensão aplicada. Para uma dada tensão, a proporção de austenita que se transforma diminui com o aumento da quantidade de carbono [FRANKEL; BENNETT; PENNINGTON, 1960].

Já a resistência ao desgaste é melhorada com maiores porcentagens de carbonetos, porém, isto pode provocar uma diminuição da resistência à fadiga por contato [STICKELS, 1974]. Em casos extremos de escorregamento, as superfícies dos rolamentos podem atingir temperaturas suficientes para provocar sua retêmpera. Esta, gera heterogeneidades de dureza nos rolamentos, que acentua o desgaste do material nas regiões não retemperadas [SAVASKAN; VEINOT, 1987].

Para evitar deformação plástica, principalmente em regiões de cargas concentradas, os materiais usados para fabricação destes componentes devem ter valores de dureza superiores a 60 HRC [NOGUEIRA, 1986].

A influência da distribuição de carbonetos no aço AISI 52100 também foi estudada para a tenacidade à fratura (K_{IC}), em que carbonetos de diâmetros médios na faixa de 0,48 a 0,69 μm apresenta valores de K_{IC} maiores do que o mesmo com carbonetos na faixa de 0,76 a 0,99 μm ou abaixo de 0,48 μm para dureza da matriz igual. Porém, a tenacidade ao impacto observada obteve o menor resultado quanto menor o diâmetro médio dos carbonetos, pela maior quantidade de sítios presentes para a nucleação de trincas [RAMOS, 2010].

A estabilidade dimensional, ou seja, a resistência do material às alterações de suas dimensões quando submetido a tensões abaixo do limite elástico, depende da estabilidade das fases presentes e da relaxação das tensões residuais [NOGUEIRA, 1986]. Esta estabilidade é diminuída na presença de austenita retida, de acordo com Mikus et al. (1960).

O desenvolvimento de propriedades tribológicas e de corrosão do aço AISI 52100 é necessária em rolamentos e engrenagens utilizados em aplicações marinhas. Comumente, os principais métodos de proteção à corrosão marítima são o revestimento e a proteção catódica [RAMANATHAN, 1997].

Díaz et al. (2011), Díaz et al. (2014), Fenker, Balzer e Kappl (2014), Fernandes et al. (2015), Härnöken et al. (2011), Mutyala, Ghanbari e Doll (2017) e Sartwell et al. (1996) estudaram o efeito da deposição de diferentes revestimentos na resistência à corrosão do aço AISI 52100. Estudando as diferentes influências de microestrutura, defeitos, espessura e parâmetros de processo (método de deposição) dos revestimentos, além de tratamentos duplos de revestimentos. Já Xie, Alpas e Northwood (2005) estudaram os efeitos dos tratamentos térmicos de recozimento, têmpera e revenimento na resistência à corrosão-erosão do aço AISI 52100 em solução de 2g/l de NaCl, mostrando que as amostras revenidas possuem a menor cinética de corrosão.

A microestrutura normalmente utilizada para aplicação do aço AISI 52100, martensita revenida, sofre o fenômeno conhecido como Fragilização da Martensita Revenida (FMR), quando revenido em maiores temperaturas, limitando a utilização desse aço em temperaturas elevadas. A FMR consiste na diminuição da tenacidade à fratura e da energia absorvida no ensaio de impacto. Tokimatsu e Ferreira (1995) mostram que a temperatura de revenimento crítica é de 350 °C.

Marcomini e Goldenstein (2014), confirmam a influência em retardar a FMR no aço AISI 52100 com a adição de Si. Em que realizam diversos tratamentos de têmpera e revenimento comparando o aço comercial ao aço modificado com 1,74 %p. de Si, mostrando que o aço modificado não apresenta fragilização da martensita revenida, ao contrário do aço comercial. Além de retardar a FMR, ao se adicionar Si, também há um aumento na resistência ao

amolecimento durante o revenimento, pela precipitação do carboneto épsilon (ϵ), Fe_{2-3}C (hexagonal) [MARCOMINI; GOLDENSTEIN, 2014].

2.3.1 Tratamentos térmicos

O tratamento térmico usualmente aplicado na indústria para fornecer resistência à abrasão e resistência mecânica (tração e fadiga) à temperatura ambiente para a principal aplicação do aço AISI 52100, rolamentos, consiste na austenitização a 840 °C, seguido de têmpera em óleo aquecido e seu posterior revenimento em 180 °C por duas horas [BURRIER, 1987; NOGUEIRA, 1986; RAMOS, 2010].

Para têmpera do aço AISI 52100 as temperaturas de austenitização utilizadas não geram a dissolução total dos carbonetos. A quantidade de carbono e cromo em solução na austenita é controlada pela porcentagem de carbonetos dissolvidos nesta, que também controla, conseqüentemente, a resposta do material à têmpera, ao revenimento e suas propriedades mecânicas. O efeito da temperatura e do tempo de austenitização na dissolução dos carbonetos neste material está apresentada na Figura 26 [NOGUEIRA, 1986].

Figura 26 - Porcentagem de carbonetos dissolvidos em função da temperatura e do tempo de austenitização para o aço AISI 52100

Fonte: Nogueira, 1986.

Além da temperatura e do tempo de austenitização, a quantidade de carbonetos não dissolvidos é função do estado prévio do material - microestrutura prévia e estado de encruamento. O aço AISI 52100 com microestrutura perlítica ou de martensita revenida, sob aquecimento contínuo, apresenta temperatura de início de formação de austenita, inferior àquela obtida com microestrutura prévia esferoidizada. O mesmo material encruado, também tem

menor temperatura de austenitização em aquecimento contínuo, em relação ao estado sem encruamento [BESWICK, 1984].

Nogueira (1986) observou a correlação entre tempo de austenitização e microestrutura prévia do material nos tratamentos de recozimento e têmpera. Mostrando que em materiais sem prévia homogeneização (microsegregados) a distribuição dos carbonetos, o tamanho de grão e a morfologia dos produtos das transformações isotérmicas ficam mais heterogêneos à medida que o tempo de austenitização é aumentado; e, partindo-se de uma microestrutura previamente homogênea, para um mesmo ciclo de recozimento, obtém-se carbonetos com menores diâmetros médios e após têmpera com menores diâmetros máximos, ao diminuir o tempo de recozimento prévio.

Para obtenção de uma microestrutura martensítica homogênea com carbonetos finos, deve-se realizar o tratamento de têmpera em um material com microestrutura que contenha carbonetos finos homogeneamente distribuídos. Para se obter essa microestrutura prévia, é recomendado por Stickels (1974) tratamentos prévios para obtenção de perlita fina, bainita ou martensita revenida.

Sunada et al. (1979) estudando aços com 1,3 e 1,6 % de carbono obtiveram uma alta resistência a compressão e boa ductilidade devido à predominância na microestrutura de martensita escorregada em detrimento à martensita maclada. Para obtenção dessa microestrutura eles pré-trataram as amostras, conforme Figura 27, obtendo uma combinação de grãos austeníticos refinados associados a uma fina dispersão de carbonetos, ao posterior tratamento de austenitização à 750 °C, que evitou a formação de uma rede carbonetos grosseira.

Figura 27 – Pré-tratamento realizado por Sunada e colaboradores para aços contendo 1,3 e 1,6 %p.C

Fonte: Sunada et al., 1979.

Para obtenção de uma fina dispersão de carbonetos em uma estrutura microduplex (α + carbonetos) no aço AISI 52100, Sato et al. (1999) propõem uma rota de etapas complexas de combinação de trabalho termomecânico e tratamentos térmicos, conforme Figura 28. Seu objetivo foi o desenvolvimento de superplasticidade nestes aços. Porém, estas rotas dificultam a aplicação de tais processos em escala industrial. Dessa forma, foram realizados vários trabalhos com o objetivo de se eliminar a etapa de processamento termomecânico e, ao mesmo tempo, inibir a formação de uma rede de carbonetos ao longo dos contornos de grão. Com o intuito de se inibir ou atrasar a formação destes, foram adicionados em aços de ultra-alto carbono Si e Al, por serem estabilizadores gama [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006].

Figura 28 – Esquema das etapas de tratamento térmico para obtenção de uma microestrutura microduplex nos aços AISI 52100

Fonte: Sato et al., 1999.

Tsuzaki et al. (1999) desenvolveram uma rota de tratamento para obtenção de uma microestrutura microduplex (α + carbonetos) para o aço Fe-1,72%C-0,05%Si-0,51%Mn-1,52%Cr-2,39%Al, sem a etapa de processamento termomecânico, que pode ser visualizada na Figura 29. No estágio I (1150 °C) o tratamento resultou em uma microestrutura totalmente perlítica ausente de carbonetos proeutetóide, já no segundo (650 °C) uma matriz ferrítica com os carbonetos esferoidizados, no estágio III (têmpera a partir de 800 °C) uma microestrutura martensítica e, no último estágio (700 °C) a estrutura microduplex, Figura 30.

Figura 29 – Esquema para obtenção de estrutura microduplex sem a etapa de processamento termomecânico

Fonte: Tsuzaki et al., 1999.

Figura 30 – Estrutura microduplex da liga após tratamento térmico. As setas vermelhas indicam os carbonetos na matriz ferrítica (θ)

Fonte: Tsuzaki et al., 1999.

Lee et al. (2009) com o intuito de diminuir o tamanho de grão austenítico, melhorando a tenacidade ao impacto e vida em fadiga do aço AISI 52100, pelo aumento da densidade de contornos de grão, realizaram duas austenitizações. A primeira seguindo a rota usual de indústria (austenitização a 840 °C, seguido de têmpera em óleo aquecido e seu posterior revenimento em 180 °C por duas horas), seguida de uma segunda austenitização em temperatura inferior na presença de uma atmosfera com 5 % de gás amônia e revenimento de duas horas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Comparação dos valores obtidos nos ensaios de amostras do aço AISI 52100 tratados sobre diferentes condições

Parâmetro	Processo Industrial	Dupla Têmpera
Tamanho de grão (μm)	14,4	5,9
Energia de Impacto (J)	2,5	4,1
Ciclo de vida sobre fadiga de contato (L_{10}) (h)	67,6	563,4

Fonte: Lee et al., 2009.

Embora a microestrutura temperada e revenida satisfaça as necessidades para aplicações em rolamentos, uma melhora na tenacidade e na resistência ao desgaste são necessárias para prevenir deformações e descamação de camadas superficiais devido ao autorevenimento sob condições extremas de carga ou corrosão em ambientes agressivos [CHAKRABORTY; BHATTACHARJEE; MANNA, 2008; SILVA, 2001]. Akbasoglu e Edmonds (1990) demonstraram que aço rolamento com microestrutura bainítica gera um aumento de resistência ao desgaste e à fragilização por hidrogênio quando comparado a condição martensítica. Entretanto, a obtenção de microestruturas totalmente bainíticas no aço AISI 52100 não é acessível, devido a restrições cinéticas e complexidade para realização do tratamento térmico [CHAKRABORTY; BHATTACHARJEE; MANNA, 2008].

Silva (2001) estudou a influência da microestrutura predominantemente constituída por bainita inferior, obtida através de tratamento de austêmpera, nas propriedades de dureza, fadiga, impacto Charpy e tração. Obtendo melhores propriedades de fadiga e impacto (3,9 J), comparada a uma microestrutura martensítica revenida (2,7 J). Levando-se em consideração que em todas as microestruturas estudadas as amostras romperam antes de atingir o limite de resistência à tração, ou seja, tanto a microestrutura contendo martensita revenida, com diferentes quantidades de austenita retida, quanto a microestrutura contendo bainita inferior falharam prematuramente.

Chakraborty, Bhattacharjee e Manna (2008) então, estudaram a obtenção de uma microestrutura microduplex de bainita e martensita para o aço AISI 52100, através de austêmpera de 30 minutos seguidos de têmpera em água, mantendo o nível de dureza em 62 HRC e obtendo uma energia absorvida de impacto, 53 J. Portanto, possuindo propriedades superiores de dureza, tração e impacto, comparado à condição temperada e revenida utilizada na indústria.

Zhao et al. (2015) através do tratamento de austêmpera em baixa temperatura após austenitização parcial na região intercrítica de austenita e carboneto e adição de 0,75 a 1,51 % de Si e $\approx 0,36\%$ de Mo no aço AISI 52100 obtiveram uma microestrutura contendo bainita nanoestruturada e partículas de carbonetos dispersas que conferiram, em comparação ao aço temperado e revenido, uma melhora significativa na tenacidade ao impacto de 32 a 112%, mantendo a dureza necessária para aplicações em rolamentos.

Já Huang et al. (2016) para melhorar a resistência ao impacto e a dureza do aço AISI 52100, propuseram um tratamento isotérmico a uma temperatura abaixo da temperatura de início da martensita (austenitização em 880 °C por 0,5 h seguido de tratamento isotérmico a 200 °C por 6h), formando uma microestrutura fina e uniforme com excelentes propriedades mecânicas, aumentando, em relação ao aço temperado e revenido utilizado comumente nas indústrias, a resistência ao impacto e a dureza em 28,8 e 5,2 %, respectivamente, mas diminuindo a resistência à tração em 3,7 %.

Krauss e Kozo (1978) estudaram o aço AISI 52100 na condição perlítica, em que aplicaram dois tipos de tratamentos prévios de solubilização, na condição A à 1150 °C por 8h, resfriado ao forno, e na condição B à 580 °C por 1 h, resfriado ao ar e em seguida foi esferoidizado por 3 h a 700 °C. Após os tratamentos térmicos prévios as amostras foram austenitizadas em: 800, 850, 900, 950, 1000 e 1100 °C. Na condição A foi observada a presença de carbonetos proeutetóide e na B a microestrutura estava livre destes.

A Figura 31 apresenta a variação na tenacidade à fratura com a temperatura de austenitização para as duas condições estudadas por Krauss e Kozo (1978), observando um comportamento distinto para ambas as condições. Em que a ausência dos carbonetos esféricos elimina os sítios de nucleação de microcavidades [KRAUS; KOZO, 1978].

Figura 31 – Efeito da temperatura de austenitização na tenacidade à fratura

Fonte: Krauss; Kozo, 1978.

Ramos (2010) também analisou a influência de diferentes tratamentos térmicos e a quantidade de carbonetos na microestrutura, mostrando que uma maior quantidade destes intensifica a atuação de mecanismos de nucleação e crescimento de microcavidades, que conduziria a uma menor energia absorvida durante ensaio de impacto.

2.4 Influência dos elementos de liga na resistência à corrosão de aços

O processo de corrosão é definido como a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, sendo em geral, um processo espontâneo. Essa deterioração causa alterações no material que podem ser prejudiciais e indesejáveis, como o desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para a finalidade inicial para o qual foi selecionado [GENTIL, 2011].

A corrosão ocorre nas mais diversas áreas, principalmente em materiais metálicos, por exemplo nas indústrias químicas, petrolíferas, automobilística, nos meios de transportes marítimo, ferroviário entre outros. A composição química do aço e o meio ao qual o metal foi exposto são os fatores mais importantes na determinação do comportamento em corrosão [GENTIL, 2011].

Quando a corrosão ocorre em metais, o produto é um material não metálico. Para corrosões em meio aquoso, a reação é quase que exclusivamente de natureza eletroquímica. Portanto, há fluxo de eletricidade do metal para outras regiões através da solução aquosa. A Figura 32 mostra de forma esquemática os metais A e B imersos em uma solução. O metal A é o ânodo, metal que corrói ou a região onde os íons (corrente) deixa o metal, o metal B é o cátodo, para onde a corrente se dirige, e a solução é o eletrólito, pela qual a corrente é conduzida na forma de íons. Portanto, as reações de corrosão envolvem ânodos, cátodos e eletrólitos, em que o ânodo sofre reação de dissolução, os íons removidos do ânodo, movem-se pelo eletrólito até o cátodo, onde são consumidos em outra reação superficial. A reação de corrosão não precisa ser necessariamente a dissolução do metal, pode também ser a formação de óxido ou hidróxido, dependendo do metal e da solução [RAMANATHAN, 1997].

Figura 32 – Ilustração esquemática de dois metais A e B imersos em uma solução eletrolítica

Fonte: Ramanathan, 1997.

O processo de corrosão em metais ocorre preferencialmente em regiões de heterogeneidades, que são regiões de diferenciação energética, como bordas, cantos, contornos de grão, defeitos puntiformes e descontinuidades superficiais. Nessas regiões os planos do retículo cristalino estão incompletos, fazendo com que o número de ligações átomo-átomo a serem quebradas seja menor que no meio do cristal. Portanto, os átomos presentes nas heterogeneidades têm uma maior tendência de ir para a solução que os átomos do meio do cristal [RAMANATHAN, 1997].

A resistência à corrosão depende de muitos fatores entre eles estão a física, química, metalurgia física, características estruturais do metal, como composição, estrutura, heterogeneidades, características do meio corrosivo, como temperatura, velocidade e natureza química, além das reações que ocorrem entre o metal e o meio [FONTANA, 1987].

O processo da corrosão é, geralmente, uma reação de superfície, em que o composto metálico formado na superfície do material pode ou não agir como uma barreira entre o meio corrosivo e o metal, dependendo se o produto da corrosão puder ser removido. Todos os metais estão sujeitos ao ataque corrosivo, se o meio for suficientemente agressivo [FONTANA, 1987]. Geralmente, a proteção de um metal contra a corrosão é feita através da formação de uma película protetora, que separa a superfície metálica do meio corrosivo. Esta, pode ser formada artificialmente, depositando-se outro material sob a superfície metálica, ou naturalmente, pela formação espontânea, resultante da reação de certos elementos de liga introduzidos no metal com o meio, fenômeno este conhecido como passivação. A resistência à corrosão de aços baixa liga, contendo até 2% de elementos de liga, é superior à de aços carbono, tanto a corrosão atmosférica, quanto em soluções aquosas [FONTANA, 1987].

Os principais elementos de liga adicionados ao aço para conferir resistência a corrosão são o cromo e o níquel e, em menor grau, o cobre, o silício e o molibdênio [GENTIL, 2011]. O cromo forma uma camada superficial cromo-oxigênio (Cr_2O_3), impermeável, estável, contínua e altamente aderente. A Figura 33 ilustra a passividade dos aços-cromo expostos em atmosfera industrial, sendo necessário para completa passivação um teor mínimo de 10,5 % de cromo [DALMAU; RICHARD; IGUAL-MUÑOZ, 2018; GENTIL, 2011].

Figura 33 – Passividade dos aços-cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial

Fonte: Gentil, 2011.

Adições de Mo melhoram a estabilização do filme estabilizador, acelera sua formação e a resistência à corrosão por pite e por fresta em aços inoxidáveis, aumentando a passividade e a resistência à corrosão em ácido sulfúrico e sulfuroso [DALMAU; RICHARD; IGUAL-MUÑOZ, 2018]. Já o níquel melhora em situações de corrosão sob tensão e em soluções neutras de cloretos e ácidas. O carbono diminui ligeiramente a resistência à corrosão quando dissolvido na matriz, porém quando há a precipitação de carbonetos distribuídos na matriz ou localizados nos contornos de grão, a resistência decresce consideravelmente. Nb e Ti podem ser adicionados ao aço para evitar a formação de carbonetos de Cr, já que possuem preferência para formação de carbonetos, diminuindo a quantidade de carbono disponível [DALMAU; RICHARD; IGUAL-MUÑOZ, 2018; SCHWEITZER, 2007]. A precipitação de carbonetos de

Cr, $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 , empobrecem as regiões vizinhas neste elemento, prejudicando a passivação da superfície e consequentemente diminuindo a resistência à corrosão, podendo ocorrer corrosão localizada [OLIVEIRA, 2015]. O Cu melhora a resistência por agentes atmosféricos em teores entre 0,2 e 0,5 %, enquanto o Si é conhecido em ajudar a prevenir os materiais de uma corrosão generalizada devido à formação de uma camada óxida insolúvel quando adicionado próximo à superfície de aços por implantação por plasma [FU et al., 2007; GRÜNLING; BAUER, 1982; PÉREZ et al., 2002]. Mejía Gómez et al. (2012) avaliou a resistência à corrosão de aços baixa liga com diferentes teores de Si (1, 2 e 3 %p.) em atmosferas salinas. Os aços com maior teor de Si apresentaram melhor resistência à corrosão pela camada de óxido desenvolvida na superfície desses aços. O Mn não exerce nenhuma atividade na resistência à corrosão em meios aquosos [CHIQUITO, 2013].

2.4.1 Ensaios de corrosão

Para avaliação do comportamento em corrosão há três métodos principais descritos na literatura: a exposição das amostras à um meio corrosivo e detecção do desenvolvimento de defeitos ou pelos produtos da corrosão por inspeção visível; medidas quantitativas de dissolução, ou seja, medidas de perda mássica do material na solução corrosiva; e pelas técnicas eletroquímicas [ENSINGER, 1996; FENKER; BALZER; KAPPL, 2014]. No estudo da corrosão, as técnicas eletroquímicas possuem as vantagens de oferecer respostas rápidas e poder realizar os testes sem danificar a amostra [CABRAL, 2000]. Para avaliação da resistência à corrosão dos aços em estudo foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de potencial em circuito aberto, polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica.

O ensaio eletroquímico ocorre através de um sistema contendo ânodo, cátodo e solução eletrolítica, condutora de íons. As reações de oxidação e redução caracterizam a corrosão.

Com os ensaios eletroquímicos é possível estudar os fenômenos de passivação, anodização, proteção catódica e anódica, revestimento de proteção por sacrifício ou por barreira de substrato metálico, podendo-se estudar os diferentes tipos de corrosão: uniforme, localizada, galvânica, seletiva, sob tensão, dano induzido pelo hidrogênio e processos hidrodinâmicos [FONTANA, 1987].

2.4.1.1 Potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica

O ensaio de potencial em circuito aberto consiste no acompanhamento da diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência em uma solução eletrolítica, sendo possível a observação de formação e ruptura de filmes óxidos de passivação e formação ou não de películas protetivas sob a superfície do material de estudo. Com base no potencial de corrosão obtido neste teste, realiza-se uma varredura de potenciais positivos e negativos em baixa velocidade, tendo como resposta a medição da densidade de corrente para cada potencial aplicado, teste esse conhecido como polarização potenciodinâmica. Com os dados obtidos neste último teste é possível fazer uma análise de diversos processos: comportamento passivo ou ativo do material no meio, ocorrência de passivação sob polarização anódica, ruptura do filme protetivo, densidade de corrente de corrosão (velocidade do processo corrosivo, entre outros [BABOIAN, 2005]. Ou seja, a polarização potenciodinâmica tem como objetivo obter dados da cinética das reações de corrosão.

2.4.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As propriedades de corrosão de um sistema podem ser estudadas em mais detalhes e sem destruir a amostra por espectroscopia de impedância eletroquímica, que consiste na aplicação no eletrodo de trabalho de uma pequena perturbação senoidal de potencial (10 mV), varrendo valores discretos de frequência (0,01 até 100 kHz), em função do tempo. Assim a resposta deste ensaio é a corrente, que consiste em uma onda senoidal com uma pequena defasagem em relação ao sinal senoidal emitido, podendo, então, ser interpretada como uma função complexa. Portanto, a impedância (dependente da frequência) é a razão entre a perturbação do sinal emitido de potencial e a resposta em corrente medida, descrita pela Equação 7, em que ω é a frequência angular [GENTIL, 2011; KVRNAN et al., 2017]:

Equação 7 -
$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)}$$

Portanto, a impedância é a representação da resistência física de um determinado material em um meio, em que quanto maior for a impedância maior será a restrição do eletrodo a passagem de corrente [GENTIL, 2011].

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica bem estabelecida na literatura para determinar a resistência à corrosão de materiais. Como explicado por Mansfeld (1991) e Tsai (1993), esta é subdividida em duas etapas: a primeira etapa constitui a medição da impedância em um largo intervalo de frequências em função do tempo de exposição na solução corrosiva e, a segunda etapa, consiste na análise dos dados em função de um modelo de circuito equivalente.

Portanto, a partir das curvas de impedância eletroquímica é possível escolher um modelo de circuito elétrico que descreva uma interface eletroquímica. Díaz et al. (2011), Härkönen et al. (2011) e Mutyala, Ghanbari e Doll (2017) utilizaram para o aço AISI 52100 o circuito equivalente apresentado na Figura 34, em que a resistência e a capacitância foram representadas por R e CPE, respectivamente. A combinação de R e CPE em paralelo representa um único processo corrosivo, neste caso a corrosão ativa da superfície metálica. O elemento de fase constante (CPE) foi utilizado no lugar de um capacitor ideal (C) devido ao comportamento não ideal de capacitância do material, pela presença de heterogeneidades na superfície. A resistência da solução eletrolítica e à transferência de carga são representadas por R_e e R_2 , respectivamente. E o comportamento da transferência de carga entre o aço AISI 52100 e a solução eletrolítica é representado por CPE_2 , que leva em consideração desvios do comportamento capacitivo ideal. Portanto, a determinação dos valores de resistência e capacitância pela modelagem das curvas de impedância eletroquímica elucidam o comportamento em corrosão.

Figura 34 – Circuito equivalente para o aço AISI 52100 em solução de NaCl 3,5 %p.

Fonte: Díaz et al., 2011, Härkönen et al., 2011 e Mutyala; Ghanbari; Doll, 2017.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Aço AISI 52100

Para a realização deste trabalho, foi utilizado o aço AISI 52100 (52100C) com composição química conforme estabelece a norma ASTM A295 (2014), fornecido como cortesia pela Bardella S/A Indústrias Mecânicas, e um aço experimental com 1,82% de silício baseado no aço AISI 52100 (52100M), também produzido como cortesia pelo centro de pesquisa da Villares Metals. A composição química destes dois aços pode ser visualizada na Tabela 6. O intuito de se adicionar Si a este aço reside em retardar a precipitação da cementita (Fe_3C), além de aumentar a dureza em solução sólida e aumentar a resistência mecânica em alta temperatura, conforme demonstrado na literatura. Já a adição de Mn foi realizada para que a linha A1 não sofresse grandes alterações, já que o Si é estabilizador alfa e o Mn estabilizador gama.

Tabela 6 – Composição química do aço 52100C e 52100M

Elemento	52100C (% p.)	52100M (% p.)
C	1,08	0,99
Mn	0,27	1,00
P	<0,03	<0,005
S	0,007	0,0024
Si	0,25	1,82
Ni	0,02	0,14
Cr	1,41	1,50
Mo	0,01	0,05
Al	0,001	0,044
Cu	-	0,05
V	<0,01	<0,01
Nb	-	<0,01
B	<0,001	-
Ti	<0,003	<0,003
N	0,0183	0,0017
W	-	0,02
O	<0,0010	<0,0010
Co	<0,01	<0,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dois aços estudados foram conformados pelo processo de laminação a quente, na forma de barras redondas com 25,4 mm de diâmetro. Foram conformadas barras de 6 m de

comprimento para o aço 52100C pela Bardella S/A Indústrias Mecânicas - partindo de uma palanquilha de secção quadrada de 140 mm de lado. Já para o aço 52100M, foram conformadas oito barras de 2 m de comprimento pela Villares Metals, que fundiu a liga em forno por indução a vácuo na forma de lingotes de 48 kg, com secção quadrada de 40 mm de lado e comprimento de 150 mm.

Foram usinados para cada tipo de aço (52100 Comercial e 52100 Modificado): 9 corpos-de-prova de impacto, 6 para ensaio de tração a 25 °C, 12 para tração a 300 °C e 12 para tração a 400 °C. Os corpos-de-prova foram confeccionados com base nas especificações da norma ABNT NBR ISO 148-1 (2013) para o ensaio de impacto (Figura 35), DIN 50125 (2004) para o ensaio de tração a 25 °C (Figura 36) e na norma ASTM E8/E8M-16a (2016) para os ensaios de tração a 300 e 400 °C (Figura 37 e Figura 38).

Figura 35 - Representação esquemática de um corpo-de-prova com secção reta quadrada utilizado nos ensaios de impacto

Fonte: ABNT NBR ISO 148-1, 2013.

Figura 36 – Representação esquemática de um corpo-de-prova com secção reta circular utilizado nos ensaios de tração a 25 °C

Fonte: DIN 50125, 2004.

Figura 37 - Representação esquemática de um corpo-de-prova com secção reta circular utilizado nos ensaios de tração a 300 °C

Fonte: ASTM E8/E8M-16a, 2016.

Figura 38 - Representação esquemática de um corpo-de-prova com secção reta circular utilizado nos ensaios de tração a 400 °C

Fonte: ASTM E8/E8M-16a, 2016.

3.2 Tratamentos térmicos

Com o intuito de estudar o comportamento microestrutural e mecânico do aço AISI 52100 modificado ao silício (52100M), quando comparado ao aço AISI 52100 (52100C), foi realizado o tratamento térmico de normalização, e seus resultados foram comparados aos obtidos na condição Como Recebido. Os tratamentos foram realizados em forno tipo mufla, disponível na EEL-USP. A normalização, tanto do aço 52100C, quanto do aço 52100M, foram realizadas a 885 °C por uma hora, seguido de resfriamento ao ar.

Para evitar o processo de decarbonetação da superfície das amostras, estas foram encapsuladas em tubos de quartzo sob atmosfera inerte. Os corpos-de-prova (CP) de impacto e

tração para as três temperaturas de ensaio (25, 300 e 400 °C), podem ser observados na Figura 39, Figura 40, Figura 41 e Figura 42, respectivamente.

Figura 39 – Corpos-de-prova de impacto após tratamento térmico: C e M = Como Recebido e N = Normalizado. a) 52100C; b) 52100M

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40 – Corpos-de-prova de tração a 25 °C após tratamento térmico: C e M = Como Recebido e N = Normalizado. a) 52100C; b) 52100M

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 41 - Corpos-de-prova de tração a 300 °C após tratamento térmico: C e M = Como Recebido e N = Normalizado. a) 52100C; b) 52100M

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42 - Corpos-de-prova de tração a 400 °C após tratamento térmico: C e M = Como Recebido e N = Normalizado. a) 52100C; b) 52100M

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural consistiu na avaliação das microestruturas dos dois aços em estudo na condição Como Recebido, Normalizado e após ensaios de tração a quente, assim como nas características da superfície de fratura dos CP submetidos aos ensaios de impacto e de tração a quente.

A caracterização foi realizada através das técnicas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. A preparação das amostras seguiu os padrões usuais de metalografia, envolvendo embutimento a quente, seguido de lixamento manual com lixas a base de SiC, na sequência de 180, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000, 2500 e 4000 #. O polimento foi feito com uma mistura de água destilada e suspensão de sílica coloidal para materiais ferrosos (OP-U).

O ataque químico foi realizado pelo método de imersão com o reagente químico Nital 3 %. A proporção do ataque consistiu em 3% HNO_3 e 97% de álcool etílico, com o objetivo de se revelar os contornos de grão e formar um contraste entre as fases ferrita e cementita.

As microestruturas das amostras foram observadas no Microscópio Óptico (MO) Zeiss, modelo Axiovert 40 MAT, com uma câmera AxioCAM ERc5s, marca Zeiss, utilizando o software Axiovision Release 4.8; e no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) TM 3000, marca Hitachi, alocados no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP. Para as análises de MEV e análise fractográfica dos corpos de tração a quente foi utilizada uma tensão de aceleração de 15 keV, além de um acessório ao MEV, *Energy Dispersive X-Ray Detector* (EDS) para determinação dos elementos químicos presentes nas regiões desejadas, da marca Oxford, modelo SwiftED 3000. Já para as análises fractográficas dos corpos-de-prova submetidos aos ensaios de impacto foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura LEO

ZEISS, modelo 1450-VP, também alocado no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP.

Para avaliar a influência da temperatura na microestrutura dos aços nos ensaios de tração a quente foram retiradas amostras dos CP a uma distância de 2,5 mm da região da fratura, para realização de análises por MO e MEV, seguindo o padrão usual de preparação metalográfica. O ataque químico foi realizado com o reagente Nital 3 %.

3.4 Caracterização por difratometria de raios X

Para a identificação das fases presentes nas duas condições estudadas e após ensaios de tração a quente, foi realizada a análise por Difratometria de Raios X. É importante salientar que a amostra utilizada para essa análise foi a mesma utilizada na caracterização microestrutural precedente, porém sem o processo de ataque químico.

Os experimentos foram realizados em um equipamento EMPYREAN, marca PANalytical, alocado na EEL-USP com as seguintes condições: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; intervalo angular de varredura de 15 a 55°; passo angular de 0,01° e tempo de contagem de 30 s por ponto. As análises foram realizadas a temperatura ambiente, sob radiação Mo-K α , com filtro de Zr. A análise e quantificação das fases presentes em cada amostra foram realizadas no *software* PANalytical HighScore Plus, versão 3.0d (3.0.4), utilizando-se os dados da base de dados PDF2-03DB_cv disponível na EEL-USP.

Aliado às análises metalográficas e de difratometria de raios X, utilizou-se o *software* Thermo-calc® acoplado com a base de dados TCFE-7, disponível na EEL-USP, com o intuito de prever a formação das possíveis fases em função da temperatura e da composição química de cada aço estudado.

3.5 Caracterização mecânica

Para caracterização mecânica dos aços estudados sob diferentes tratamentos térmicos, foram realizados ensaios de microdureza Vickers, tração e impacto a 25 °C e tração a elevada temperatura (300 e 400 °C).

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas ao longo da seção transversal dos materiais estudados, conforme norma ASTM E384-16 (2016) utilizando-se o mínimo de 8 medidas por amostra sob uma carga de 200 gf por 30 s. Para a realização das medidas, foi utilizado o microdurômetro Micromet 2004 da Buehler, instalado na EEL-USP.

Os ensaios de impacto foram realizados em uma máquina PANANTEC, modelo PCS300, alocada na EEL-USP, conforme a norma ABNT NBR ISO 148-1 (2013).

Os ensaios de tração a 25 °C foram realizados junto à Bardella S/A Indústrias Mecânicas para cada uma das condições analisadas, conforme a norma ABNT NBR ISO 6892-1, 2015. Foi utilizada a máquina universal de ensaios Wolpert com capacidade para 60 toneladas, informatizada com o software Panantec ATMI®, homologado pela Petrobrás.

As temperaturas de 300 e 400 °C utilizadas nos ensaios de tração a quente, foram definidas baseadas nos resultados obtidos por Marcomini, 2012, com tempo de encharque (t_s) de 20 min e velocidade de deslocamento do travessão fixadas em 0,5 mm/min. Estes ensaios foram realizados conforme a norma NBR ISO 6892-2, 2013 na máquina de tração/compressão a quente, marca EMIC, modelo DL10000/700, com célula de carga com capacidade de 100kN, disponível na EEL-USP. A aquisição dos dados foi realizada através do *software* TESC versão 3.04.

3.6 Ensaios de corrosão

O estudo do comportamento eletroquímico dos aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido e Normalizado foi realizado em solução de NaCl 3,5% p. (simulação da água do mar - embora a solução não contenha vários outros ânions, cátions ou matéria orgânica encontrados em pequenas concentrações na água do mar natural [MCCAFFERTY, 2005]), preparada a partir de reagentes P.A., nas temperaturas de 25 e 60 °C. A seguinte sequência experimental de ensaios foi realizada em triplicatas para todas as amostras nas duas temperaturas, totalizando 24 sequências:

- Acompanhamento do potencial em circuito aberto: medição do potencial em circuito aberto em função do tempo. Tempo final de medição: 2 h;
- Espectroscopia de impedância eletroquímica: medidas de impedância eletroquímica realizada em tréplicas para cada sequência de experimentos. Amplitude de sinal de 10 mV, varrendo frequências de 0,01 a 100 kHz;
- Polarização potenciodinâmica: polarização catódica e anódica com baixa velocidade de varredura de potencial (1mV.s^{-1}). Realizado com base no potencial de corrosão de circuito aberto (E_{corr}), até que seja atingida uma densidade de corrente de 10^{-3} A/cm^2 .

A célula eletroquímica utilizada nos ensaios é composta por:

- Béquer alto de 500 ml;
- Eletrodo de trabalho (amostras em estudo);

- Contra-eletrodo: folha de platina quadrada com área de 18 cm²;
- Eletrodo de referência com ponte salina: eletrodo de calomelano saturado (ECS), com $E_{ECS} = +0,242 \text{ V/ENH}$; e,
- Tampa de PVC para posicionamento e suporte dos eletrodos.

As amostras cilíndricas dos aços 52100C e 52100M nas condições Como Recebido e Normalizado (Figura 43) foram lixadas mecanicamente com lixas à base de SiC até 800 #, lavadas com água destilada e secas antes de cada experimento. Para os ensaios realizados a 60 °C, utilizou-se banho Maria com temperatura controlada, FISATOM modelo 550.

Figura 43 – Corpos-de-prova utilizados nos testes de corrosão: a) Representação esquemática; b) Aços 52100C e 52100M nas condições C e M = Como Recebido e N = Normalizado

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os experimentos foram realizados na Interface Eletroquímica marca SOLARTRON modelo 1287 A e no Analisador de Respostas em Frequência SOLARTRON modelo 12587 S, controlados pelo *software Ecorr/Zplot* SOLARTRON modelo 125587 S, disponíveis no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP. Os resultados obtidos foram analisados e tratados através dos *softwares CView* e *Zview*. Para todas as amostras em estudo foram propostos circuitos equivalentes, que forneçam ajustes representativos dos processos eletroquímicos envolvidos. Estes foram obtidos no *software ZView* pela interpolação de 100 interações, admitindo-se como bom ajuste o parâmetro χ^2 da ordem de 10⁻⁴.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estado Como Recebido

4.1.1 Caracterização microestrutural

O estado Como Recebido dos aços 52100C e 52100M possui uma microestrutura perlítica com cementita proeutetóide localizada nos contornos anteriores de austenita, como indicado na Figura 44.

Conforme ilustrado na Figura 1, aços hipereutetóides após fundição e conformação apresentam uma microestrutura constituída por perlita e cementita proeutetóide [CALLISTER; RETHWISCH, 2016]. Dessa forma, as imagens da Figura 44 mostram que o ataque realizado com Nital 3% apresentou diferentes colorações para o microconstituente perlítico, devido a orientação dos grãos e do espaçamento interlamelar, além da cementita proeutetóide, indicada pelas setas, nos contornos dos grãos na coloração branca, já que o reagente Nital não ataca a cementita [DRUMOND, 2015; KRAUSS, 1995].

Apesar da cementita não ser atacada pelo reagente utilizado neste trabalho, em microscopia óptica a cementita presente na perlita pode ser observada na forma de lamelas escuras, alternadas com as lamelas claras de ferrita. Isso ocorre porque a lamela de cementita é cerca de 7 a 8 vezes mais fina que a de ferrita. Portanto, a resolução do MO não permite a visualização dos dois lados do contorno da cementita, fazendo com que a lamela pareça escura na imagem [GIRAULT et al., 1998; KRAUSS, 1995; VUROBI JR., 2007].

De acordo com Vurobi Jr, 2007 a coloração escura dos grãos perlíticos origina-se do menor espaçamento interlamelar entre a ferrita e a cementita. Esse menor espaçamento está relacionado com a menor difusão dos átomos de carbono e ferro durante o processo de resfriamento [CHIAVERINI, 2008], ou seja, a coloração escura não significa que a perlita foi atacada, e sim, que as interfaces entre a ferrita e a cementita foram destacadas pelo reagente utilizado [GIRAULT et al., 1998; KRAUSS, 1995]. As lamelas presentes nesses grãos escuros podem ser observadas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 44b) para os dois aços estudados.

Figura 44 – Microestruturas dos aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido. Ataque realizado com Nital 3%: a) MO; e, b) MEV

Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizando-se a norma ASTM E112 (2013) método de comparação, o diâmetro médio dos grãos para o aço 52100C é de 19 μm , enquanto para o aço 52100M este valor é de 11 μm .

Realizando-se a análise qualitativa e semiquantitativa *Energy Dispersive X-Ray* (EDS), junto às imagens obtidas por MEV, observa-se somente uma variação nos teores de Si e Mn, quando se compara os dois tipos de aço estudados. Enquanto, o Cr se mantém com teores constantes independentemente do aço. As regiões analisadas estão indicadas na Figura 44b e os valores obtidos, na Tabela 7. Porém, é importante salientar que os valores apresentados são relativos, já que o sistema faz a interpretação do espectro de raios X emitidos pela região selecionada da amostra. Além disso, deve-se levar em consideração que os valores obtidos para o C não foram apresentados, pois este sofre fluorescência neste tipo de análise, ou seja, seus valores são muito maiores do que a realidade.

Tabela 7 – Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*) para os aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido

Elemento (% em peso)	52100C 1	52100M 2
Si	0,36	1,91
Cr	1,85	1,59
Mn	-	1,06
Fe	97,79	95,44

Fonte: Elaborado pelo autor.

A variação encontrada pela técnica de EDS está coerente com a composição química dos aços 52100C e 52100M (Tabela 6). Marcomini (2012) ao realizar o estudo no aço AISI 52100C e modificado ao silício com 1,74 %p. Si, também observa uma variação na composição da matriz no teor de Si e Mn, além de observar a presença de Cr e Mn com maior intensidade nos carbonetos precipitados, sugerindo que este está dissolvido na cementita, substituindo os átomos de Fe. Estes resultados também são confirmados por Bhadeshia e Honeycombe (2006), Luzginova (2008) e Silva e Mei (2010).

4.1.2 Caracterização por difratometria de raios X

A Figura 45 apresenta a análise feita por difratometria de raios X para os aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido. Observa-se a presença de um pico de elevada intensidade associado à fase α (Ferrita) referente ao plano (110) em $20,16^\circ$, que por sua vez, também coincide com o pico de maior intensidade da fase Fe_3C referente ao plano (031) em $20,33^\circ$. A quantidade dessas duas fases, assim como seus parâmetros de rede, refinados com o auxílio do *software* PANalytical HighScore Plus e base de dados PDF2-03DB_cv, pelo método Rietveld, podem ser observados na Tabela 8.

Figura 45 – Difratoograma de raios X dos aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 – Parâmetros de rede das fases presentes nos aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido

Parâmetro de Rede	52100C		52100M		Valores da Literatura	
	Ferrita (α)*	Fe ₃ C*	Ferrita (α)*	Fe ₃ C*	Ferrita (α)**	Fe ₃ C***
	81,1%	18,9%	76,5%	23,5%		
a (Å)	2,863	4,935	2,860	5,011	2,866	5,079
b (Å)	2,863	6,800	2,860	6,765	2,866	6,730
c (Å)	2,863	4,517	2,860	4,504	2,866	4,514
V (Å ³)	23,48	151,61	23,40	152,70	23,55	154,29
α (°)	90	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90	90	90

Fonte: *Elaborado pelo autor; **Swanson et al., 1967 e ***Lohberg, 1961.

Os parâmetros de rede encontrados para as fases α e Fe₃C estão menores que os reportados pela literatura, que são para fases puras. Para a ferrita, o aço comercial apresenta uma redução

dos parâmetros de rede de apenas 0,1 %, enquanto o modificado de 0,2 %. Essa pequena variação provavelmente está associada à presença dos elementos de liga Si, Mn e Cr em solução sólida substitucional dos átomos de Fe [LIU et al., 2016; NAKASE; BERNSTEIN, 1988; SILVA; MEI, 2010], em que o r_{Fe} (raio atômico) = 0,124 nm, r_{Si} = 0,118 nm, r_{Mn} = 0,112 nm e r_{Cr} = 0,125 nm [CALLISTER; HETHWISCH, 2016]. Portanto, a variação dos parâmetros é maior para o aço modificado, pela maior quantidade de Si e Mn. Já a variação dos parâmetros de rede da cementita, que leva a uma variação de volume de 1,7 % para o aço comercial e 1 % para o modificado, pode ser decorrente da substituição dos átomos de Fe pelos elementos de liga Mn e Cr [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; LIU et al., 2016; NAKASE; BERNSTEIN, 1988; SILVA; MEI, 2010].

Portanto, há a corroboração dos resultados de MO com as fases indexadas (ferrita e cementita) e com as análises de EDS, que identificaram os elementos Si, Mn e Cr nas microestruturas, assim como com os resultados apresentados por Marcomini, 2012.

4.1.3 Simulação termodinâmica

A partir da composição química dos aços (Tabela 6) foram feitas simulações termodinâmicas no *software* Thermo-calc® com o objetivo de prever as possíveis fases em equilíbrio presentes em cada tipo de aço em função da temperatura. Os diagramas de equilíbrio obtidos através destas estão apresentados na Figura 46. Pode-se observar a influência da composição química nas possíveis fases presentes, como por exemplo a presença de diferentes carbonetos (M_6C e M_7C_3) com a adição de Si e Mn ao aço AISI 52100. Também foi calculado através do *software* a temperatura de início de formação da ferrita a partir da austenita, obtendo-se 746 °C para o aço 52100C e 773,98 °C para o 52100M, denotando-se a influência dos elementos Si e Mn em estabilizar a ferrita ou austenita [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; DURAND-CHARRE, 2004]. Já a temperatura de início da formação de cementita não é significativamente alterada, sendo de 931,15 °C para o aço 52100C e 932,98 °C para o aço 52100M.

A Figura 47 apresenta o diagrama de equilíbrio em função da temperatura ao se rejeitar a fase cementita durante a simulação. As fases presentes são então alteradas em relação aos diagramas da Figura 46, indicando a presença dos carbonetos ϵ ($Fe_{2,2}C$) e $M_{23}C_6$ nos dois aços em estudo e do carboneto M_7C_3 no aço 52100C.

Figura 46 – Diagrama de equilíbrio temperatura em função da fração volumétrica de equilíbrio das fases presentes nos aços a) 52100C; e b) 52100M

Figura 47 – Diagrama de equilíbrio temperatura em função da fração volumétrica de equilíbrio das fases presentes nos aços, rejeitando-se a cementita a) 52100C; e b) 52100M

Fonte: Elaborado pelo autor.

A presença dos diferentes carbonetos apresentados na simulação não pôde ser verificada nas análises de difratometria de raios X, na qual observou-se somente a presença de Fe_3C (cementita) para ambos os aços. Já o MnS foi observado nas análises microestruturais pelo MEV (Figura 48), que foram confirmados pela composição qualitativa apresentados na análise de EDS (Tabela 9). Pode-se ressaltar, através das imagens a diferença em seus tamanhos para os diferentes aços. As dimensões dessa fase para cada aço influenciaram na análise por EDS, já que para dimensões menores (52100M) a área de interação do feixe de elétrons do Microscópio Eletrônico de Varredura é relativamente maior em relação à imagem, apresentando maiores teores dos elementos da matriz.

Figura 48 – Aspecto das inclusões de MnS presentes nos aços a) 52100C; e, b) 52100M

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9 – Elementos químicos presentes nas regiões das inclusões por análise de EDS para os aços 52100C e 52100M

Elemento (% atômica)	52100C 1	52100M 2
Si	4,024	1,290
S	43,985	37,527
Cr	2,487	0,579
Mn	36,230	33,144
Fe	13,274	27,460

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.4 Caracterização mecânica

Para caracterização mecânica, foram realizados ensaios de dureza e impacto a 25 °C, e tração a 25, 300 e 400 °C. Como mostra a Figura 49, o aço 52100C apresentou dureza de $377 \pm 9,5$ HV e energia absorvida no impacto de $5,97 \pm 0,57$ J. Enquanto o aço modificado, na mesma condição, apresentou dureza de $411 \pm 6,5$ HV e energia absorvida no impacto de $6,14 \pm 0,33$ J.

Figura 49 – Dureza vs. Energia Absorvida no Impacto para os aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido

Fonte: Elaborado pelo autor.

O aço 52100M apresentou uma dureza 9 % maior que a do aço 52100C, enquanto a energia absorvida no impacto se manteve semelhante para os dois tipos de aços, considerando os desvios para cada resultado. A maior dureza do aço 52100M está condizente com os valores reportados na literatura e com os resultados observados por EDS e tamanho de grão, em que a presença de elementos de liga, como Si e Mn, aumentam a dureza do aço por solução sólida [BAIN, 1945; FU; FURUHARA; MAKI, 2004; LIU et al., 2016; MARCOMINI; GOLDENSTEIN, 2014; SILVA; MEI, 2010]. Outro fato decorrente da presença desses elementos é a sua influência na diminuição do espaçamento interlamelar da perlita (S_o), que

quanto menor S_0 maior a dureza observada [LIU et al., 2016; SILVA; MEI, 2010]. A semelhança nos resultados de energia absorvida no impacto, apesar da diferença de tamanho de grão, pode estar correlacionada com a semelhança entre as fases presentes nos dois aços, assim como com a presença da fase proeutetóide (cementita) nos contornos de grão previamente austeníticos, que de acordo com Dieter (1986), Lee et al. (1989), Vargas-Arista et al. (2014) e Weimer, Phillips e Kim (1979) pode levar à fratura intergranular, em que a trinca se propaga ao longo desses contornos.

Observando-se a superfície de fratura das amostras na condição Como Recebido após ensaio de impacto (Figura 50), conclui-se que há uma fratura mista dúctil-frágil com uma mistura entre fratura trans e intergranular, além de pequenos veios de microcavidades. A presença de precipitados nos contornos de grão favorece o aparecimento dos últimos [VARGAS-ARISTA et al., 2014]. Porém verifica-se em maior grau a presença de superfícies facetadas de quase-clivagem e de decoesão de contornos de grão nas amostras.

As facetas de quase-clivagem ocorrem durante a propagação da trinca, em que esta encontra uma floresta de discordâncias helicoidais. Essa floresta aproveita a energia de deformação da trinca e muda de plano cristalino. Portanto, a quase-clivagem é uma combinação de clivagem e alvéolos ou aglomerados. As marcas de rio formadas neste mecanismo não são paralelas, diferentemente do que ocorre com a clivagem [HULL, 1999].

De acordo com Zener (1948) o micromecanismo de fratura intergranular possui relação direta com a restrição do movimento das linhas de discordâncias nos contornos ricos em segregação. Já que estas sofreriam empilhamento e, por conseguinte, gerariam uma microtrinca na ponta deste.

Figura 50 – Aspecto geral da superfície de fratura sob ensaio de impacto no estado Como Recebido para: a) 52100C e b) 52100M

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 10 e Figura 51 resumizam os resultados obtidos nos ensaios de tração a 25, 300 e 400 °C. É importante ressaltar que os resultados apresentados na Tabela 10 correspondem aos valores médios e desvios padrão de cada propriedade obtida para os CP ensaiados de cada condição.

Tabela 10 – Parâmetros dos ensaios de tração realizados nos aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido a 25, 300 e 400 °C

Como Recebido						
Parâmetro	25 °C		300 °C		400 °C	
	52100C	52100M	52100C	52100M	52100C	52100M
σ_e (MPa)	725,06 ± 4,65	837,62 ± 3,15	738,58 ± 11,99	736,80 ± 21,02	627,57 ± 25,64	641,82 ± 4,97
E (GPa)	193,62 ± 8,18	193,34 ± 10,56	215,04 ± 10,41	176,44 ± 19,55	144,45 ± 20,22	205,31 ± 23,04
LRT (MPa)	801,82 ± 18,60	878,31 ± 5,29	1244,23 ± 7,40	1272,77 ± 10,31	1049,83 ± 11,34	1153,79 ± 14,92
σ_f (MPa)	798,64 ± 17,01	870,63 ± 5,17	1239,46 ± 9,02	1152,65 ± 20,59	683,39 ± 2,28	588,83 ± 39,73
ϵ (%)	0,81 ± 0,06	0,91 ± 0,03	5,40 ± 0,50	9,88 ± 1,42	17,22 ± 0,46	21,67 ± 3,94

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 51 – Curva tensão vs. deformação para os aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido realizados a: a) 25 °C; b) 300 °C; e, c) 400 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados dos ensaios de tração a 25 °C, apresentados na Figura 51 e Tabela 10, mostram um aumento de 15,52 % no limite de escoamento (σ_e), 9,54 % no limite de resistência à tração (LRT) e uma deformação 12,35 % maior (ϵ) para o aço modificado, quando comparado ao aço comercial. Este resultado pode ser correlacionado ao endurecimento por solução sólida pelos átomos de Si e Mn na ferrita, assim como também ao menor tamanho de grão observado para o aço modificado.

De acordo com a norma ASTM E21-17 (2017) a curva tensão vs. deformação e as propriedades derivadas do ensaio de tração são fortemente dependentes da temperatura em que o teste é conduzido.

Nos ensaios de tração a quente, os aços 52100C e 52100M apresentaram valores coerentes aos obtidos à temperatura ambiente, ou seja, os graus de maior e menor resistência a frio, apresentaram maior e menor resistência a 300 e 400 °C. Com exceção da tensão de escoamento a 300 °C, que foi semelhante para os dois aços em estudo.

Assim, como obtido nos ensaios a 25 °C, a ductilidade e limite de resistência à tração (LRT) para o aço com adição de Si e Mn são superiores ao aço 52100C. Comparando-se o aço 52100C ao 52100M, nos ensaios realizados a 300 °C, tem-se um valor semelhante de limite de escoamento (σ_e) entre os dois aços, enquanto houve um aumento de 2,29 % no limite de resistência à tração (LRT) e uma deformação 83,14 % maior (ϵ) para o aço 52100M, quando comparado ao aço 52100C. E, um aumento de 2,27 % no limite de escoamento (σ_e), 9,9 % no limite de resistência à tração (LRT) e uma deformação 25,84 % maior (ϵ) para o aço 52100M, quando comparado ao aço 52100C nos ensaios à 400 °C.

Comparando-se os resultados entre 300 e 400 °C, apresentados na Tabela 10, observa-se uma redução de σ_e , devido à redução da intensidade das ligações atômicas pelo aumento de temperatura, o que favorece a mobilidade de discordâncias. Por este motivo, a medida de E também reduz e a ductilidade aumenta, pela maior atividade dos sistemas de deslizamento na rede CCC da ferrita. Já o aumento do LRT, em relação aos ensaios realizados à 25 °C pode estar associado à precipitação de carbonetos ϵ durante os ensaios.

As microestruturas dos aços após o ensaio de tração a 300 e 400 °C podem ser visualizadas na Figura 52 e na Figura 53, respectivamente, sendo estas coerentes com a deformação em altas temperaturas, em que os grãos se encontram deformados (a região analisada está localizada paralelamente à 2,5 mm da fratura) em relação à condição Como Recebido (Figura 44), sem apresentar descontinuidades como microcavidades (salientando que os pontos pretos da Figura 53b para o aço 52100C são decorrentes do ataque químico). A microestrutura se manteve perlítica com carbonetos proeutetóide nos contornos de grão, porém

houve precipitação de carbonetos, que assim como observado por Marcomini (2012) gera um aumento de resistência nessa faixa de temperatura no aço AISI 52100 com adição de Si, apesar destes não poderem ser identificados pela resolução da técnica utilizada (MO e MEV).

Os carbonetos que precipitaram durante o ensaio, de acordo com as simulações termodinâmicas podem ser MC ($M = Cr$) para o aço 52100C e MC ($M = Cr$) e M_6C ($M = Mo, Fe \text{ e } Si$) para o aço 52100M, além do carboneto ϵ da própria cementita.

Para confirmação das fases presentes após os ensaios de tração a quente foi conduzida uma análise de fases via difratometria de raios X. Nesta, foi constatada somente a presença das fases ferrita (α) e cementita (Fe_3C). Ou seja, não houve precipitação significativa de outros carbonetos identificados na simulação termodinâmica, já que a técnica detecta somente acima de 3 %v. Porém, é importante salientar que os resultados apresentados (Figura 54, Figura 55 e Tabela 11), não podem ser corretamente comparados aos obtidos na condição Como Recebido (Figura 45 e Tabela 8), pois como pode ser observado no gráfico, houve influência do suporte de amostra nas medidas, em que os picos de maiores intensidades da cementita (Fe_3C) estão coincidentes aos do suporte. Este problema é decorrente do tamanho físico das amostras, dessa forma influenciando os resultados. Portanto, essa influência foi maior quanto menor a amostra analisada, ou seja, para os ensaios realizados a 300 °C devido ao menor diâmetro do CP (Figura 37). Sendo assim, os resultados só podem ser comparados entre si, ou seja, entre os aços ensaiados a 300 °C e entre aqueles ensaiados a 400 °C.

Figura 52 - Microestruturas dos aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido após ensaio de tração a 300 °C. Ataque realizado com Nital 3% a) MO; e, b) MEV

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 53 - Microestruturas dos aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido após ensaio de tração a 400 °C. Ataque realizado com Nital 3% a) MO; e, b) MEV

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 54 – Difratoograma de raios X dos aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido após ensaio de tração a 300 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 55 – Difratoograma de raios X dos aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido após ensaio de tração a 400 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 – Parâmetros de rede das fases presentes nos aços 52100C e 52100M no estado Como Recebido após ensaio de tração a 300 e 400 °C

Parâmetro de Rede	300 °C				400 °C				Valores da Literatura	
	52100C		52100M		52100C		52100M			
	Fe (α)*	Fe ₃ C*	Fe (α)*	Fe ₃ C*	Fe (α)*	Fe ₃ C*	Fe (α)*	Fe ₃ C*	Fe (α)**	Fe ₃ C***
	78,1 %	21,9 %	82,9%	17,1%	91%	9%	93,7%	6,3%		
a (Å)	2,851	5,112	2,851	5,176	2,850	5,202	2,855	5,021	2,866	5,079
b (Å)	2,851	6,711	2,851	6,712	2,850	6,721	2,855	6,738	2,866	6,730
c (Å)	2,851	4,564	2,851	4,570	2,850	4,564	2,855	4,545	2,866	4,514
V (Å ³)	23,18	157,99	23,18	158,77	23,14	159,59	23,27	153,76	23,55	154,29
α (°)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90

Fonte: *Elaborado pelo autor; **Swanson et al., 1967 e ***Lohberg, 1961.

De acordo com as microestruturas dos dois aços em 300 e 400 °C (Figura 52 e Figura 53) aliada à análise de fases via difratometria de raios X (Figura 54, Figura 55 e Tabela 11), tem-se uma maior quantidade de carboneto presente no aço 52100C que no aço 52100M, carboneto este que está preferencialmente localizado nos contornos de grão. Podendo então levar a uma fratura prematura do material, como ocorreu para o aço 52100C a 300 °C (Figura 56a). Já a 400 °C este efeito não foi observado. Ainda assim, o aço 52100M obteve melhor resistência mecânica e maior ductilidade, provavelmente devido ao menor tamanho de grão e presença de maior quantidade de elementos de liga em solução sólida.

Comparando-se os resultados obtidos nas três temperaturas em estudo, observa-se um aumento considerável de resistência mecânica e ductilidade em 300 e 400 °C, comparado aos valores obtidos em 25 °C. Diferentemente do que usualmente é observado, provavelmente devido à precipitação de carbonetos ϵ em ambos os aços em maiores temperaturas [DIETER, 1986]. Os resultados obtidos em 300 e 400 °C estão coerentes com os reportados na literatura, em que quanto maior a temperatura maior a ductilidade e menor o limite de resistência à tração (LRT), devido à maior interação entre os defeitos presentes na microestrutura [CALLISTER; HETHWISCH, 2016; DIETER, 1986]. A Figura 56 mostra o comportamento para cada aço estudado nas três temperaturas em que o ensaio de tração foi realizado.

Figura 56 – Curva tensão vs. deformação em 25, 300 e 400 °C na condição Como Recebido para os aços: a) 52100C e b) 52100M

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise fractográfica (Figura 57 e Figura 58) revela que a fratura dos ensaios realizados a 300 e 400 °C, se caracterizou como uma mistura entre dúctil e frágil trans e intergranular. Observa-se a presença de microcavidades esféricas, características de cargas de tração uniaxiais, mais proeminentes que as facetas de quase-clivagem ou decoesão dos contornos de grão nos ensaios realizados a 400 °C, quando comparado ao realizado a 300 °C, condizente com a temperatura superior.

Figura 57 - Aspecto geral da superfície de fratura sob ensaio tração a 300 °C no estado Como Recebido para: a) 52100C e b) 52100M

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 58 - Aspecto geral da superfície de fratura sob ensaio tração a 400 °C no estado Como Recebido para: a) 52100C e b) 52100M

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.4.1 Curva tensão vs. deformação de engenharia e verdadeira

A Figura 59 apresenta a curva tensão vs. deformação verdadeira em relação à de engenharia até o limite de resistência à tração (LRT) para os ensaios realizados nas temperaturas

de 25, 300 e 400 °C. A comparação foi feita somente até o LRT pela dificuldade de se determinar precisamente a tensão longitudinal até a fratura, devido a introdução de forças triaxiais pela formação do pescoço [DIETER, 1986].

A região de deformação plástica uniforme pode ser expressa para aços pela Equação 8 [DIETER, 1986; SOUZA, 1982], em que K e n são constantes, cujos valores variam em função da composição, tratamento térmico, deformação plástica prévia, etc. O parâmetro n é denominado de coeficiente de encruamento e K de coeficiente de resistência, que descrevem completamente o formato da curva verdadeira [SOUZA, 1982].

Equação 8 -

$$\sigma_V = K \varepsilon_V^n$$

O coeficiente K é a tensão verdadeira quando a deformação verdadeira for 1, portanto este fornece uma indicação do nível de resistência do material. Já o coeficiente n indica a capacidade ou habilidade do material poder distribuir a deformação uniformemente e reflete também a capacidade de encruamento do material [SOUZA, 1982].

Os parâmetros das curvas de tensão vs. deformação verdadeiras, n e K , para a condição Como Recebido estão apresentados na Tabela 12.

Figura 59 – Comparação das curvas tensão vs. deformação de engenharia e verdadeira na condição Como Recebido para ensaio realizado a: a) 25 °C; b) 300 °C; e, c) 400 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 12 – Parâmetros das curvas de tensão vs. deformação verdadeira realizados nos aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido a 25, 300 e 400 °C

Como Recebido						
Parâmetro	25 °C		300 °C		400 °C	
	52100C	52100M	52100C	52100M	52100C	52100M
n	0,19	0,11	0,26	0,30	0,28	0,28
K (MPa)	2007	1501	2917	3245	2520	2761

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o ensaio de tração realizado a 25 °C o resultado do coeficiente K não foi condizente com os resultados de dureza, impacto e com os valores apresentados na curva tração vs. deformação de engenharia, já que foi 33,7 % maior para o aço 52100C (2007 MPa) em relação ao 52100M (1501 MPa), e nos outros ensaios os maiores resultados de resistência foram do aço 52100M. O coeficiente de encruamento n também foi maior para o aço 52100C (0,19) em relação ao 52100M (0,11) em 73,7 %, ou seja, o aço comercial na condição Como Recebido possui maior capacidade de encruar que o aço 52100M para uma dada quantidade de deformação plástica a 25 °C. Ou seja, a movimentação e interação das discordâncias geradas no aço 52100M é menor que no aço 52100C, devido à maior área de contornos e presença de átomos em solução sólida.

A diferença de composição química entre os aços estudados influenciou fortemente os resultados obtidos nos ensaios realizados a 300 °C, em que a capacidade de encruamento para o material com adição de Si e Mn (0,30) foi 15,4 % superior ao comercial (0,26). E, quando se compara ao ensaio realizado a 25 °C, tem-se um aumento significativo de 172,7 % para o aço 52100M e 136,8 % para o aço 52100C, já que há maior interação, movimentação e multiplicação de discordâncias em maiores temperaturas, aliado ao bloqueio de discordâncias pela presença dos carbonetos precipitados, ou seja, há maior capacidade de encruar que na temperatura ambiente.

Já para o ensaio realizado a 400 °C, apesar da diferença de composição química entre os dois aços estudados, não houve variação no coeficiente de encruamento n (0,28), enquanto o coeficiente K se apresentou 9,6 % maior para o aço 52100M (2761 MPa) em relação ao 52100C (2520 MPa), o que está coerente com os resultados obtidos nos ensaios apresentados anteriormente, em que o aço 52100M apresenta maior resistência que o 52100C. Em comparação aos ensaios realizados a 300 °C, as diferenças encontradas não são significativas para a engenharia. Tem-se n 6,7 % menor em 400 °C para o aço 52100M, essa menor capacidade de encruamento pode estar relacionada à maior interação, mobilidade, multiplicação das discordâncias e mecanismos de recuperação. O mesmo não é observado no aço 52100C, em que n foi 7,7 % maior a 400 °C em comparação aos valores encontrados a 300 °C.

4.1.5 Ensaios de corrosão

4.1.5.1 Potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica

A Figura 60 mostra a evolução do potencial em circuito aberto em função do tempo de exposição e as curvas obtidas nos ensaios de polarização potenciodinâmica na solução eletrolítica de NaCl 3,5 %p. a 25 °C e 60 °C. O valor obtido de potencial de corrosão (E_{corr}) indica a nobreza do material, em que quanto maior seu valor mais nobre este se apresenta. Já a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), está associada à velocidade de corrosão do material, em que quanto menor seu valor, menor a velocidade de corrosão. De acordo com McCafferty (2005), a i_{corr} pode ser calculada pelo método de extrapolação de Tafel a partir dos gráficos potenciodinâmicos. Neste estudo, os valores obtidos de i_{corr} por este método é compatível com as taxas reais de corrosão de aços carbono na água do mar. Dessa forma os valores apresentados de i_{corr} foram calculados pela extrapolação da reta de Tafel catódica até o potencial de corrente nula.

Figura 60 – a) e c) Potencial em circuito aberto vs. tempo e b) e d) curva de polarização potenciodinâmica para o aço 52100C e 52100M na condição Como Recebido, em solução NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C, respectivamente

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando-se os gráficos da Figura 60 a e c, para 25 e 60 °C, respectivamente, o potencial em circuito aberto diminui com o tempo tendendo a se estabilizar após 2 horas de exposição para potenciais mais negativos. Este comportamento é típico de sistemas de corrosão, estando associado à dissolução do material, explicando a variação de potenciais mais nobres para potenciais menos nobres, indicando um comportamento ativo [MCCAFFERTY, 2005]. No ensaio realizado a 25 °C é possível observar uma queda brusca de potencial, que indica que a solução eletrolítica está reagindo com a camada superficial do metal [CORNELL; SCHWERTMANN, 2000]. O aumento posterior dos valores de potencial pode ser associado à formação de uma camada de óxido que então é dissolvida progressivamente [GENTIL, 2011; MATSUSHIMA, 2000; MCARTHUR, 1988; RAMANATHAN, 1997; TALBOT, D.; TALBOT, J., 1998].

Analizando as curvas de polarização anódica em NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C (Figura 60 b e d, respectivamente), não se observa o fenômeno de passivação do material, ou seja, os dois aços na condição Como Recebido são ativos e muito semelhantes [GENTIL, 2011; RAMANATHAN, 1997].

Dessa forma, é plausível assumir que as reações envolvidas no processo corrosivo nos dois aços na condição Como Recebido na solução que simula a água do mar a 25 e 60 °C, são [GENTIL, 2011; MATSUSHIMA, 2000; MCARTHUR, 1988; RAMANATHAN, 1997; TALBOT, D.; TALBOT, J., 1998]:

Já as curvas de polarização catódica correspondem à reação de redução do oxigênio:

Quando as concentrações dos íons Fe^{2+} e OH^{-} , que estão próximos à superfície do aço, excedem sua solubilidade no meio, o primeiro produto sólido é formado (insolúvel em água):

A precipitação de um sólido partindo de uma fase líquida necessita de energia para criar uma interface sólido/líquido, que costuma ser inferior em uma superfície pré-existente (nucleação heterogênea) que a partir do líquido (nucleação homogênea). Portanto, embora $Fe(OH)_2$ seja produzido de uma interação de espécies em solução, este é usualmente depositado na superfície do aço.

A deposição inicial de $Fe(OH)_2$ é um produto provisório que é lentamente oxidado para composições próximas à fase de Fe^{3+} hidratado estável, pela equação:

Ou seja, a camada óxida depositada na superfície do aço de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ age como uma barreira, em que o oxigênio deve difundir para alcançar a superfície metálica, para que então a reação catódica possa ocorrer. Porém, a presença de cloretos faz com que os íons de Fe^{2+} sejam mais solúveis e móveis, podendo se mover para regiões distantes da interface metal-líquido, e reajam com as hidroxilas $(\text{OH})^-$ longe da região de dissolução. Dificultando a formação do filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ na superfície do aço, podendo, então, acelerar o processo de corrosão do material [MCARTHUR, 1988].

A Figura 61 apresenta o aspecto geral da superfície corroída dos aços 52100C e 52100M nas duas temperaturas em estudo em solução de NaCl 3,5 %p, após os ensaios de potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica. As micrografias indicam que a corrosão destes se deu somente nas lamelas de ferrita do microconstituente perlítico, sem a presença de filmes óxidos.

Figura 61 – Aspecto geral da superfície corroída após 2 h de imersão + polarização em NaCl 3,5 %p. nos aços: a) 52100C; e, b) 52100M a 25 e 60 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

A corrosão de aços em água do mar é controlada pela taxa fornecida de oxigênio dissolvido na superfície do aço. A concentração de oxigênio na superfície da água é inversamente proporcional a temperatura. Porém, o coeficiente de difusão de oxigênio aumenta com o aumento da temperatura e a taxa de corrosão do aço, em uma determinada concentração de oxigênio, aproximadamente dobra a cada 30 °C de aumento de temperatura [MATSUSHIMA, 2000]. Dessa forma, as maiores taxas de corrosão para os aços ensaiados a 60 °C são explicadas pela dissolução contínua dos aços, podendo-se observar uma oscilação nos valores de potencial, que pode estar associada à quebra do filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Com base no potencial de corrosão (E_{corr}) obtido em circuito aberto após 2 horas de exposição e na densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), tem-se que o aço 52100C é mais nobre e possui menor velocidade de corrosão que o aço 52100M na condição Como Recebido a 25 e 60 °C, já que possui um potencial 66 e 33 mV mais positivo e uma densidade de corrente de corrosão 75 e 14,4 % menor que o aço 52100M, respectivamente.

A maior resistência a corrosão apresentado pelo aço 52100C ocorre provavelmente pela menor quantidade de tensões internas existentes, já que possui menor quantidade de elementos em solução sólida na fase ferrita, onde a corrosão ocorre preferencialmente (Figura 61) [RAMANATHAN, 1997].

O comportamento à corrosão do aço AISI 52100 na condição comumente utilizada na indústria (temperado e revenido) em solução de NaCl foi observado por diversos autores (Tabela 13). Amman et al., 2018 estudou o comportamento à corrosão de duas microestruturas diferentes para o aço AISI 52100, em solução de NaCl 0,6 M (água do mar). Uma com microestrutura esferoidizada, com uma grande quantidade de carbonetos não dissolvidos, e outra para a condição temperada e revenida (conforme aplicado na indústria), com uma microestrutura contendo finas agulhas de martensita, com pequenas regiões de austenita retida e com uma grande quantidade de finos carbonetos ricos em Cr não dissolvidos. O autor explica que o baixo valor de i_{corr} observado para o aço temperado e revenido é consequência da presença desses finos carbonetos, que pode ser associada à formação de uma camada óxida passivadora espessa. Os resultados obtidos por Härkönen et al. (2011), em solução de NaCl 0,2 M, também estão associados à microestrutura do aço AISI 52100 temperado e revenido. Já Xie, Alpas e Northwood (2005) estudaram os efeitos dos tratamentos térmicos de recozimento (750 °C por 1 hora, resfriamento ao forno), têmpera (austenitização a 900 °C por 1 h, resfriada em água) e revenimento das amostras temperadas (10 h a 650 °C) na resistência à corrosão do aço AISI 52100 em solução de 2g/l de NaCl. Mostrando que o tratamento de revenimento dá origem às menores cinéticas de corrosão, por possuir menor resistência a polarização, que é inversamente

proporcional a velocidade de corrosão, e por possuir menor energia de deformação armazenada devido ao tratamento térmico, o que indica a menor atividade termodinâmica e eletroquímica dentre os tratamentos estudados. Apesar dos valores de i_{corr} da amostra temperada ser menor que a da amostra após revenimento. Portanto, a comparação dos resultados de potencial em circuito aberto e polarização com os obtidos na literatura é bastante desafiador devido às diferenças nos sistemas de corrosão. Já que estes parâmetros são dependentes da preparação superficial e do histórico de tratamentos térmicos que os materiais foram submetidos, além das diferenças de soluções e temperaturas. [HÄRKÖNEN et al., 2011; ROBIN et al., 2008].

Tabela 13 – Parâmetros de E_{corr} e i_{corr} para testes conduzidos no aço AISI 52100

Aço AISI 52100	Condições de corrosão*	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)
Esferoidizado**	NaCl 0,6 M (água do mar)	- 0,659	$1,39 \cdot 10^{-4}$
Temperado e revenido**	NaCl 0,6 M (água do mar)	-0,605	$9,20 \cdot 10^{-9}$
Temperado e revenido***	NaCl 0,2 M, T = 35 °C	-0,750	$4,3 \cdot 10^{-7}$
Temperado e revenido ^{IV}	NaCl 0,2 M	-0,672	-
Austenitizado (1000 °C por 4h) e temperado em óleo ^V	NaCl 3,5 %p. (água do mar)	-0,590	$8,1 \cdot 10^{-6}$
Recozido (0 J/mol) ^{VI}	NaCl 2g/l	-0,662	$1,29 \cdot 10^{-5}$
Temperado (2249 J/mol) ^{VI}	NaCl 2g/l	-0,403	$0,96 \cdot 10^{-5}$
Temperado e revenido (6 J/mol) ^{VI}	NaCl 2g/l	-0,563	$1,07 \cdot 10^{-5}$

*as temperaturas foram informadas quando diferentes de 25 °C.

Fonte: **Amann; Waidele; Kailer, 2018; *** Härkönen et al., 2011; ^{IV}Díaz et al., 2011; ^VFernandes et al., 2015; ^{VI}Xie, Alpas e Northwood, 2005.

4.1.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Tanto o aço 52100C quanto o aço 52100M na condição Como Recebido comportaram-se ativamente na solução de NaCl 3,5 %p. nas duas temperaturas em estudo. Ou seja, a superfície dos aços foi constantemente dissolvida durante o processo de corrosão. Dessa forma, o circuito equivalente utilizado para a modelagem dos resultados obtidos pelo ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica para os dois aços em estudo na condição Como Recebido, foi o mesmo descrito por Díaz et al. (2011), Härkönen et al. (2011) e Mutyala, Ghanbari e Doll (2017), ilustrado na Figura 34.

A Figura 62 apresenta os diagramas de Bode para os dois aços na condição Como Recebido em NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C.

Figura 62 – Diagrama de Bode (módulo de Z e ângulo de fase vs. frequência) para os aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido em solução de NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

No diagrama de Bode, o módulo de impedância Z e o ângulo de fase (θ) são representados como função da frequência logarítmica. Os resultados de módulo de impedância obtidos em altas frequências representam a resistência da solução e em baixas frequências a resistência à transferência de carga do material, ou seja, a baixa frequência (0,01 Hz) o módulo Z pode ser considerado como uma medida de resistência à corrosão do material [HÄRKÖNEN et al, 2011; MANSFELD; TSAI, 1991]. Já o ângulo de fase ilustra o comportamento do material, em que se $\theta = -90^\circ$, o eletrodo se comporta como um capacitor ideal, e se $\theta = 0^\circ$, o eletrodo se comporta como uma resistência. De maneira geral, θ tende a 0° em altas e baixas frequências, e é próximo a -90° para frequências intermediárias. Dessa forma, quanto maior a faixa de frequências intermediárias próximo a -90° , mais estável é o material no meio corrosivo [HÄRKÖNEN et al, 2011]. A Tabela 14 sumariza os resultados obtidos dos diagramas de Bode para os aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido.

Tabela 14 – Módulo de Impedância à baixa frequência (0,01 Hz) dos aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido em solução de NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C

Temperatura	Amostra	Z ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
25 °C	52100C	1034
	52100M	952
60 °C	52100C	268
	52100M	204

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros de modelagem dos dados de impedância eletroquímica obtidos para o aço 52100C e 52100M em NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C, baseado no circuito equivalente apresentado na Figura 34, estão apresentados na Tabela 15. Considerando que os valores de χ^2 são da ordem de 10^{-4} , o que confirma um erro inferior a 10 % na modelagem dos dados.

Tabela 15 – Dados da simulação da espectroscopia de impedância eletroquímica para os aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido em NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C e para o aço AISI 52100 obtidos na literatura

Temperatura	Solução	Amostra	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 (F/cm^2)	n	R_2 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
25 °C	NaCl 3,5 %p.	52100C*	4,22	$1,65 \cdot 10^{-3}$	0,81	1,09
		52100M*	4,05	$1,75 \cdot 10^{-3}$	0,78	1,03
		AISI 52100 Temp. e Rev.**	8,95	$6,61 \cdot 10^{-4}$	0,75	6,95
	NaCl 0,2 M	AISI 52100 Temp. e Rev.***	40,44	$6,73 \cdot 10^{-5}$	0,79	14,56
35 °C	NaCl 0,2 M	AISI 52100 Temp. e Rev. ^{IV}	36,96	$4,77 \cdot 10^{-5}$	0,84	18,48
60 °C	NaCl 3,5 %p.	52100C*	2,09	$4,15 \cdot 10^{-3}$	0,66	0,32
		52100M*	2,32	$2,39 \cdot 10^{-3}$	0,77	0,22

Fonte: *Elaborado pelo autor, **Mutyal; Ghanbari; Doll, 2017, ***Díaz et al., 2011 e ^{IV}Härkönen et al., 2011.

Dentre os parâmetros calculados no processo de modelagem pelo circuito equivalente, a resistência à transferência de carga (R_2) é o parâmetro que mede a resistência à corrosão do material de estudo. Portanto, quanto maior for seu valor maior a resistência à corrosão.

Com base nos valores de R_2 e do módulo de impedância à baixas frequências ($|Z|$), a resistência à corrosão a 25 e 60 °C do aço 52100C é superior à do aço 52100M na condição Como Recebido. Sendo mais proeminente esta diferença nos ensaios realizados a 60 °C, para os valores de R_2 , o aço 52100C apresenta a 25 °C um valor 5,8 % maior que o aço 52100M e 45,5 % maior a 60 °C. O mesmo comportamento é observado para os valores de $|Z|$ à 0,01 Hz. Demonstrando que a influência das tensões internas existentes na microestrutura é mais

significativa em maiores temperaturas no meio corrosivo de NaCl 3,5 %p., considerando que em maiores temperaturas a taxa de difusão do oxigênio é maior [MATSUSHIMA, 2000].

Os valores calculados no processo de modelagem no presente trabalho para o aço 52100C apresentam grande discrepância com os valores obtidos por, Díaz et al. (2011), Härkönen et al. (2011) e Mutyala, Ghanbari e Doll (2017), provavelmente devido às diferenças na preparação superficial e do histórico térmico do aço AISI 52100, que influencia a microestrutura resultante, além da diferença de temperatura e solução para este último. Dificultando a comparação com os resultados apresentados na literatura.

Os dois aços na condição Como Recebido apresentaram um comportamento mais capacitivo que resistivo, com ângulo de fase máximo próximo a 70° a 25°C e 60° a 60°C , porém não obtiveram uma faixa de frequências intermediárias com ângulo de fase próximo ao máximo com grande extensão. Esta baixa extensão está relacionada ao comportamento ativo sob corrosão dos dois aços [OLIVEIRA, 2014].

Portanto, de uma maneira geral, há concordância entre os resultados das curvas de polarização e de impedância, ou seja, o aço 52100C possui menor densidade de corrente de corrosão e maiores valores de $|Z|$ à baixa frequência e R_2 . Sugerindo uma diminuição da resistência à corrosão com o aumento de tensões internas existentes na microestrutura dos aços em estudo.

4.2 Estado Normalizado

4.2.1 Caracterização microestrutural

As microestruturas formadas durante o tratamento de normalização dos aços 52100C (52100CN) e 52100M (52100MN) se mostraram muito similares umas das outras. Observando-se a Figura 63, tem-se que a microestrutura formada pelos dois aços em estudo é constituída por perlita e carbonetos precipitados nos contornos de grãos austeníticos, além da presença de finos carbonetos em toda a matriz, como pode ser observado nas imagens obtidas por MEV (Figura 63b), estrutura esta condizente com a literatura. Silva e Mei (2006) mostram que para aços hipereutetóides sob tratamento de normalização, há uma distribuição mais uniforme dos carbonetos existentes, minimizando a precipitação de cementita proeutetóide nos contornos de grão austenítico.

O principal objetivo do tratamento de normalização é o refinamento da microestrutura, além de melhorar sua uniformidade em aços fundidos, forjados ou laminados [CHIAVERINI, 2008; COLPAERT, 2008]. Comparando-se as imagens obtidas para o aço 52100C e 52100M após este tratamento (Figura 63) à condição Como Recebido (Figura 44), nota-se um claro refinamento dos grãos em que o diâmetro médio dos grãos para o aço 52100CN é de 13 μm , enquanto para o aço 52100MN é de aproximadamente 6 μm . Ou seja, uma diminuição de 31,6% para o aço 52100CN e de 45,5 % para o aço 52100MN.

Nas imagens obtidas pelo MEV (Figura 63b) para os dois aços em estudo, é possível visualizar a presença de carbonetos mais grosseiros localizados preferencialmente nos contornos de grãos e carbonetos mais refinados dispersos na matriz. Apesar desta diferença a análise via difratometria de raios X (Figura 64) identificou somente as fases ferrita (α) e cementita (Fe_3C).

Assim, como para a condição Como Recebido, a análise de EDS para a condição Normalizado, apresentou teor constante de Cr, independentemente da região analisada, e variação nos teores de Si e Mn, entre os aços 52100CN e 52100MN. As regiões analisadas para o estado Normalizado estão indicadas na Figura 63b e os valores relativos obtidos, na Tabela 16.

Figura 63 - Microestruturas dos aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado. Ataque realizado com Nital 3%: a) MO; e, b) MEV

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16 – Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*) para os aços 52100C e 52100M no estado Normalizado

Elemento (% em peso)	52100CN	52100MN	
	1	2	3
Si	0,35	1,96	2,15
Cr	1,56	1,44	1,39
Mn	-	1,18	1,09
Fe	98,09	95,42	95,37

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 Caracterização por difratometria de raios X

A Figura 64 apresenta a análise feita por difratometria de raios X para os aços 52100CN e 52100MN. Assim como indicam as análises das microestruturas obtidas via MO e MEV dos aços 52100CN e 52100MN, seus difratogramas apresentam somente as fases ferrita α e Fe_3C . Dessa forma, há a presença de um pico de elevada intensidade associado à fase α (Ferrita) referente ao plano (110) em $20,16^\circ$ e picos referentes à fase Fe_3C , cementita, com pico de maior intensidade, coincidente à fase α , em $20,33^\circ$ referente ao plano (031).

Após refinamento dos parâmetros de rede destas fases para a condição Normalizada (Tabela 17), também há variação destes em comparação ao reportado na literatura. Este fato decorre da substituição dos átomos de Fe pelos elementos de liga tanto da ferrita quanto da cementita, que de acordo com a análise de EDS são os elementos Si, Mn e Cr [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; LIU et al., 2016; NAKASE; BERNSTEIN, 1988; SILVA; MEI, 2010].

Figura 64 - Difratograma de raios X dos aços 52100CN e 52100MN no estado Normalizado

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 17 – Parâmetros de rede das fases presentes nos aços 52100CN e 52100MN no estado Normalizado

Parâmetro de Rede	52100CN		52100MN		Valores da Literatura	
	Ferrita (α)*	Fe ₃ C*	Ferrita (α)*	Fe ₃ C*	Ferrita (α)**	Fe ₃ C***
	80,7%	19,3%	71,3%	28,7%		
a (Å)	2,863	5,019	2,862	4,932	2,866	5,079
b (Å)	2,863	6,761	2,862	6,834	2,866	6,730
c (Å)	2,863	4,510	2,862	4,521	2,866	4,514
V (Å ³)	23,46	153,02	23,44	152,38	23,55	154,29
α (°)	90	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90	90	90

Fonte: *Elaborado pelo autor; **Swanson et al., 1967 e ***Lohberg, 1961.

Como observado para a condição Como Recebido, o aço 52100CN e 52100MN, apresentaram uma variação de 0,1 e 0,14 % nos parâmetros de rede da ferrita e de 0,8 e 1,2 % no volume da cementita, respectivamente. Indicando a substituição dos átomos de Fe por Si, Mn e Cr na ferrita e Mn e Cr na cementita [BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; LIU et al., 2016; NAKASE; BERNSTEIN, 1988; SILVA; MEI, 2010;].

4.2.3 Caracterização mecânica

Para o estado Normalizado, o aço 52100CN apresentou dureza de $384 \pm 6,8$ HV e energia absorvida no impacto de $5,77 \pm 0,56$ J. E o aço 52100MN, apresentou dureza de $496,8 \pm 23,7$ HV e energia absorvida no impacto de $12,88 \pm 1,25$ J (Figura 65).

Figura 65 - Dureza vs. Energia Absorvida no Impacto para os aços 52100C e 52100M no estado Normalizado

Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar da presença de carbonetos precipitados na microestrutura do aço 52100CN, sua dureza e energia absorvida no impacto se assemelha ao material 52100C. Ou seja, sua dureza é decorrente dos elementos presentes em solução sólida [FU; FURUHARA; MAKI, 2004; LIU, et al., 2016], sendo apenas 2% inferior àquela obtida na condição Como Recebido, apesar do menor tamanho de grão. Já a energia absorvida no impacto após tratamento de normalização é 3,5 % menor do que na condição Como Recebido, devido a presença de carbonetos grosseiros precipitados nos contornos de grãos austeníticos, que como observado por Lee, S., Lee, D. Y. e Asaro (1989) e Marcomini (2012), leva à um micromecanismo de fratura frágil com uma mistura entre fratura trans e intergranular, apesar de ser possível observar pequenos veios de microcavidades. Pode-se observar na Figura 66a regiões facetadas e de decoesão de contornos de grão, que podem ter sua origem no mecanismo descrito por Zener (1948), devido à presença de carbonetos nos contornos de grão.

Já o aço 52100MN obteve uma dureza 29,4 % maior e uma energia absorvida no impacto 123,2 % maior que o aço 52100CN e 20,9 e 209,8 % maior que na condição Como Recebido, respectivamente. Essa maior dureza pode ser explicada, além da presença de elementos em

solução sólida, pelo menor tamanho de grão, tendo em vista que o tratamento de normalização foi mais efetivo no refino da microestrutura do aço modificado e pela maior quantidade de carbonetos precipitados. O aumento na energia absorvida no impacto para o aço 52100MN provavelmente está relacionado à presença dos carbonetos distribuídos mais uniformemente na matriz que no aço 52100CN (Figura 63a), apesar da presença de carbonetos mais grosseiros precipitados nos contornos de grão.

Quando se compara a energia absorvida no impacto do aço 52100MN às obtidas com o aço AISI 52100 sob microestrutura martensítica revenida, comumente utilizada na indústria, observa-se um aumento de 415 % para os valores obtidos por Lee et al. (2009) e de 115 % para os resultados de Marcomini e Goldenstein (2014). Lee et al. (2009) obtiveram uma energia absorvida no impacto de 2,5 J, com um tratamento de austenitização a 840 °C, resfriado em óleo aquecido a 100 °C e revenido a 180 °C. Já Marcomini e Goldenstein (2014) obtiveram uma energia absorvida de 6 J, com um tratamento de austenitização a 865 °C, temperado em óleo a 200 °C e revenido a 250 °C.

Pela análise da superfície de fratura do aço 52100MN após ensaio de impacto (Figura 66b), também se pode observar uma fratura mista, dútil (microcavidades) e frágil trans e intergranular (superfícies facetadas de quase-clivagem e decoesão dos contornos de grão).

Figura 66 - Aspecto geral da superfície de fratura sob ensaio de impacto no estado Normalizado para: a) 52100CN e b) 52100MN

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos nos ensaios de tração realizados a 25, 300 e 400 °C estão apresentados na Figura 67 e Tabela 18. É importante ressaltar que os resultados apresentados

na Tabela 18 correspondem aos valores médios de cada propriedade obtida para os CP ensaiados de cada condição.

Figura 67 – Curva tensão vs. deformação para os aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado realizados a: a) 25 °C; b) 300 °C; e, c) 400 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 18 – Parâmetros dos ensaios de tração realizados nos aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado a 25, 300 e 400 °C

Normalizado						
Parâmetro	25 °C		300 °C		400 °C	
	52100CN	52100MN	52100CN	52100MN	52100CN	52100MN
σ_e (MPa)	628,47 ± 3,63	759,53 ± 4,20	826,44 ± 113,93	857,22 ± 80,56	628,27 ± 5,27	674,92 ± 15,60
E (GPa)	210,21 ± 1,19	195,28 ± 6,87	234,51 ± 12,86	219,20 ± 35,86	136,60 ± 11,54	181,28 ± 8,52
LRT (MPa)	653,57 ± 8,97	764,40 ± 2,50	1347,36 ± 103,36	1414,09 ± 78,22	1053,56 ± 13,63	1181,41 ± 12,73
σ_r (MPa)	648,83 ± 9,47	737,53 ± 7,37	1192,98 ± 81,43	1098,87 ± 5,00	516,38 ± 22,16	634,35 ± 24,52
ϵ (%)	0,96 ± 0,03	1,10 ± 0,05	10,20 ± 1,39	12,86 ± 0,57	23,55 ± 0,55	24,29 ± 0,94

Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando o endurecimento por solução sólida gerado pela presença dos átomos de Si e Mn na ferrita, menor tamanho de grão e maior quantidade de carbonetos presentes no aço 52100MN comparado ao aço 52100CN, o ensaio de tração a 25 °C está em acordo com os resultados de dureza e impacto. Em que, observa-se somente um aumento de 16,08 % para o limite de escoamento (σ_e), 17 % para o limite de resistência à tração (LRT) e uma deformação (ϵ) 14,58 % maior para o aço 52100MN, quando comparado ao aço 52100CN. Porém, quando se compara com os resultados obtidos na condição Como Recebido observa-se uma diminuição de 13,3 % no limite de escoamento (σ_e) e 18,5 % no limite de resistência à tração (LRT) para o aço 52100CN em relação ao 52100C. Além disso, observa-se uma redução de 9,3 % limite de escoamento (σ_e) e 13 % no limite de resistência à tração (LRT) para o aço 52100MN em relação ao 52100M. Ou seja, a resistência à tração dos aços normalizados, a 25 °C, foi inferior à condição Como Recebido, provavelmente devido à presença de carbonetos localizados nos contornos de grão nos dois aços em estudo após o tratamento de normalização.

Os parâmetros de tração (LRT e ϵ) obtidos para os aços 52100CN e 52100MN a 25 °C se apresentaram inferiores aos obtidos por Linkewitz (1998) e Tinsher, Bomas e Mayr (2002), que realizaram ensaios de tração a 25 °C no aço AISI 52100 com microestrutura bainítica, obtida através da austenitização à 855 °C por 20 min, seguida do tratamento isotérmico por 6 h a 220 °C. Obtendo um LRT de 2600 ± 30 e 2483 ± 54 MPa e uma ϵ de $2,8 \pm 1,1$ e $2,7 \pm 0,4$ %, respectivamente. As diferenças de valores, apesar do mesmo tratamento térmico, foram observadas pela presença de austenita retida, ocasionada pelos métodos de obtenção do material base. Tinsher, Bomas e Mayr (2002) obteve 7 % de austenita retida, enquanto Linkewitz (1998) não obteve.

Assim como para os ensaios de tração a quente realizados na condição Como Recebido, os aços 52100CN e 52100MN apresentaram valores coerentes aos obtidos a 25 °C, ou seja, os graus de maior e menor resistência a frio, apresentaram maior e menor resistência à quente (Figura 67 e Tabela 18). Sendo que os valores de ductilidade e limite de resistência à tração (LRT) no ensaio à quente são maiores do que os observados à temperatura ambiente, provavelmente devido à precipitação de carbonetos, assim como foi observado para os aços na condição Como Recebido. Comparando-se o aço 52100CN ao 52100MN, nos ensaios realizados a 300 °C, tem-se um aumento de apenas 3,7 % no limite de escoamento (σ_e) entre os dois aços, enquanto houve um aumento de 5 % no limite de resistência à tração (LRT) e uma deformação 26,1 % maior (ϵ) para o aço 52100MN.

Já a 400 °C, houve um aumento de 7,4 % no limite de escoamento (σ_e), 12,13 % no limite de resistência à tração (LRT) e uma deformação 3,14 % maior (ϵ) para o aço 52100MN, quando comparado ao aço 52100CN.

Os maiores valores de LRT para os dois aços em estudo sugerem a presença e permanência do carboneto ϵ ainda em 400 °C, sendo mais estável no aço 52100MN pela maior quantidade de Si na composição química. Ou seja, os maiores valores de LRT a 300 e 400 °C para o aço 52100MN sugerem que a transição ϵ -Fe₃C e o “engrossamento” dos carbonetos foram retardados pelo efeito do Si na atividade do C.

A Figura 68 e Figura 69 apresentam as microestruturas dos aços 52100CN e 52100MN após o ensaio de tração a 300 e 400 °C, respectivamente. Para os dois aços em estudo após ensaio de tração à quente a microestrutura se manteve perlítica com carbonetos proeutetóide nos contornos de grão, além de carbonetos precipitados na matriz, conforme análises realizadas no aço Normalizado (Figura 63), porém com aspecto da deformação que foi imposta a região analisada, já que a região analisada está a apenas 2,5 mm da fratura.

Semelhante à condição Como Recebido, não foi possível identificar a precipitação dos carbonetos previstos na simulação termodinâmica e nem do carboneto ϵ , este último provavelmente devido às limitações das técnicas utilizadas. Dessa forma a análise de fases pela técnica de difratometria de raios X, também identificou somente as fases ferrita (α) e cementita (Fe₃C), com interferência do suporte de amostra nas análises (Figura 70, Figura 71 e Tabela 19).

Figura 68 - Microestruturas dos aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado após ensaio de tração a 300 °C. Ataque realizado com Nital 3% a) MO; e, b) MEV

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 69 - Microestruturas dos aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado após ensaio de tração a 400 °C. Ataque realizado com Nital 3% a) MO; e, b) MEV

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 70 – Difratoograma de raios X dos aços 52100CN e 52100MN no estado Normalizado após ensaio de tração a 300 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 71 – Difratoograma de raios X dos aços 52100CN e 52100MN no estado Normalizado após ensaio de tração a 400 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 19 – Parâmetros de rede das fases presentes nos aços 52100CN e 52100MN no estado Normalizado após ensaio de tração a 300 e 400 °C

Parâmetro de Rede	300 °C				400 °C				Valores da Literatura	
	52100CN		52100MN		52100CN		52100MN			
	Fe (α)*	Fe ₃ C*	Fe (α)*	Fe ₃ C*	Fe (α)*	Fe ₃ C*	Fe (α)*	Fe ₃ C*	Fe (α)**	Fe ₃ C***
	82 %	18 %	84,2%	15,8%	90,4%	9,6%	85,6%	14,4%		
a (Å)	2,853	5,188	2,851	5,216	2,856	5,030	2,853	4,490	2,866	5,079
b (Å)	2,853	6,712	2,851	6,705	2,856	6,726	2,853	6,760	2,866	6,730
c (Å)	2,853	4,563	2,851	4,579	2,856	4,553	2,853	4,59	2,866	4,514
V (Å ³)	23,22	158,87	23,17	160,12	23,30	154,05	23,23	139,33	23,55	154,29
α (°)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90

Fonte: *Elaborado pelo autor; **Swanson et al., 1967 e ***Lohberg, 1961

Analisando-se os resultados obtidos nas três temperaturas em que os ensaios de tração foram realizados nas amostras normalizadas, observa-se o mesmo comportamento obtido para a condição Como Recebido, em que há um aumento expressivo de resistência mecânica e ductilidade nas temperaturas de 300 e 400 °C em relação aos resultados obtidos a 25 °C. Sendo essa variação decorrente da presença de carbonetos na microestrutura. O comportamento dos aços 52100CN e 52100MN nas três temperaturas estão apresentados na Figura 72.

Figura 72 – Curva tensão vs. deformação em 25, 300 e 400 °C na condição Normalizado para os aços: a) 52100CN e b) 52100MN

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise fractográfica (Figura 73 e Figura 74), diferentemente da condição Como Recebido, revela que a fratura se caracterizou como dúctil, tanto a 300 °C quanto a 400 °C. Observa-se somente a presença de microcavidades esféricas, características de cargas de tração uniaxiais, independentemente da composição do aço (52100CN ou 52100MN). De acordo com Pelloux e McMillan (1965) inclusões e partículas de segunda fase estão envolvidas na iniciação de microcavidades e, como observado por Syniuta e Corrow (1979), carbonetos precipitados podem ser similarmente responsáveis pela iniciação dessas, que crescem e coalescem para a produção da fratura pela deformação plástica do material. Mostrando que o tratamento de normalização, além de ter refinado a microestrutura, a presença dos carbonetos precipitados deixou o material com microestrutura mais homogênea, já que a fratura ocorreu pelo

mecanismo dúctil (formação e coalescimento de alvéolos). As fractografias ainda mostra que houve um menor engrossamento dos carbonetos para o aço 52100MN em relação ao aço 52100CN pelo menor diâmetro dos alvéolos, o que está condizente com o efeito retardador do Si na atividade do C.

Figura 73 - Aspecto geral da superfície de fratura sob ensaio tração a 300 °C no estado Normalizado para: a) 52100CN e b) 52100MN

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 74 - Aspecto geral da superfície de fratura sob ensaio tração a 400 °C no estado Normalizado para: a) 52100CN e b) 52100MN

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3.1 Curva tensão vs. deformação de engenharia e verdadeira

A Figura 75 apresenta a curva tensão vs. deformação verdadeira em relação à de engenharia até o limite de resistência à tração (LRT) para os ensaios realizados nas temperaturas de 25, 300 e 400 °C. Os respectivos parâmetros das curvas, n e K , da Equação 8 para a condição Normalizado estão apresentados na Tabela 20.

Figura 75 – Comparação das curvas tensão vs. deformação de engenharia e verdadeira na condição Normalizado para ensaio realizado a: a) 25 °C; b) 300 °C; e, c) 400 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 20 – Parâmetros das curvas de tensão vs. deformação verdadeira realizados nos aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado a 25, 300 e 400 °C

Normalizado						
Parâmetro	25 °C		300 °C		400 °C	
	52100CN	52100MN	52100CN	52100MN	52100CN	52100MN
n	0,11	0,05	0,25	0,26	0,26	0,26
K (MPa)	1164	967	2837	2974	2337	2641

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analizando-se os resultados dos coeficientes da Equação 8 para a os ensaios realizados a 25 °C na condição Normalizado vê-se que, assim como a condição Como Recebido, K não foi condizente com os resultados de dureza, impacto e com os valores apresentados na curva tração vs. deformação de engenharia, já que foi 20,4 % maior para o aço 52100CN (1164 MPa) em relação ao 52100MN (967 MPa), e nos outros ensaios os maiores resultados de resistência foram do aço 52100MN. O coeficiente de encruamento n também foi maior para o aço 52100CN (0,11) em relação ao 52100MN (0,05) em 120 %, ou seja, o aço comercial Normalizado possui maior capacidade de encruar que o aço 52100MN, já que o aço 52100MN possui uma microestrutura com tamanho de grão 53,8 % menor que o aço 52100CN com mais elementos de liga em solução sólida, fazendo com que a movimentação, interação e multiplicação das discordâncias geradas sejam menores que no aço 52100CN.

Assim como observado para a condição Como Recebido, os coeficientes da Equação 8 para os ensaios a 300 e 400 °C se apresentaram significativamente maiores que para os ensaios realizados a 25 °C, pela maior interação, movimentação e multiplicação de discordâncias em maiores temperaturas, aliado à presença dos carbonetos precipitados, que bloqueiam as discordâncias. Porém, diferentemente do observado na condição Como Recebido, a capacidade de encruamento nas temperaturas de 300 e 400 °C são semelhantes, apesar da diferença de tamanho de grão entre os aços e composição química, portanto ressaltando a influência dos carbonetos precipitados durante os ensaios nas duas temperaturas. O coeficiente K não apresentou diferenças significativas para a engenharia. Apresentou-se 4,8 % maior para o aço 52100MN (2974 MPa) em relação ao 52100CN (2837 MPa) a 300 °C e 13 % maior a 400 °C, o que está coerente com os resultados obtidos nos ensaios apresentados anteriormente, em que o aço 52100MN apresenta maior resistência que o 52100CN.

4.2.4 Ensaio de corrosão

4.2.4.1 Potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica

O potencial em circuito aberto em função do tempo e as curvas obtidas nos ensaios de polarização potenciodinâmica para os aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado na solução eletrolítica de NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C estão apresentadas na Figura 76.

Figura 76 - a) e c) Potencial em circuito aberto vs. tempo e b) e d) curva de polarização potenciodinâmica para o aço 52100CN e 52100MN na condição Normalizado, em solução NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C, respectivamente

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nos gráficos de potencial em circuito aberto em função do tempo e de polarização potenciodinâmica, os aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado apresentaram um comportamento ativo similar à condição Como Recebido. A 25 °C os dois aços também apresentaram uma queda brusca de potencial, seguida de um aumento e posterior queda gradativa, relacionada à reação da solução com a camada superficial do metal e posterior formação da camada óxida de $Fe(OH)_2$ que é então dissolvida progressivamente [GENTIL, 2011; MATSUSHIMA, 2000; MCARTHUR, 1988; RAMANATHAN, 1997; TALBOT, D.;

TALBOT, J., 1998]. E, a 60 °C também há a presença de oscilações no potencial no decorrer do tempo, que sugerem a quebra do filme óxido pelo maior coeficiente de difusão do oxigênio em maiores temperaturas [MATSUSHIMA, 2000]. Entretanto, diferentemente da condição Como Recebido, o aço 52100MN na condição Normalizado possui maiores valores de E_{corr} em relação ao aço 52100CN, sendo de 31 e 23 mV a 25 e 60 °C, respectivamente, além da presença de maior quantidade de oscilações no aço 52100CN.

As curvas de polarização catódica e anódica do aço 52100CN se assemelham àquelas obtidas na condição Como Recebido, já para o aço 52100MN há a formação de produtos da corrosão que aderiram a superfície. Ou seja, os dois aços na condição Normalizada são ativos, podendo-se assumir que as reações envolvidas no processo corrosivo do material são as mesmas da condição Como Recebido. Porém, o aço 52100MN a 25 e 60 °C apresenta uma variação na curva anódica associada à quebra do produto que aderiu à superfície durante o processo de corrosão. Para o cálculo do potencial de quebra da camada (E_p), utiliza-se o método das tangentes [RAMANATHAN, 1997; TALBOT, D.; TALBOT, J., 1998], como indicado na Figura 77.

Figura 77 – Método da tangente para obtenção de E_p do aço 52100MN a: a) 25 °C e b) 60 °C. Curva de polarização potenciodinâmica em solução NaCl 3,5 %p.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, com base nos dados de E_{corr} , os aços na condição Normalizado 52100CN e 52100MN são mais nobres que na condição Como Recebido. Para os ensaios de potencial em circuito aberto realizados a 25 e 60 °C o aumento de E_{corr} é mais significativo para o aço 52100MN em relação ao 52100M (16,9 e 10,8 %, respectivamente) que o aumento observado para o aço comercial (4,4 e 3,8 %, respectivamente). Indicando que o tratamento de normalização torna o aço 52100M mais estável em solução corrosiva de NaCl 3,5 %p.

Porém, quando se compara os valores de i_{corr} entre os dois aços normalizados 52100CN e 52100MN, apesar do aço modificado ser mais nobre que o aço comercial, as velocidades de corrosão (i_{corr}) são menores para o aço 52100CN a 25 e 60 °C (89,7 e 66,5 %, respectivamente), provavelmente devido à maior quantidade de tensões internas presentes no aço 52100MN, que são locais preferenciais para corrosão. Fato este que também explica a maior velocidade de corrosão encontrada para o aço 52100MN em comparação ao 52100M, enquanto que o aço 52100CN apresenta menores velocidades de corrosão que no aço 52100C.

Apesar da menor velocidade de corrosão do aço 52100CN nas duas temperaturas em relação ao aço 52100MN, a análise da superfície corroída do aço 52100CN mostra que a corrosão se deu nos contornos de grão e nas lamelas de ferrita do microconstituente perlítico, enquanto no aço 52100MN a corrosão se deu somente nas lamelas de ferrita (Figura 78). De acordo com Ramanathan (1997) os contornos de grão são locais mais ativos, propícios para a propagação da corrosão. Apesar do menor tamanho de grão do aço 52100MN, não foi possível observar corrosão nos contornos de grão deste aço nas duas temperaturas de estudo, este fato pode estar associado à maior homogeneidade dos carbonetos precipitados durante o tratamento de normalização no aço 52100MN. De acordo com Amman et al. (2018) e Oliveira (2015), a presença de finos carbonetos com alto teor de Cr distribuídos homogeneamente na microestrutura pode formar uma camada óxida protetora em aços.

Figura 78 - Aspecto geral da superfície corroída após 2 h de imersão + polarização em NaCl 3,5 %p. nos aços: a) 52100CN; e, b) 52100MN a 25 e 60 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

A camada aderida na superfície do aço 52100MN à 25 e 60 °C, indicada no ensaio de polarização potenciodinâmica (Figura 76b e d), foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura associado ao detector EDS em um ensaio interrompido. O ensaio foi conduzido a 60 °C com interrupção antes, mas próximo a completa quebra da camada formada (Figura 79). A análise indica a formação de uma camada aparentemente aderente e sem porosidades. Pela análise de EDS (Tabela 21) observa-se um valor de Cr superior onde há a camada em relação às regiões onde essa camada já foi quebrada, indicando a influência deste elemento na formação desta camada durante o ensaio.

Figura 79 - Aspecto da camada óxida formada durante ensaio de polarização potenciodinâmica no aço 52100MN em solução de NaCl 3,5 %p. à 60 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 21 – Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*) no ensaio interrompido de polarização potenciodinâmica do aço 52100MN à 60 °C em solução de NaCl 3,5 %p.

Elemento (% em peso)	52100MN – 60 °C	
	1	2
O	13,89	4,11
Si	0,76	0,57
Cr	5,45	2,17
Mn	0,31	0,70
Fe	79,59	92,46

Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar da formação de uma camada óxida durante o ensaio de corrosão do aço 52100MN nas duas temperaturas em estudo a presença de maior tensão interna na forma de defeitos da microestrutura acarretou uma maior velocidade de corrosão para este aço em relação ao aço 52100CN.

4.2.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Bode para os aços 52100CN e 52100MN em solução eletrolítica de NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C estão apresentados na Figura 81. Os resultados de módulo de impedância à baixa frequência ($|Z|$) estão sumarizados na Tabela 22. Considerando que o aço 52100CN possui o mesmo comportamento ativo em solução de NaCl 3,5 %p. nas temperaturas de 25 e 60 °C que o apresentado na condição Como Recebido, o circuito equivalente utilizado para a modelagem dos resultados obtidos no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica para este aço foi o mesmo utilizado por Díaz et al. (2011), Härkönen et al. (2011), Mutyala, Ghanbari e Doll (2017) e na condição Como Recebido deste trabalho (Figura 34). Já para o aço 52100MN que também se comportou ativamente, porém com formação de produtos de corrosão que aderiram à superfície, utilizou-se um circuito equivalente de duas constantes no tempo. A primeira representando a resistência do aço 52100MN e a segunda com a resistência dos produtos de corrosão aderidos à superfície, em relação à solução de NaCl 3,5 %p. Este circuito foi utilizado por Mutyala, Ghanbari e Doll (2017) para o aço AISI 52100 recoberto com Cr_xN e está representado esquematicamente na Figura 80, em que R_e corresponde à resistência da solução eletrolítica, R_1 e CPE_1 representam a resistência e capacitância dos produtos de corrosão aderidos à superfície e R_2 e CPE_2 representam a resistência à transferência de carga e a capacitância da dupla camada elétrica formada na interface solução-superfície metálica.

Figura 80 – Circuito equivalente para o aço 52100MN em solução de NaCl 3,5 %p a 25 e 60 °C

Fonte: Mutyala, Ghanbari e Doll, 2017.

Figura 81 - Diagrama de Bode (módulo de Z e ângulo de fase vs. frequência) para os aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado em solução de NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 22 - Módulo de Impedância à baixa frequência (0,01 Hz) dos aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado em solução de NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C

Temperatura	Amostra	Módulo de Impedância ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
25 °C	52100CN	948
	52100MN	795
60 °C	52100CN	242
	52100MN	136

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros de modelagem dos dados de impedância eletroquímica para os aços 52100CN e 52100MN em NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C, calculados a partir do circuito equivalente apresentado na Figura 34, encontram-se na Tabela 23. Da mesma maneira como calculado para

a condição Como Recebido, os valores de χ^2 são da ordem de 10^{-4} , o que confirma um erro inferior a 10 % na modelagem dos dados.

Tabela 23 - Dados da simulação da espectroscopia de impedância eletroquímica para os aços 52100CN e 52100MN na condição Normalizado em NaCl 3,5 %p. a 25 e 60 °C

Normalizado								
Temperatura	Amostra	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 (F/cm^2)	n_1	R_1 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 (F/cm^2)	n_2	R_2 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
25 °C	52100CN	3,94	-	-	-	$8,51 \cdot 10^{-4}$	0,74	1,02
	52100MN	3,33	$1,15 \cdot 10^{-6}$	0,83	0,004	$1,27 \cdot 10^{-3}$	0,72	0,82
60 °C	52100CN	2,28	-	-	-	$2,19 \cdot 10^{-3}$	0,76	0,25
	52100MN	2,17	$6,70 \cdot 10^{-3}$	0,70	0,13	$1,02 \cdot 10^{-1}$	0,79	0,04

Fonte: Elaborado pelo autor.

Baseando-se nos valores de R_2 e $|Z|$, a resistência à corrosão do aço 52100CN a 25 e 60 °C é superior à do aço 52100MN, confirmando os resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica. Para os ensaios realizados a 25 °C, os valores de R_2 e $|Z|$ do aço 52100CN foi 24,4 e 19,2 % superior ao do aço 52100MN, respectivamente. E, para os ensaios realizados a 60 °C, os valores de R_2 e $|Z|$ do aço 52100CN foi 525 e 77,9 % superior ao do aço 52100MN, respectivamente. Este mesmo comportamento foi observado para a condição Como Recebido, ou seja, apesar do tratamento térmico ter melhorado as propriedades mecânicas do aço 52100MN em relação ao 52100CN e aos apresentados na condição Como Recebido, houve geração de maior quantidade de defeitos na microestrutura, como contornos de grão e precipitação de carbonetos, que causam aumento das tensões internas do material, além da presença de maior quantidade de elementos em solução sólida para os aços 52100M e 52100MN. Gerando, portanto, regiões mais susceptíveis à corrosão [RAMANATHAN, 1997].

Quando se compara os resultados de impedância obtidos na condição Normalizado à Como Recebido, observa-se que houve uma diminuição nos valores, ou seja, que a condição Normalizado para os dois aços são menos resistentes à corrosão. Resultado este que difere dos obtidos na polarização potenciodinâmica, na qual o aço 52100CN possui maior resistência à corrosão que o aço 52100C. Oliveira (2014) explica que nestes casos os resultados de impedância são os mais confiáveis, pois as medidas de impedância eletroquímica são realizadas

a partir de uma pequena perturbação no potencial em torno do potencial de corrosão (10 mV). Enquanto os testes de polarização potenciodinâmica se iniciam em um potencial 0,5 V mais negativo que E_{corr} , e então é levado para valores mais nobres. Como a variação de potencial é muito mais severa no ensaio de polarização, podem ocorrer distúrbios na interface metal-solução, levando a medidas errôneas de densidade de corrente de corrosão.

Dessa forma, pode-se afirmar que a diminuição na resistência à corrosão para os dois aços na condição Normalizado em relação à condição Como Recebido, se deve ao aumento da quantidade de tensões internas na microestrutura.

5 CONCLUSÕES

- Os aços 52100C e 52100M na condição Como Recebido apresentaram microestrutura perlítica com carbonetos proeutetóide e propriedades mecânicas como fundidas e conformadas, ou seja, não passou por tratamentos térmicos prévios, com tamanho de grão de 19 e 11 μm , respectivamente;
- A análise de DRX para todas as condições estudadas mostrou picos relacionados às fases Ferrita e Cementita, com variações nos parâmetros de rede referentes à presença de elementos em solução sólida, principalmente Si, Mn e Cr;
- Não foi possível confirmar a presença dos diferentes carbonetos obtidos na simulação termodinâmica pelas técnicas de MO, MEV e DRX, com exceção da cementita. Apesar disso, os resultados dos ensaios de tração a quente sugerem a precipitação do carboneto ϵ ;
- A adição de Si e Mn ao aço AISI 52100 aumentou as propriedades mecânicas de dureza e tração a 25, 300 e 400 °C, porém causou a diminuição da capacidade de encruamento a 25 °C e da resistência à corrosão (aliado ao tamanho de grão). Os resultados de impacto mantiveram-se semelhantes;
- O tratamento de normalização resultou na homogeneização e no refinamento da microestrutura constituída por perlita e carbonetos precipitados preferencialmente nos contornos de grão austeníticos, além da presença de finos carbonetos em toda a matriz, para os dois aços em estudo. O tamanho de grão para o aço 52100CN foi de 13 μm e para o aço 52100MN de 6 μm ;
- O aço 52100CN quando comparado ao 52100C não apresentou aumento nas propriedades mecânicas de dureza, impacto e tração a 25 °C. Já o aço 52100MN em comparação ao 52100M apresentou aumento em todas as propriedades analisadas, decorrente do maior refino microestrutural e da maior quantidade de carbonetos precipitados, com exceção da tração a 25 °C;
- A capacidade de encruamento a 25 °C para os aços estudados pode ser representada da seguinte forma: 52100C > 52100M = 52100CN > 52100MN, devido à presença de elementos

em solução sólida, pela variação do tamanho de grão e, para os aços normalizados, pela presença de carbonetos precipitados;

- A maior precipitação de carbonetos aliado ao menor tamanho de grão do aço 52100MN em comparação ao 52100CN, gerou um aumento em todos os parâmetros dos ensaios de tração a 300 e 400 °C;

- Os ensaios de tração a 300 e 400 °C em comparação ao ensaio a 25 °C, mostraram um aumento de resistência, ductilidade e capacidade de encruamento, devido à precipitação de carbonetos durante os ensaios e sua interação com as discordâncias na condição Como Recebido e na Normalizado, sendo estes possivelmente carboneto ϵ ;

- O tratamento de normalização no aço 52100MN apresentou aumento de energia absorvida no impacto quando comparado aos valores obtidos na literatura para a rota de tratamento térmico usualmente utilizada na indústria (têmpera e revenimento), com a vantagem de ser em apenas uma etapa. Porém, a dureza obtida é inferior à necessária para aplicações em rolamentos;

- Todas as amostras analisadas em solução corrosiva de NaCl 3,5 %p. (água do mar) apresentaram comportamento ativo nas duas temperaturas em estudo;

- Pelas análises de impedância eletroquímica, a resistência à corrosão dos aços a 25 e 60 °C em solução de NaCl 3,5 %p. pode ser representada por: 52100C25 > 52100M25 > 52100CN25 > 52100MN25 > 52100C60 > 52100CN60 > 52100M60 > 52100MN60;

- A adição de Si e Mn aliado ao tratamento de normalização têm efeitos no tamanho de grão, melhora a dureza, a tenacidade ao impacto e confere maior resistência a tração a 25, 300 e 400 °C. Porém, resulta em menor resistência à corrosão que o aço AISI 52100 na condição comumente utilizada nas indústrias. Assim, o aço 52100MN se mostrou adequado para utilização em maiores temperaturas que não exijam resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5 %p.

REFERÊNCIAS

AARONSON, H. I.; DOMIAN, H. A.; POUND, G. M. Thermodynamics of the austenite - proeutectoid ferrite transformation II, Fe-C-X alloys. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 236, p. 768-780, 1966.

ABNT NBR ISO148-1, **Materiais metálicos - Ensaio de Impacto por Pêndulo Charpy - Parte 1: Método de Ensaio**. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ABNT NBR ISO 6892-1, **Materiais Metálicos - Ensaio de Tração - Parte 1: Método de Ensaio à Temperatura Ambiente**. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ABNT NBR ISO 6892-2, **Materiais Metálicos - Ensaio de Tração - Parte 2: Método de Ensaio à Temperatura Elevada**. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

AKBASOGLU, F. C.; EDMONDS, D. V. Rolling contact fatigue and fracture crack propagation in 1C-1.5Cr bearing steel in the bainitic condition. **Metallurgical Transactions A**, v. 21A, p. 889-893, 1990.

AMANN, T.; WAIDELE, M.; KAILER, A. Analysis of mechanical and chemical mechanisms on cavitation erosion-corrosion of steels in salt water using electrochemical methods. **Tribology International**, v. 124, p. 238-246, 2018.

ASTM A295 / A295M-14, **Standard Specification for High-Carbon Anti-Friction Bearing Steel**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ASTM E8/E8M-16a, **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM E21-17, **Standard Test Methods for Elevated Temperature Tension Tests of Metallic Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM E112-13, **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM E384-16, **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

BABOIAN, R. **Corrosion tests and standards application and interpretation**. ASTM manual series MNL 20, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005.

BAIN, E. C. **Functions of the alloying elements in steel**. Pittsburg: U.S. Steel Corporations, PA, USA, 1945.

BESWICK, J. Effect of prior cold work on the martensite transformation in SAE 52100. **Metallurgical Transactions A**, v. 15, p. 299 - 306, 1984.

BHADESHIA, H. K. D. H. **Bainite in steels**. London: The Institute of Materials, 1992.

BHADESHIA, H. K. D. H. Steels for bearings, **Progress in Materials Science**, v. 57, p. 268–435, 2012.

BHADESHIA, H. K. D. H.; EDMONDS, D.V. Tempered martensite embrittlement: Role of retained austenite and cementite, **Metal Science**, p. 325 – 334, 1979.

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

BURRIER, H. in: **ASM handbook properties and selection of iron steels and high performance alloys**, v. 1, p. 380-388, 1987.

CABRAL, A. E. B. **Avaliação de eficiência de sistemas de reparo no combate à iniciação e à propagação de corrosão do aço induzida por cloretos**. 2000. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais – uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CHAKRABORTY, J.; BHATTACHARJEE, D.; MANNA, I. Austempering of bearing steel for improved mechanical properties. **Scripta Materialia**, p. 247-250, 2008.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 2008.

CHQUITO, M. A. **Comparação de desempenho de aços de baixa liga frente à corrosão atmosférica e corrosão eletroquímica**. 2013. Dissertação (Mestrado), UFMG, Belo Horizonte, 2013.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4. ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2008.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

DALMAU, A.; RICHARD, C. IGUAL-MUÑOZ, A. Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: wear, corrosion and tribocorrosion appraisal. **Tribology International**, v. 121, p. 167-179, 2018.

DARKEN, L. S. Diffusion of carbon in austenite with a discontinuity in composition, **Metals Technology**, p. 430-438, 1948.

DÍAZ, B. et al. Failure mechanism of thin Al₂O₃ coatings grown by atomic layer deposition for corrosion protection of carbon steel. **Electrochimica Acta**, v.56, p. 9609-9618, 2011.

DÍAZ, B. et al. Corrosion properties of steel protected by nanometre-thick oxide coatings. **Corrosion Science**, v.82, p. 208-217, 2014.

DIETER, G. E. **Mechanical metallurgy**. 3 rd. New York: McGraw-Hill, Inc., 1986.

DIN 50125. **Testing of metallic materials - tensile test pieces**. Berlin: Beuth Verlag, 2004.

DRUMOND, A. L. F. **Caracterização microestrutural e mecânica de um aço AISI 43100 submetido a diferentes rotas de tratamentos térmicos sob resfriamento contínuo**. 2015. Dissertação (Mestrado). Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2015.

DURAND-CHARRE, M. **Microstructure of steels and cast irons**. New York: Springer-Verlag, 2004.

ELIAZ, N. et al. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high – strength steels, **Engineering Failure Analysis**, v.9, p 167 – 184, 2002.

ENSINGER, W. The influence of ion irradiation during film growth on the chemical stability of film/substrate system. **Surface & Coatings Technology**, v. 80, p. 35-48, 1996.

FENKER, M.; BALZER, M.; KAPPL, H. Corrosion protection with hard coatings on steel: past approaches and current research efforts. **Surface & Coatings Technology**, v. 257, p. 182-205, 2014.

FERNANDES, F. A. P. et al. Wear and corrosion of niobium carbide coated AISI 52100 bearing steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 279, p. 112-117, 2015.

FERRER, M. H. **Estudo das transformações de fase de aços TRIP ao Si-Mn microligados com Nb**. 2003. 195p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3 rd ed. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1987.

FRANKEL, H. E; BENNETT, J. A.; PENNINGTON, W. A. Fatigue properties of high strength steels. **Transactions of ASM**, v. 52, p. 257 – 276, 1960.

FU, R. K. Y. et al. Enhancement of corrosion resistance of AISI 420 stainless steels b nitrogen and silicon plasma immersion ion implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 4879-4883, 2007.

FU, W.; FURUHARA, T.; MAKI, T. Effect of Mn and Si addition on microstructure and tensile properties of cold-rolled and annealed pearlite in eutectoid Fe-C alloys. **ISIJ International**, v. 44, p. 171-178, 2004.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GIRAULT, E. et al. Metallographic methods for revealing the multiphase microstructure of TRIP-assisted steels. **Materials Characterization**, v. 40, p. 111-118, 1998.

GRÜNLING, H. W.; BAUER, R. The role of silicon in corrosion-resistant high temperature coatings. **Thin solids Films**, v. 95, p. 3-20, 1982.

GUERIN, J. J.; ROUSSEAU, D.; GUILLOT, M. Les aciers pour roulements. **Aciers Specieux**, v. 58, p. 19-29, 1982.

HAGEL, W.; POUND, G.; MEHL, R. Calorimetric study of the austenite: pearlite transformation. **Acta Metallurgica**, v. 4, p. 37-46, 1956.

HÄRKÖNEN, E. et al. Corrosion protection of steel with oxide nanolaminates grown by atomic layer deposition. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 158, n. 11, p. 369-378, 2011.

HORNIE, R. M.; RITCHIE, R. O. Mechanism of tempered martensite embrittlement in low alloy steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 9, p. 1039-53, 1978.

HUANG, C., et al. Isothermal heat treatment of a bearing steel for improved mechanical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 660, p. 131-135, 2016.

HULL, D. **Fractography: observing, measuring and interpreting fracture surface topography**. 1 st ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.

HUTCHISON, C. **The formation of partitioned pearlite in Fe-Mn-C steels**. Thesis (Doctoral), University of Virginia, Charlottesville, 2001.

JANG, Y. S. et al. Effect of aluminum content on the microstructure and mechanical properties of hypereutectoid steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 41, p. 2078-2084, 2010.

JATCZAK, C. F. Hardenability in High Carbon Steels. **Metallurgical Transactions**, v. 4, p. 2267-2277, 1973.

KVRYAN, A. et al. Electrochemical Corrosion Test Methods for Rapid Assessment of Aerospace Bearing Steel Performance. In: BESWICK, J. ed. **Bearing Steel Technologies**. West Conshohocken, PA, 2017. v. 11.

KOISTINEN, D. P.; MARBURGER, R. E. A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels. **Acta Metallurgica**, v.7, p. 59-60, 1959.

KRAUSS, G. Microstructure, processing and properties of steels. In: **ASM metals handbook – properties and selection: irons, steels and high performance alloys**. ASM International, 1995. v. 1, p. 126-139.

KRAUSS, G.; KOZO, N. Microstructure and fracture of 52100 steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 9^a, p. 681-689, 1978.

LEE, K.O. et al. Grain refinement in bearing steels using a double-quenching heat-treatment process. **International Journal of Automotive Technology**, v. 10, p.397-402, 2009.

LEE, S.; LEE, D. Y.; ASARO, R. J. Correlation of microstructure and tempered martensite embrittlement in two 4340 steel. **Metall. Mat. Trans. A**, v. 20, p. 1089-1103, 1989.

LINKEWITZ, T. Berechnung der wechselfestigkeit von gekerbten und mehrachsigen beanspruchten proben des stahls 100Cr6 im bainitischen zustand. **Fortschritt-Berichte VDI**, series 18, n. 233, 1998.

LIU, S. et al. Effects of Al and Mn on the formation and properties of nanostructured pearlite in high-carbon steels. **Materials and Design**, v. 93, p. 73-80, 2016.

LOHBERG, K. **Arch. Eisenhuettenwes**, v. 32, p. 409, 1961.

LUZGINOVA, N. V. **Microstructure and transformation kinetics in bainitic steels**. Thesis (Doctoral), Tomsk State University, Russia, 2008.

MALAKONDAIAH, G.; SRINIVAS, M.; RAO, P. R. Ultra high-strength low-alloy steels with enhanced fracture toughness. **Progress in materials Science**, v.42, p. 209-242, 1997.

MANSFELD, F.; TSAI, C.H. Determination of coating deterioration with EIS. I. Basic relationships. **Corrosion**, v. 47, p. 958-963, 1991.

MARCOMINI, J. B. **Caracterização da nova liga Fe-C-Mn-Si-Cr: fragilização da martensita revenida e curvas de revenimento**. 2012. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

MARCOMINI, J. B.; GOLDENSTEIN, H. Characterization of a new Fe-C-Mn-Si-Cr bearing alloy: tempered martensite embrittlement susceptibility. **JMEPEG**, v. 23, p.780–785, 2014.

MATSUSHIMA, I. Carbon Steel – corrosion by seawater. In: WINSTON, R. ed. **Uhlig's corrosion handbook**, 2 nd ed. John Wiley & Sons, Inc., 2000, p. 545-553

MCARTHUR, H. **Corrosion prediction and prevention in motor vehicles** – Ellis Horwood series in corrosion and its prevention. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1988.

MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, v. 47, p. 3202-3215, 2005.

MEJÍA GOMEZ, J. A. et al. Effects of Si as alloying element on corrosion resistance of weathering steel. **Corrosion Science**, v. 59, p. 198-203, 2012.

MIKUS, E.B. et al. The dimensional stability of a precision ball bearing material. **Transactions of the American Society for Metals**, v. 52, p. 307-320, 1960.

MOSER, A.; LEGAT, A. **Härterei Technische Mitteilungen**, v. 24, p. 100, 1969.

MUTYALA, K. C.; GHANBARI, E. DOLL, G. L. Effect of deposition method on tribological performance and corrosion resistance characteristics of CrxN coatings deposited by physical vapor deposition. **Thin Solids Films**, v. 636, p. 232-239, 2017.

NAKASE, K.; BERNSTEIN, I. The effect of alloying elements and microstructure on the strength and fracture resistance of pearlitic steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 19, p. 2819-2829, 1988.

NOGUEIRA, M. A. S. **Efeito da microestrutura prévia e da microsegregação na formação da austenita, nas temperaturas Ms e nas transformações isotérmicas do aço AISI 52100**. 1986. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.

OHMORI, Y. The crystallography of the lower bainite transformation in plain carbon steel. **Transactions ISIJ**, v. 11, p. 96-101, 1991.

OLIVEIRA, M. P. **Influência da adição de nióbio sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de aços inoxidáveis supermartensíticos**. 2015. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

OLIVEIRA, V. M. C. A. **Estudo dos fenômenos da fluência, corrosão e oxidação isotérmica na liga Ti-6Al-4V submetida aos revestimentos de TiN e TiAlN depositados pela técnica de PVD assistida por plasma**. 2014. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

PELLOUX, R. M. N.; MCMILLAN, J. C. The analysis of fracture surfaces by electron microscopy. In: INTERN. CONF. ON FRACTURE, 1. **Proceedings...** Japanese Soc. for Strength and Fracture of Materials, Sendai, p. 547-561, 1965. v. 2.

PÉREZ, F. J. et al. Ion implantation as a surface modification technique to improve localised corrosion of different stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 155, p. 250-259, 2002.

QUIDORT, D.; BRÉCHET, Y. J. M. The role of carbon on the kinetics of bainite transformation in steels. **Scripta Materialia**, v. 47, p. 151-156, 2002.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. 3. ed. Hemus Editora Ltda., 1997.

RAMOS, D. R. **Investigação de novas rotas de tratamentos térmicos em aço para rolamento**. 2010. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ROBIN, A. et al. Corrosion behavior of Ti-xNb-13Zr alloys in inger's solution. **Materials and Corrosion**, v. 59, n. 12, p. 929-93, 2008.

SARTWELL, B. D. et al. Composition and corrosion properties of reactive-oxygen tantalum- and niobium-implanted 52100 steel and aluminum. **Surface and Coatings Technology**, v. 8, p.183-188, 1996.

SATO, E. et al. Microstructure control for superplasticity of an ultra high carbon steel. **Materials Science Forum**. v. 304-306, p. 133-138, 1999.

SAVASKAN, T.; VEINOT, D. E. On the wear and failure of high speed roller bearings. **Wear**, v. 116, p. 361- 380, 1987.

SCHICK, H. L. **Thermodynamics of certain Refractory compounds**. New York: Academic Press, 1966.

SCHISLER, J.M.; VETTERS, H. Etudes des transformations bainitiques et martensitiques d'alliages Fer-Chrome-Carbone et Fer-Carbone-Silicium. **ATT-AWT**, v.319, p. 15-21, 1999.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of metallic corrosion: atmospheric and media corrosion of metals**. 2 nd ed. New York: CRC Press – Taylor & Francis Group, 2007.

SHERMAN, D. H. et al. Characterization of the carbon and retained austenite distributions in martensitic medium carbon, high silicon steel, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.38A, p. 1698, 2007.

SILVA, A. L. V. C; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2010.

SILVA, P. R. T. **Análise do comportamento em fadiga do aço SAE 52100 sob diferentes condições microestruturais**. 2001. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

SOUZA, A.S. **Ensaaios mecânicos e materiais metálicos: fundamentos teóricos e práticos**. 5. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1982, 286 p.

SPEICH, G. R. Tempering of low-carbon martensite. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 245, p. 2553 - 2564, 1969.

STICKELS, C. A. Carbide refining heat treatments for 52100 bearing steel. **Metallurgical Transactions**, v. 5, p. 865-874, 1974.

SUNADA, H. et al. Mechanical properties and microstructure of heat-treated ultrahigh carbon steels. **Materials Science and Engineering**, v. 38, p. 35-40, 1979.

SWANSON, H. E. et al. **Standard x-ray diffraction powder patterns**. National Bureau of Standards Monograph 25 - Section 5. Washington: U.S. Dept. of Commerce, 1967.

SYNIUTA, W. D.; CORROW, C. J. Scanning electron microscope studies of fracture mechanisms of SAE 52100 bearing steel. **Wear**, v. 15, p.171-186, 1970.

TALBOT, D.; TALBOT, J. **Corrosion science and technology**. New York: CRC Press LLC, 1998.

TASHIRO, H.; SATO, H. Effect of alloying elements on the lamellar spacing and the degree of regularity of pearlite in eutectoid steel. **Journal of the Japan Institute of Metals and Materials**, v. 55, p. 1078-1085, 1991.

TINSCHER, R.; BOMAS, H.; MAYR, P. Mechanical properties of a spray deposited bearing steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 326, p. 11-19, 2002.

TSAL, C.H.; MANSFELD, F. Determination of coating deterioration with EIS: part II. Development of a method for field testing of protective coatings. **Corrosion**, v. 49, p. 726-737, 1993.

TSUZAKI, K. et al. Formation of an ($\alpha+\theta$) microduplex structure without thermomechanical processing in superplastic ultrahigh carbon steels. **Scripta Materialia**, v. 40, p. 675–681, 1999.

VARGAS-ARISTA, B. et al. Impact behavior characterization on fractured pins of AISI E52100 steel. **Materials Science Forum**, v. 793, p. 1-10, 2014.

VUROBI Jr., S. **Caracterização microestrutural de um aço SAE 4118H modificado submetido a diferentes tratamentos isotérmicos**. 2007. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

WEIMER, R. J.; PHILLIPS, W. L.; KIM, C. Microstructural effects on fracture toughness of a hypereutectoid silico-manganese steel. **Scripta Metallurgica**, v. 13, p. 389-392, 1979.

WU, K. M.; BHADESHIA, H. Extremely fine pearlite by continuous cooling transformation. **Scripta Materialia**, v. 67, p. 53-56, 2012.

XIE, J.; ALPAS, A. T.; NORTHWOOD, D. O. The role of heat treatment on the erosion-corrosion behavior of AISI 52100 steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, p. 42-50, 2005.

ZENER, C. The micro-mechanism of fracture. In: **Fracturing of Metals**. Ohio: American Society for Metals, 1948.

ZHAO, J. et al. Improving impact toughness of high-C–Cr bearing steel by Si–Mo alloying and low-temperature austempering. **Materials and Design**, v. 86, p. 215-220, 2015.