

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**REVENIMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO 15CR:
ASPECTOS MICROESTRUTURAIS E COMPORTAMENTO DE CORROSÃO
ELETROQUÍMICA**

Celso Antônio Galbiati e Turazza de Souza

São Carlos-SP
2023

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**REVENIMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO 15CR:
ASPECTOS MICROESTRUTURAIS E COMPORTAMENTO DE CORROSÃO
ELETROQUÍMICA**

Celso Antônio Galbiati e Turazza de Souza

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Coorientador: Dr. Rodrigo da Silva

Agência Financiadora: (CAPES - Processo: 88887.613738/2021-00)

São Carlos-SP

2023

“Se eu consegui enxergar mais longe, foi porque me apoiei nos ombros de gigantes.”

Isaac Newton

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química pelo Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (2020), Técnico em Química pela Escola Técnica Estadual Pedro Badran vinculada ao Centro Paula Souza (2009).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Celso Antônio Galbiati e Turazza de Souza, realizada em 30/03/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares (UFF)

AGRADECIMENTOS

Se passaram dois anos desde que encontrei minha paixão em Ciência e Engenharia de Materiais. Parece pouco tempo, mas dados os inúmeros desafios que me foram postos à frente, a jornada até o dia da defesa dessa dissertação de mestrado foi longa e árdua. Mas, não teria como ser diferente para todos aqueles que buscam a realização de seus sonhos.

E, com certeza, eu jamais teria ido tão longe se não fosse pela passagem de diversas pessoas que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para que eu me preparasse para essa jornada e pudesse ter forças para superar as dificuldades ao longo dela. Portanto, sinto-me no dever de agradecer todas essas pessoas incríveis.

Primeiramente, quero agradecer à Deus pelas boas oportunidades que apareceram em meu caminho ao longo da vida. Quero agradecer aos meus pais, Celso e Clélia, pelos sacrifícios realizados ao me apoiarem na vida e agradecer minha irmã, Júlia, pelo companheirismo. Agradeço à minha amada Karen, pois sem o apoio dela eu não teria alcançado nem a metade dessa jornada que se conclui e, provavelmente, não teria nem tido a oportunidade de descobrir nessa vida a minha paixão em Ciência e Engenharia de Materiais.

Agradeço também a minha querida professora, mentora, amiga, Regina Alves Ferreira (*in memoriam*), por muitos anos ter tido paciência em me ajudar a compreender tanta coisa em praticamente todos os campos da ciência. Também, gostaria de agradecer aos incríveis colegas de trabalho durante minha passagem na empresa Engemasa, em especial Danielli, Alan e João Guilherme, que sempre tiveram paciência para me ensinarem coisas novas e terem contribuído muito para o despertar da minha curiosidade na área de Ciência e Engenharia de Materiais.

Além disso, gostaria de agradecer aos meus orientadores e amigos, Carlos Rovere e Rodrigo da Silva, por terem me recebido de braços abertos no seu grupo de pesquisa desde o primeiro dia e por estarem sempre dispostos em me ajudar, me ensinado tanta coisa em tão pouco tempo.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.613738/2021-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Os aços supermartensíticos são uma nova classe de aços inoxidáveis em desenvolvimento e consolidação como produtos comerciais para a indústria de petróleo e gás, sendo marcado por mudanças significativas na composição química dos aços inoxidáveis martensíticos convencionais, como a redução do teor de C para <0,03 % em massa, aliado à adição de Ni e Mo. Recentemente, foram desenvolvidas novas ligas contendo maiores quantidades de Cr, como os supermartensíticos 15Cr (ou super 15Cr), no intuito de oferecer uma combinação interessante de alta resistência mecânica, tenacidade, soldabilidade e resistência à corrosão em ambientes agressivos (meios ricos em cloretos, gás carbônico, sulfeto de hidrogênio etc.). Contudo, esses aços ainda são pouco utilizados na construção de componentes e equipamentos nas unidades operacionais da Petrobrás, pois muitas propriedades ainda são motivos de investigação, como o efeito do tratamento térmico de revenimento sobre a resistência à corrosão. Assim, o objetivo dessa dissertação foi o de caracterizar a microestrutura e avaliar o comportamento de corrosão eletroquímica do aço inoxidável supermartensítico 15Cr em função do tratamento térmico de revenimento. A caracterização das amostras foi realizada através de ensaios de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), difração de raios-X (DRX) e medida de dureza Vickers. Além disso, o comportamento anódico do material em meio ácido foi avaliado por meio de medidas de polarização potenciodinâmica em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluído, o grau de empobrecimento em Cr foi determinado através da técnica eletroquímica de reativação potenciocinética de ciclo cuplo (DL-EPR) e o comportamento de corrosão por pite foi observado por meio de ensaios de polarização anódica em solução de NaCl 3,5 %. Os resultados observados mostram que os tratamentos térmicos de revenimento promovem o surgimento de austenita reversa, que aumenta o grau de empobrecimento em Cr do material. Além disso, foi observado uma tendência de diminuição no E_{pite} em função do aumento da temperatura e, apesar do aumento no grau de empobrecimento em Cr, não houve variação significativa no E_{pite} .

Palavras-chave: aço inoxidável; supermartensítico; super 15Cr; revenimento; austenita reversa; polarização; corrosão.

ABSTRACT**TEMPERING OF 15CR SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEEL:
MICROSTRUCTURAL ASPECTS AND ELECTROCHEMICAL CORROSION
BEHAVIOR**

The supermartensitic steels are a new class of stainless steels in development and consolidation as commercial products for the oil and gas industry, marked by significant changes in the chemical composition of conventional martensitic stainless steels, such as the reduction of the C content to <0,03 %wt, combined with the addition of Ni and Mo. Recently, new alloys containing higher amounts of Cr have been developed, such as supermartensitic stainless steels 15Cr (or super 15Cr), in order to offer an interesting combination of high mechanical strength, toughness, weldability and corrosion resistance in aggressive environments (high concentrations of chlorides, carbon dioxide, hydrogen sulfide etc.). However, these steels are still little used in the construction of components and equipment in Petrobras operating units, because many of their properties are still reasons for investigation, such as the tempering heat treatment effect on corrosion resistance. In this way, the objectives of this dissertation was to characterize the microstructure and evaluate the electrochemical corrosion behavior of a super 15Cr in function of the tempering heat treatment. Furthermore, the characterization of the samples was carried out through optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and measurement of Vickers hardness. Finally, the anodic behavior of this material in a diluted solution of sulfuric acid (H_2SO_4) was evaluated by potentiodynamic polarization measurements, the degree of depletion in Cr was determined through the technique of double loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) and the pitting corrosion behavior was observed by anodic polarization tests in 3,5 % NaCl solution. The results showed that the tempering heat treatments promote the appearance of reverse austenite, which increases the degree of Cr depletion of the material. In addition, there was a tendency for E_{pitting} to decrease with increasing temperature and, despite the increase in the degree of Cr depletion, there was no significant variation in E_{pitting} .

Keywords: supermartensitic stainless steel; super 15Cr; tempering; reversed austenite; polarization; corrosion.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos e Supermartensíticos.....	5
2.2 Os Elementos de Liga e a Metalurgia dos Aços Supermartensíticos	9
2.2.1 Carbono e Nitrogênio	9
2.2.2 Níquel	11
2.2.3 Cromo.....	12
2.2.4 Molibdênio	13
2.2.5 Outros Elementos	15
2.3 Transformação Martensítica e Tratamento Térmico de Revenimento	16
2.4 Corrosão Eletroquímica em Aços Supermartensíticos.....	21
2.4.1 Corrosão em Meio Ácido	23
2.4.1.1 Método de Extrapolação da Reta de Tafel.....	26
2.4.2 Corrosão por Pite	28
2.4.3 Corrosão Intergranular	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 Material.....	36
3.2 Têmpera da Amostra e Obtenção dos Corpos de Prova.....	37
3.3 Dilatometria.....	37
3.4 Simulação Termodinâmica	38
3.5 Revenimento.....	38
3.6 Caracterização Microestrutural	39
3.7 Análise de Dureza Vickers	40
3.8 Ensaio Eletroquímico.....	40

3.8.1 Polarização Potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5M.....	40
3.8.2 Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo	41
3.8.3 Polarização Anódica em NaCl 3,5 %.....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Dilatometria e Simulação Termodinâmica	43
4.2 Difração de Raios-X e Microscopia Óptica.....	49
4.3 Dureza	54
4.4 Polarização Potenciodinâmica em H_2SO_4	56
4.5 Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo	61
4.6 Polarização Anódica em NaCl 3,5%.....	65
5 CONCLUSÃO	69
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Composição química aproximada e temperaturas de transformações de fases dos AISMs.....	8
Tabela 3.1 – Composição química (%m) do aço inoxidável supermartensítico a ser avaliado	36
Tabela 3.2 – Temperaturas e tempos de revenimento das amostras de AISM 15Cr.....	38
Tabela 4.1 – Temperaturas de início e de término da transformação austenítica para o AISM 15Cr	43
Tabela 4.2 – Fração volumétrica de austenita reversa formada no AISM 15Cr	51
Tabela 4.3 – Valores de microdureza Vickers obtidos para o AISM 15Cr	54
Tabela 4.4 – Parâmetros eletroquímicos fornecidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica em meio de H ₂ SO ₄ 0,5 M	57
Tabela 4.5 – Valores estimados de densidade de corrente de corrosão e de taxa de corrosão para as diferentes amostras de AISM 15Cr.....	60
Tabela 4.6 – Grau de empobrecimento em Cr das diferentes amostras de AISM 15Cr.....	62
Tabela 4.7 – Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização anódica das diferentes amostras de AISM 15Cr em solução aquosa de NaCl 3,5%	66

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Micrografia representativa da microestrutura martensítica	7
Figura 2.2 – Representação ilustrativa da seção transversal de uma solda	10
Figura 2.3 – Campos de fases do sistema ternário Fe-Cr-C com (a) teor de C < 0,01 %m, (b) teor de C = 0,05 %m, (c) teor de C = 0,1 %m e (d) teor de C = 0,2 %m	10 e 11
Figura 2.4 – Influência de diferentes teores de Ni sobre o campo de fase γ no sistema Fe-Cr-C, com teor de C de 0,05 %m.....	12
Figura 2.5 – Influência do Mo sobre o campo de fase austenítica γ no sistema Fe-Cr-C com (a) com teor de C = 0 %m, (b) teor de C = 0,1 %m e (c) teor de C = 0,2 %m	14
Figura 2.6 – Diagrama de transformação isotérmica para um aço-liga, tipo 4340, no qual as microestruturas são representadas por A (austenita), B (bainita), F (ferrita proeutetoide), M (martensita) e P (perlita)	16
Figura 2.7 – Representação de um diagrama de transformação isotérmica para um aço de composição eutetóide submetido ao tratamento térmico de revenimento.....	19
Figura 2.8 – Micrografia de um AISM, de alta liga, revenido a 600 °C por 1 hora	20
Figura 2.9 – Efeito do teor de Cr efetivo sobre a taxa de corrosão de um AISM em meio contendo cloretos e CO ₂	22
Figura 2.10 – Efeito do teor de Mo sobre a taxa de corrosão e resistência à corrosão localizada de um aço supermartensítico em um meio contendo cloreto e CO ₂	23
Figura 2.11 – Curva de polarização esquemática de um metal passivo ou de uma liga resistente à corrosão em uma solução ácida diluída.....	24
Figura 2.12 – Representação gráfica da equação de Wagner-Traud	27
Figura 2.13 – Curva de polarização anódica obtida por meio da técnica eletroanalítica de polarização potenciodinâmica, característica de um metal em estado passivo	30
Figura 2.14 – Curva obtida por análise de polarização potenciodinâmica cíclica para um aço inoxidável	31

Figura 2.15 – Curvas esquemáticas de polarização anódica e polarização catódica obtidas em ensaio eletroquímico de DL-EPR para um aço inoxidável com regiões empobrecidas em Cr.....	33
Figura 3.1 – Fluxograma das etapas envolvidas no projeto.....	35
Figura 3.2 – Parte de um tubo austenitizado e temperado de AISM 15Cr, sendo que a parte interna do tubo é mostrada à esquerda e a da parte externa do tubo é mostrada à direita.....	36
Figura 4.1 – Curva dilatométrica do AISM 15Cr.....	43
Figura 4.2 – Simulação termodinâmica obtida para o AISM 15Cr, sendo (a) o gráfico da quantidade de fase em equilíbrio <i>versus</i> a temperatura do sistema e (b) a ampliação na região que ocorrem pequenas quantidades de precipitados	46
Figura 4.3 – Difractograma das amostras de AISM 15Cr.....	49
Figura 4.4 – Micrografias obtidas das amostras de AISM 15Cr	52
Figura 4.5 – Micrografia da amostra TR650-2 com um precipitado de carbeto.....	53
Figura 4.6 – Gráfico da relação dos níveis de dureza com a fração volumétrica de austenita reversa em diferentes amostras de AISM 15Cr	55
Figura 4.7 – Curvas típicas de polarização potenciodinâmica em meio de H ₂ SO ₄ 0,5 M obtidas para as diferentes amostras de AISM 15Cr	57
Figura 4.8 – Curvas de DL-EPR obtidas para as diferentes amostras de AISM 15Cr.....	61
Figura 4.9 – Micrografia obtida em MEV através de detector de elétrons secundários do AISM 15Cr com regiões empobrecidas em Cr (contraste topográfico).....	64
Figura 4.10 – Curvas de OCP obtidas para as amostras de AISM 15Cr	65
Figura 4.11 – Curvas de polarização anódica em solução aquosa de NaCl 3,5% obtidas para as amostras de AISM 15Cr	65
Figura 4.12 – Gráfico da relação dos potenciais de pite com a fração volumétrica de austenita reversa em diferentes amostras de AISM 15Cr	67
Figura 4.13 – Micrografia obtida em MEV através de detector de elétrons secundários dos pites formados no AISM 15Cr (contraste topográfico)	68

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%m: porcentagem em massa

A: Ampére

Ac₁: Temperatura de início da transformação austenítica

Ac₃: Temperatura de término da transformação austenítica

Ag/AgCl: eletrodo de referência de prata/cloreto de prata

AIM: Aço inoxidável martensítico

AISM: Aço inoxidável supermartensítico

ASTM: American Society Testing and Materials

C: Carbono

CALPHAD: Cálculo de diagrama de fases

CCC: Cúbica de corpo centrado

CFC: Cúbica de face centrada

Cl⁻: cloreto

CO₂: Gás carbônico

Cr: Cromo

Cr₂O₃: Óxido de cromo (III)

CrO₄²⁻: Cromato

Cu: Cobre

DL-EPR: Reativação potenciocinética de ciclo duplo

DRX: Difração de raios-X

E_{corr}: Potencial de corrosão

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X

E_{eq}: Potencial de equilíbrio

E_p: Potencial de pite

E_{pp}: Potencial de passivação primário

E_t: Potencial de transpassivação

Fe: Ferro

f_{vγ}: Fração volumétrica de austenita reversa

H₂: Gás hidrogênio

H₂SO₄: Ácido sulfúrico

HV: Dureza Vickers

i₀: Densidade de corrente de troca

i_a : Corrente de ativação
 i_c : Densidade de corrente crítica
 i_{corr} : Densidade de corrente de corrosão
 i_r : Corrente de reativação
 $i_{passiva}$: Densidade de corrente passiva
KSCN: Tiocianato de potássio
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
 M_f : Temperatura de término da transformação martensítica
Mn: Manganês
MO: Microscopia óptica
Mo: Molibdênio
 MoO_4^{2-} : Molibdato
 M_s : Temperatura de início da transformação martensítica
mV: milivolts
N: Nitrogênio
NaCl: Cloreto de sódio
Nb: Nióbio
Ni: Níquel
OH⁻: Hidroxila
O₂: Gás oxigênio
 Q_A : Área da curva de ativação
 Q_R : Área da curva de reativação
S-OES: Espectrometria emissão óptica por centelhamento
SSC: Corrosão sob tensão por sulfetos
TC: Taxa de corrosão
TCC: Tetragonal de corpo centrado
Ti: Titânio
TTPS: Tratamento térmico pós-soldagem
V: Vanádio
ZTA: Zona termicamente afetada
 α : Ferrita α
 α' : Martensita
 γ : Austenita

δ : Ferrita δ

η : Sobretensão

1 INTRODUÇÃO

No decorrer da história, o progresso das civilizações esteve de certa forma entrelaçado com o desenvolvimento e manipulação dos materiais, de modo que é comum as pessoas recorrentemente recordarem sobre notáveis invenções que trouxeram alguma comodidade, como a roda, por exemplo. Indo além disso, o nível de importância dos materiais na história da humanidade é tamanha que as eras das antigas civilizações são classificadas conforme o nível de desenvolvimento desses materiais, como Idade da Pedra Lascada, Idade da Pedra Polida, Idade do Cobre, Idade do Bronze e Idade do Ferro [1].

De forma primitiva, por volta de 3000 a. C., a pré-história da metalurgia começa com o início da manipulação do cobre na região da península da Anatólia, que atualmente faz parte da Turquia. Inicialmente, pelo processo de fundição não ser tão bem conhecido, o processamento do metal era feito todo mecanicamente até ele assumir o formato desejado e, geralmente, o principal emprego desse material era para fins militares [2].

Com o passar do tempo, o ferro foi ganhando cada vez mais destaque e os métodos de manipulação dos metais foi progredindo lentamente, sendo que atualmente esse metal é amplamente empregado em diversos setores, como na construção civil, permitindo a construção de arranha-céus, nos transportes, permitindo a construção de grandes navios, automóveis e aviões, além do setor de energia, com uso na extração de petróleo e gás, entre outros.

Entretanto, essa vasta gama de aplicações do ferro nos dias de hoje foi possível devido ao desenvolvimento do aço e, por sua vez, esta é uma liga constituída essencialmente por ferro e carbono, de modo que existem inúmeras ligas com as mais variáveis composições e diversos tratamentos térmicos. Acresce que, o teor de carbono no aço acarretará mudanças significativas nas propriedades mecânicas desse material e, nesse caso, normalmente será inferior a 1,0 % em massa (%m) [1].

Dessa forma, a siderurgia moderna foi instaurada no decorrer da Segunda Revolução Industrial pelo britânico Henry Bessemer, que conseguiu produzir aço em grandes quantidades e em um menor intervalo de tempo, por um custo de produção relativamente baixo. Sucintamente, o processo de Bessemer consiste em obter o aço através da remoção de impurezas do ferro-gusa fundido, de modo que a remoção dessas substâncias indesejadas acontece por oxidação com o oxigênio do ar, que é

introduzido em um grande recipiente conhecido como conversor Bessemer [3]. Logo, impurezas como o excesso de silício, manganês e carbono são eliminadas na forma de óxidos gasosos ou como escória.

Porém, devido às limitações desse processo, como o fato de alguns tipos de aços serem sensíveis ao nitrogênio do ar e a dificuldade em remover o fósforo da massa fundida, ele foi sendo substituído pelo processo de Linz-Donawitz. Assim, este último faz uso de oxigênio puro, em alta pressão, que é introduzido no alto-forno para promover a oxidação das impurezas, permitindo a obtenção de aços de melhor qualidade e sendo muito empregado na produção de aço atualmente [4].

Por volta do início do século XX, muitas pesquisas de materiais metálicos eram feitas através da observação do comportamento do aço frente à adição de outros elementos químicos, sendo que entre esses elementos cabe destaque ao cromo e ao níquel. Primeiramente, foi constatado por James Riley que uma determinada adição de níquel ao aço lhe conferia algumas propriedades interessantes, entre elas uma melhora na resistência à abrasão [2]. Isso porque, as armas de fogo fabricadas com o aço convencional apresentavam problemas ao longo do tempo devido desgaste interno dos canos, suscetíveis a explosões.

Já em 1914, Harry Brearley patenteou o primeiro material que viria ser chamado como aço inoxidável, no qual foi observado que uma certa adição de cromo conferia ao aço uma resistência apreciável em relação à oxidação [5]. Por sua vez, a explicação para essa constatação reside no fato de que a superfície do cromo, ao sofrer oxidação, gera um filme de óxido de cromo que permanece depositado sobre tal superfície, impedindo a oxidação das camadas internas. Em contraste, ao sofrer oxidação, o ferro gera óxido de ferro que não é aderente à superfície do metal, permitindo que as camadas mais internas fiquem continuamente expostas à oxidação [6].

Hoje em dia, existem diversos tipos de aços inoxidáveis que podem ser obtidos por diferentes formas de processamento. No entanto, os tipos que mais se destacam por serem amplamente empregados para os mais variados fins são os ferríticos, os austeníticos e os martensíticos, sendo que a classificação desses aços leva em consideração a composição química da liga, microestrutura, propriedades e aplicação.

Destes tipos de aços inoxidáveis, os martensíticos podem conter de 11 a 18 %m de cromo na sua composição, teores de carbono até 1 %m e, por esse tipo de material ser tratado termicamente, é possível observar para esse aço uma maior

dureza e maior resistência mecânica. Além disso, tal teor de carbono será suficiente para conferir a esse tipo de aço uma baixa soldabilidade, baixa tenacidade e, embora o aço inoxidável martensítico apresente uma boa resistência à oxidação ao ar atmosférico, é possível notar uma moderada resistência à corrosão quando ele é submetido a ambientes com condições mais agressivas [7].

Dessa maneira, no decorrer da década de 90, pesquisas foram sendo realizadas com os aços inoxidáveis martensíticos de modo que foi observado o comportamento desse material mediante alterações na composição química de alguns elementos que o compõem. Inicialmente, se almejava a substituição das tubulações de aços inoxidáveis duplex na indústria de extração de petróleo e gás, devido ao alto custo de produção desse tipo de material.

Logo, surgiram os chamados aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr que apresentam uma melhora significativa na soldabilidade juntamente com uma maior resistência à corrosão devido à diminuição drástica do teor de carbono para níveis em torno de 0,03 %m, aliado ao aumento de teores de níquel e de molibdênio, em níveis que podem variar de 1,5 a 7 %m e de 0,1 a 3 %m, respectivamente. Dessa forma, o prefixo “super” é uma alusão à essas melhorias constatadas mediante alteração de composição do aço martensítico convencional [8,9].

Ademais, as mudanças observadas nas propriedades dos aços supermartensíticos também são atingidas por meio de tratamento térmico de austenitização, seguida de têmpera e revenimento, no qual a temperatura durante o tratamento de revenimento, o tempo desse tratamento e a taxa de resfriamento podem variar, de forma que esses fatores controlam as transformações de fases nesse processo, além de influenciarem em diversas propriedades desse material.

Neste contexto, devido à importância científica e tecnológica que esse material apresenta para a indústria energética de petróleo e gás, o presente projeto de pesquisa tem como objetivo averiguar a relação entre o tratamento térmico de revenimento, a microestrutura resultante e o comportamento de corrosão eletroquímica em um aço inoxidável supermartensítico 15Cr.

Logo, inicialmente será avaliado a influência que o revenimento exerce sobre a microestrutura e a dureza desse material e, em seguida, será avaliado o comportamento de corrosão eletroquímica por meio da determinação do grau de empobrecimento em Cr desse material através da técnica de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR), enquanto o comportamento anódico será

caracterizado por polarização potenciodinâmica em meio de H_2SO_4 0,5M e o comportamento de corrosão por pite em ambiente de cloretos será observado através de polarização anódica em solução de NaCl 3,5%.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, serão abordados os conceitos fundamentalmente importantes acerca do trabalho em desenvolvimento, no intuito de realizar um levantamento sobre o assunto de interesse na literatura atual. Além disso, tal busca teórica servirá para nortear as discussões sobre os resultados experimentais obtidos futuramente.

A priori, os aços inoxidáveis martensíticos (AIM) e os aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) serão descritos, seguido pela abordagem da influência dos principais elementos de liga na metalurgia dos aços supermartensíticos. Por fim, serão discutidos o efeito do tratamento térmico de revenimento sobre a microestrutura da martensita e as técnicas para análise de corrosão eletroquímica que serão empregadas nesse trabalho.

2.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos e Supermartensíticos

Dentre os inúmeros materiais, seguramente pode-se dizer que o aço é um dos mais relevantes, sendo que a justificativa para tal afirmação reside no fato de que, somente no ano de 2022, a produção mundial de aço foi de aproximadamente 1,8 bilhão de toneladas, sendo a China o maior produtor [10].

Por sua vez, o aço inoxidável é um aço-liga no qual o cromo (Cr) precisa estar presente em teores superiores a 11 % em massa (%m), o que confere a este material algumas propriedades interessantes, especialmente no que tange a resistência à corrosão. Essencialmente, os aços inoxidáveis podem ser divididos em quatro classes, sendo elas ferrítica, austenítica, martensítica e duplex, e tal classificação se baseia nas fases predominantes que constituem a microestrutura desses materiais.

Acresce que, também há um grupo menor conhecido como aço inoxidável endurecível por precipitação (*“precipitation hardening”* – PH), sendo que os aços inoxidáveis PH atuais apresentam matriz martensítica ou austenítica.

Em geral, os AIMS possuem teores de carbono (C) que variam de 0,15 até 1,2 %m e, dependendo desse valor, o material apresentará faixas específicas de teores de Cr capazes de abranger a região do campo da fase austenítica, podendo variar de 11,5 até 18 %m, sendo importante salientar que altos teores de Cr incorrem em um favorecimento para formação de ferrita δ [11,12]. Ademais, por apresentarem boas

propriedades mecânicas e moderada resistência à corrosão, os AIMS comumente são aproveitados para a fabricação de componentes capazes de trabalhar tanto em altas quanto em baixas temperaturas e, ao contrário de outros tipos de aços inoxidáveis, as propriedades dos aços martensíticos podem ser manipuladas mediante tratamentos térmicos [13].

Logo, a diversa gama de aplicações dos AIMS englobam geradores de vapor, vasos de pressão, lâminas de mistura, ferramentas de corte, pás de turbinas, válvulas de óleo e gás, além de aplicações navais e em plataformas de extração de petróleo e gás.

De forma elucidativa, os AIMS são obtidos mediante tratamento térmico de austenitização, seguido por têmpera. Assim, devido ao resfriamento brusco, quando a austenita se tornar instável em temperaturas abaixo da temperatura eutetoide, não haverá tempo o suficiente para que ocorra o fenômeno de difusão dos átomos de C na microestrutura do material.

Em outras palavras, quando o aço austenitizado for submetido ao tratamento de têmpera, esse material sofre uma transformação de natureza adifusional na sua microestrutura, conhecida como transformação martensítica. Por sua vez, a microestrutura resultante recebe o nome de martensita temperada, que é uma estrutura monofásica metaestável [14].

A rigor, o que acontece na transformação martensítica é uma reorientação abrupta dos átomos de ferro (Fe) e de C na estrutura cristalina da austenita, de forma que a estrutura cúbica de face centrada (CFC) da austenita sofre uma transformação polimórfica por meio do alongamento de uma das dimensões da célula unitária, além de c de átomos de Fe na rede cristalina.

Assim, a estrutura cristalina resultante observada para a martensita temperada é a tetragonal de corpo centrado (TCC) e, em sua microestrutura característica, esta fase apresenta uma aparência de placas ou de agulhas que estão situadas em uma fase matriz de austenita residual. De maneira ilustrativa, a Figura 2.1 representa a microestrutura martensítica, na qual a fase escura retrata o formato acicular da martensita e a fase clara retrata a matriz austenítica residual.

Entretanto, apesar do AIM ter boas propriedades mecânicas e moderada resistência à corrosão, tal material exhibe uma baixa soldabilidade, sendo que essa limitação tem como responsável o teor relativamente alto de C que a composição dessa liga metálica pode apresentar.



Figura 2.1 – Micrografia representativa da microestrutura martensítica de alta liga ou acicular [1].

Dessa forma, como a martensita é metaestável, quando é realizada a soldagem de um AIM, os átomos de C podem oportunamente precipitar como carbeto na região próxima à aplicação da solda, além da região da zona termicamente afetada (ZTA) pela solda poder sofrer uma grande fragilização caso ela não seja submetida a um tratamento térmico pós-soldagem (TTPS) adequado, necessário para amenizar os altos níveis de dureza que a ZTA pode alcançar após o resfriamento. Geralmente, a precipitação ocorre como carbeto de Cr, acarretando numa perda de resistência à corrosão e prejudicando as propriedades mecânicas nas proximidades da junta soldada [8,9].

Nesse sentido, durante a década de 90 foram iniciados trabalhos que almejavam contornar a baixa soldabilidade e aprimorar a resistência à corrosão dos AIMS, resultando no desenvolvimento dos AISMs pela empresa petrolífera norueguesa Equinor ASA (antiga Statoil ASA) [15].

Conforme já mencionado, o prefixo “super” da palavra supermartensítico se refere ao melhoramento significativo do aço martensítico convencional, tanto em soldabilidade quanto em resistência à corrosão. Logo, para se alcançar tais propriedades é crucial reduzir drasticamente o teor de C na composição dos AIMS, atingindo valores próximos ou menores que 0,03 %m, a fim de se evitar ao máximo a precipitação de carbeto durante a realização de solda.

Naturalmente, a microestrutura dos AISMs é semelhante à microestrutura dos AIMS, de modo que tanto um quanto outro pode ter suas propriedades mecânicas otimizadas através do tratamento térmico de revenimento. No entanto, haverá uma diferença considerável entre ambos em relação à dureza e a ductilidade, sendo que os AIMS são muito duros e frágeis, comparados aos AISMs.

Atualmente, existe uma classificação para os AISMs que foi proposta pelos pesquisadores A. W. Marshall e J. C. M. Farrar, na qual esse material é dividido em três categorias, sendo elas baixa liga (*“lean alloy”*), média liga (*“medium alloy”*) e alta liga (*“high alloy”*) [16]. Assim, essas categorias diferem entre si principalmente nos teores de níquel (Ni) e de molibdênio (Mo), de forma que a adição de tais elementos de liga visa aumentar, especialmente, a resistência à corrosão sob tensão por sulfetos (*“sulphide stress cracking”* – SSC), uma vez que podem ocorrer altos teores desses gases junto ao produto de extração dos poços de petróleo e gás [15,16].

A seguir, na Tabela 2.1 são apresentadas as composições químicas aproximadas para as três categorias de AISMs (baixa, média e alta liga), além das temperaturas que abrangem a transformação martensítica (M_s e M_f) e o início da transformação austenítica (Ac_1) para cada uma dessas categorias.

Tabela 2.1 – Composição química aproximada e temperaturas de transformações de fases dos AISMs [15,16].

Composição química (% em massa)			
Elementos de liga	Baixa liga	Média liga	Alta liga
C	0,01	0,01	0,01
Mn	1,5	0,5	0,5
Si	0,2	0,2	0,2
Cr	11	13	12
Ni	1,5	4,5	6
Mo	-	1	2,5
Cu	0,5	0,5	0,2
N	< 0,01	< 0,08	< 0,08
Temperaturas das Transformações de Fases (°C)			
Transformação	Baixa liga	Média liga	Alta liga
M_s	360	250	150
M_f	220	120	30
Ac_1	650	640	630

No presente momento, é possível encontrar na literatura um maior volume de trabalhos realizados sobre o AISM 13Cr (ou super 13Cr), abordando a microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão desse material. No entanto, já existem pesquisas avançando acerca do AISM 15Cr (ou super 15 Cr) e, até mesmo, trabalhos sendo iniciados a respeito do AISM 17Cr (ou super 17 Cr).

2.2 Os Elementos de Liga e a Metalurgia dos Aços Supermartensíticos

Na sequência, será discutida a influência que os elementos de liga de um AISM exercem sobre a sua metalurgia, como alterações no campo da fase austenítica, modificações na microestrutura martensítica e mudanças nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

2.2.1 Carbono e Nitrogênio

De acordo com a literatura, o nível de dureza de um aço está normalmente relacionado ao teor de C que este material apresenta, de modo que o alto teor de C na composição dos AIMS confere um aumento acentuado no nível de dureza da martensita temperada, sendo que isso culmina em uma maior probabilidade de ocorrência de SSC e de fragilização por hidrogênio (“*hydrogen-induced cracking*” – HIC) [18].

Logo, a redução do teor de C na composição química dos AISMs para valores menores que 0,03 %m teve como objetivo suavizar esse alto nível de dureza, característico da estrutura martensítica convencional, além de promover uma melhora na soldabilidade.

Nesse sentido, a melhora da soldabilidade mediante menores teores de C e de nitrogênio (N) na composição desse material reside no fato de que a martensita detém uma estrutura de natureza metaestável, sendo que para evitar a deterioração das propriedades mecânicas e de corrosão será necessário realizar longos TTPS nesse material [8].

Logo, quando realizada a soldagem, ilustrada pela Figura 2.2, na região da ZTA pode ocorrer um aumento no nível de dureza da martensita, além da precipitação de

carbeto, nitreto e carboniteto, dos tipos $M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_2X e $M_{23}(CN)_6$, no qual M representa elementos metálicos (Cr ou Mo) e X representa elementos intersticiais (C ou N) [8,17,18]. Vale ainda destacar que, esses precipitados podem deteriorar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

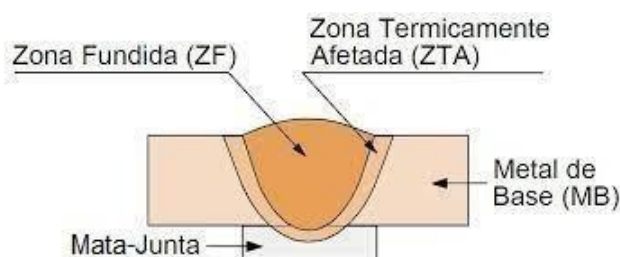
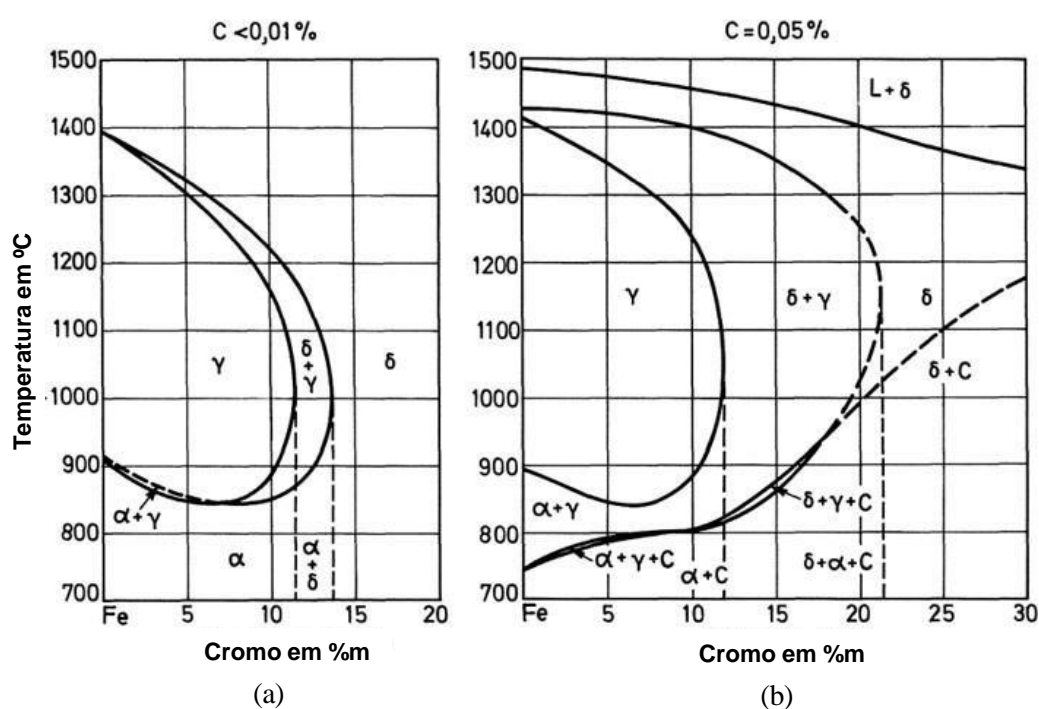


Figura 2.2 – Representação ilustrativa da seção transversal de uma solda. Adaptado de [20].

No entanto, é importante frisar que o teor de C exerce uma grande influência sobre o campo da fase austenítica, uma vez que este é um elemento austenizante (ou gamagênico). Logo, através da observação da Figura 2.3 fica evidente que maiores teores de C contribuem para que o campo da fase austenítica (γ) numa liga de aço inoxidável abranja maiores teores de Cr. Acresce que, as regiões onde há ocorrência de precipitados de carbeto estão representadas como C nas fases dos diagramas a seguir.



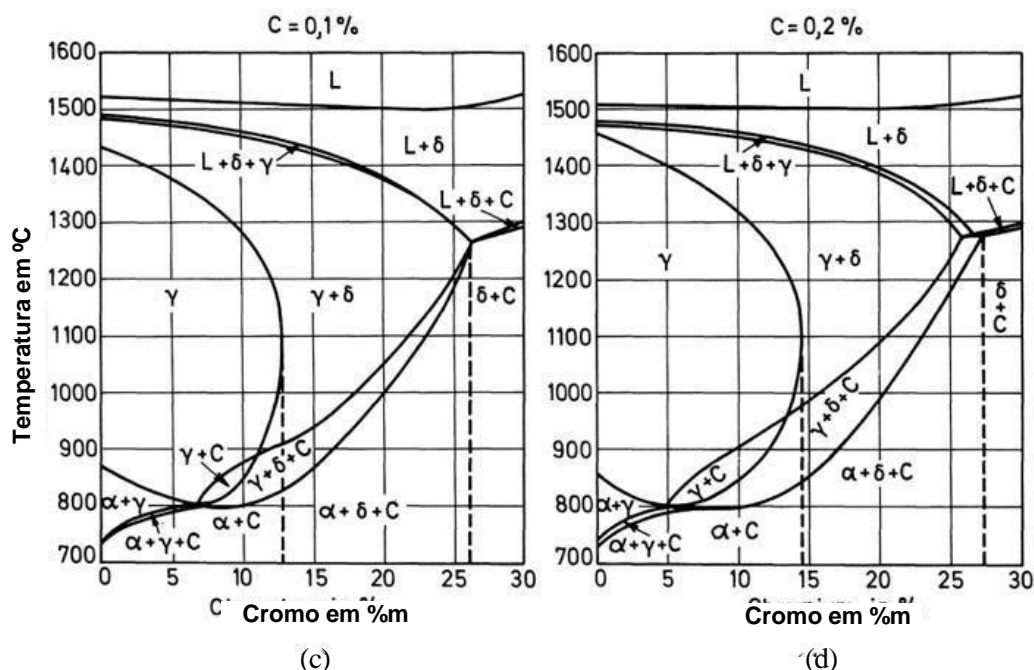


Figura 2.3 – Campos de fases do sistema ternário Fe-Cr-C com (a) teor de C < 0,01 %m, (b) teor de C = 0,05 %m, (c) teor de C = 0,1 %m e (d) teor de C = 0,2 %m. Adaptado de [19].

Portanto, para contrabalançar o extra baixo teor de C, que acarretaria em ausência da fase austenita γ para 15%Cr (Figura 2.3(a)), os AISMs com 15%Cr devem ter a adição de outro elemento austenitizante, no caso o Ni.

2.2.2 Níquel

A priori, a principal função do Ni nos AISMs é expandir o campo da fase γ no sistema ternário Fe-Cr-C, uma vez que o baixo teor de C, combinado com um alto teor de Cr e uma eventual adição de Mo, irão provocar de forma conjunta uma contração no campo da fase γ , que é crucial para a transformação martensítica.

Por meio da Figura 2.4, é possível constatar a influência austenitizante do Ni para diferentes teores desse elemento em uma liga de aço inoxidável, cujo teor de C é de 0,05 %m. Logo, perante baixíssimos teores ou na ausência de Mo, teores um pouco acima de 4 %m de Ni na composição química desse material já seriam suficientes para que o campo da fase γ abrangesse o teor de 15 %m de Cr.

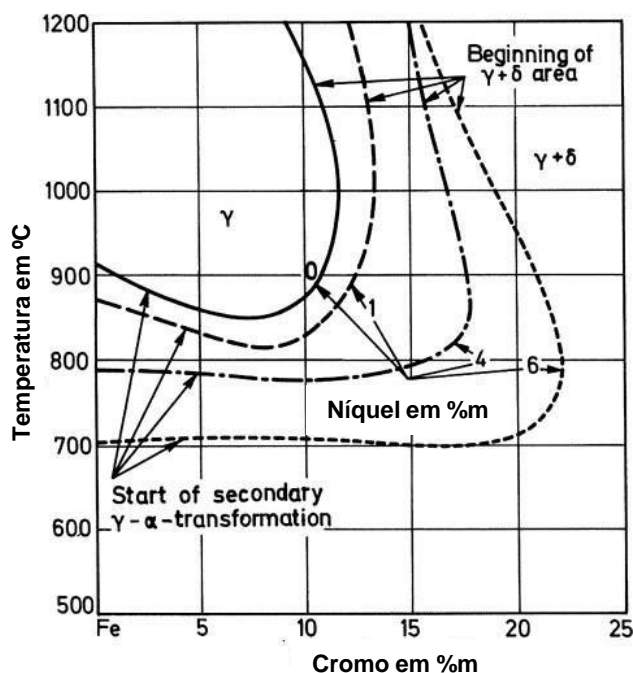


Figura 2.4 – Influência de diferentes teores de Ni sobre o campo de fase γ no sistema Fe-Cr-C, com teor de C de 0,05 %m [19].

Por fim, é interessante salientar que o Ni é um elemento muito importante para o desenvolvimento dos AISMs porque ele melhora a tenacidade e também provoca uma diminuição na temperatura mínima necessária para a austenitização desse material. Adicionalmente, devido a expansão no campo da fase γ causada pela presença de Ni na composição, é possível evitar a formação e retenção de fase ferrita δ na microestrutura martensítica, sendo que tal fase é prejudicial para as propriedades mecânicas e de corrosão desse material [8,15,18].

2.2.3 Cromo

Em geral, os aços inoxidáveis apresentam uma grande resistência à oxidação ao oxigênio do ar atmosférico devido à presença de Cr na composição química desse material, sendo que um teor mínimo de 10,5 %m desse elemento é necessário para garantir a ocorrência dessa propriedade em condição ambiente. Entretanto, em ambientes mais agressivos, será demandado um maior teor de Cr para garantir uma boa resistência à corrosão [16].

Recapitulando, a explicação por trás da propriedade de resistência à corrosão intrínseca ao Cr consiste no fato desse elemento ser capaz de produzir uma fina camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) aderente à sua superfície, impedindo assim as camadas mais internas de estarem incessantemente expostas e propícias a sofrer corrosão [6]. Acresce ainda que, tal camada de óxido é comumente referida como camada passiva ou camada de passivação.

Através da Figura 2.3a, é possível notar a ausência de fase γ no sistema Fe-Cr-C para um teor de Cr de 15 %m, sendo constatado apenas a presença da fase ferrita δ , demonstrando assim a natureza ferritizante (ou alfacênica) desse elemento. Dessa forma, a necessidade de se elevar o teor de elementos austenitizantes na composição dos AISMs é reafirmada perante tal evidência, pois a existência da fase ferrita δ retida na microestrutura desse material não é almejada.

Analogamente à ferrita α , a ferrita δ apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Porém, a ferrita δ difere da ferrita α por depreciar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em geral, até mesmo em soldas, propiciando assim uma maior incidência de trincas na estrutura a partir do processo de solidificação [9]. Além disso, a ferrita δ é frequentemente reconhecida por exibir partículas grosseiras, quando comparada com a ferrita α , e sua morfologia apresenta características da microestrutura de solidificação [18].

2.2.4 Molibdênio

De modo semelhante ao Cr, o Mo atua nos AISMs no sentido de potencializar a resistência à corrosão, inclusive em condições de altas temperaturas, sendo até mesmo capaz de minimizar a suscetibilidade de SSC [18]. Logo, a ausência ou a adição desse elemento na composição desse material irá depender do grau de agressividade do meio ao qual o AISM será submetido.

Todavia, assim como o Cr, o Mo também é um elemento ferritizante, de modo que maiores teores de Mo implicam em uma contração no campo da fase γ do sistema Fe-Cr-C, conforme indicado pela Figura 2.5. Vale ainda ressaltar que, a existência de precipitados de carbeto em algumas fases dos diagramas mostrados a seguir estão representados como C.

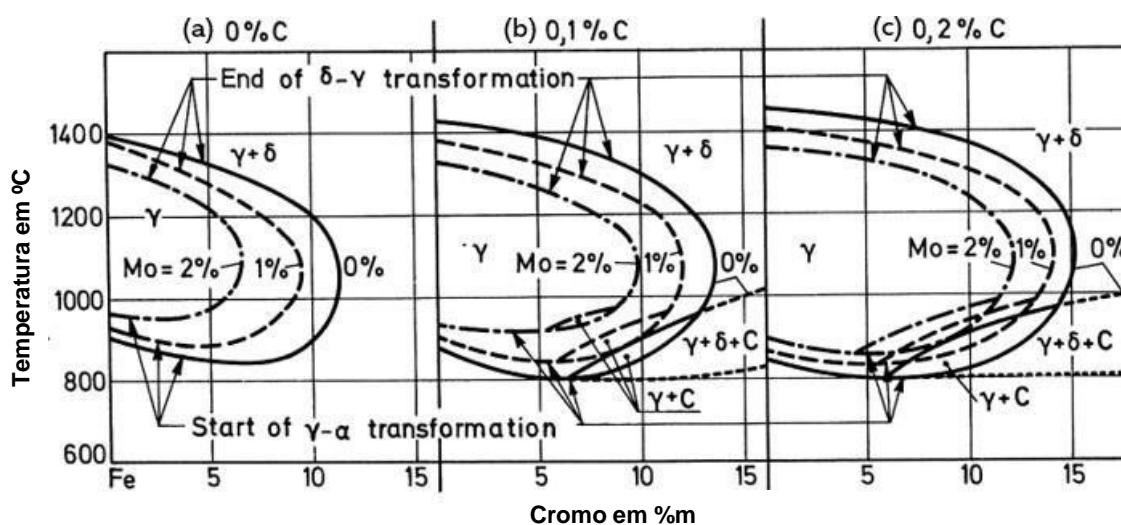


Figura 2.5 – Influência do Mo sobre o campo de fase γ no sistema Fe-Cr-C com (a) com teor de C = 0 %m, (b) teor de C = 0,1 %m e (c) teor de C = 0,2 %m. Adaptado de [19].

Dessa forma, uma vez que os AISMs normalmente detêm um teor de C menor que 0,03 %m, através da Figura 2.5a é possível notar que um teor de Cr de 15 %m na composição implicará numa austenitização com presença de fase ferrita δ , acarretando a retenção dessa fase na microestrutura martensítica quando este material for submetido à altas temperaturas e seguido por um resfriamento brusco.

Conseqüentemente, a ocorrência de ferrita δ retida na microestrutura martensítica acarreta uma degradação das propriedades mecânicas do AISM, prejudicando principalmente a tenacidade e a ductilidade [16]. Por isso, é importante adicionar teores relativamente altos de Ni nessa liga metálica quando houver a necessidade de enriquecer a composição química com Mo, já que o Ni é um elemento de natureza austenizante.

Ademais, de forma semelhante ao Cr, o Mo eventualmente pode precipitar como carbeto, majoritariamente do tipo $M_{23}C_6$, além de também ser capaz de precipitar como nitretos e carbonitretos. Porém, como o teor de Cr nessa liga é maior do que o teor de Mo, logo a probabilidade de ocorrer precipitados de Mo na estrutura é menor, comparado ao Cr [19].

2.2.5 Outros Elementos

- Manganês

Na prática, o manganês (Mn) é encontrado na composição química de todos os aços e esse elemento apresenta uma natureza austenitizante, ou seja, contribui para a expansão no campo da fase γ . Geralmente, os aços martensíticos apresentam um teor de Mn abaixo de 1 %m, já que um teor relativamente alto desse elemento de liga pode prejudicar a transformação martensítica, uma vez que o Mn desempenha um efeito de estabilização da austenita em baixas temperaturas [16].

Além disso, o Mn também aumenta a solubilidade de N na fase γ , além de atuar na prevenção da fragilização à quente ("*hot shortness*"), causadas pela formação de sulfeto de Fe. Isso porque, por apresentar baixo ponto de fusão, o sulfeto de Fe pode contribuir para o surgimento de trincas na estrutura de uma peça fundida durante o processo de solidificação, ao passo que o sulfeto de manganês detém um maior ponto de fusão (1620 °C) e será preferencialmente formado por ser mais estável que o sulfeto de Fe [15,18].

- Cobre

Assim como o Mn, o cobre (Cu) exibe uma natureza austenitizante e, frequentemente, é incrementado na composição de aços inoxidáveis a fim de melhorar a resistência à corrosão [19]. Adicionalmente, o Cu pode contribuir para melhorar a soldabilidade e as propriedades mecânicas dos AISMs, aumentando a dureza, a resistência à tração e a ductilidade, colaborando com o refinamento dos grãos na microestrutura por meio do tratamento térmico de revenimento [21].

- Silício

Analogamente ao Mn, o silício (Si) também está presente na composição química de praticamente todos os aços inoxidáveis. Porém, esse elemento tem como principal função a desoxidação do produto fundido durante o processo de fabricação, evitando a formação de bolhas no lingote [16].

2.3 Transformação Martensítica e Tratamento Térmico de Revenimento

Resumidamente, a transformação martensítica é um tipo de transformação de fase no qual não ocorre difusão de átomos de C na solução sólida de um determinado aço, sendo assim conhecida como uma transformação de natureza adifusional e apresentando a martensita temperada como microestrutura final (Figura 2.1).

De forma ilustrativa, através da Figura 2.6 é possível deduzir que quando o sistema atinge temperaturas abaixo da temperatura eutetoide (727 °C), a microestrutura da austenita se torna instável, iniciando assim o fenômeno da difusão do C, que tende a estabilizar a microestrutura do material por meio de transformações de fases.

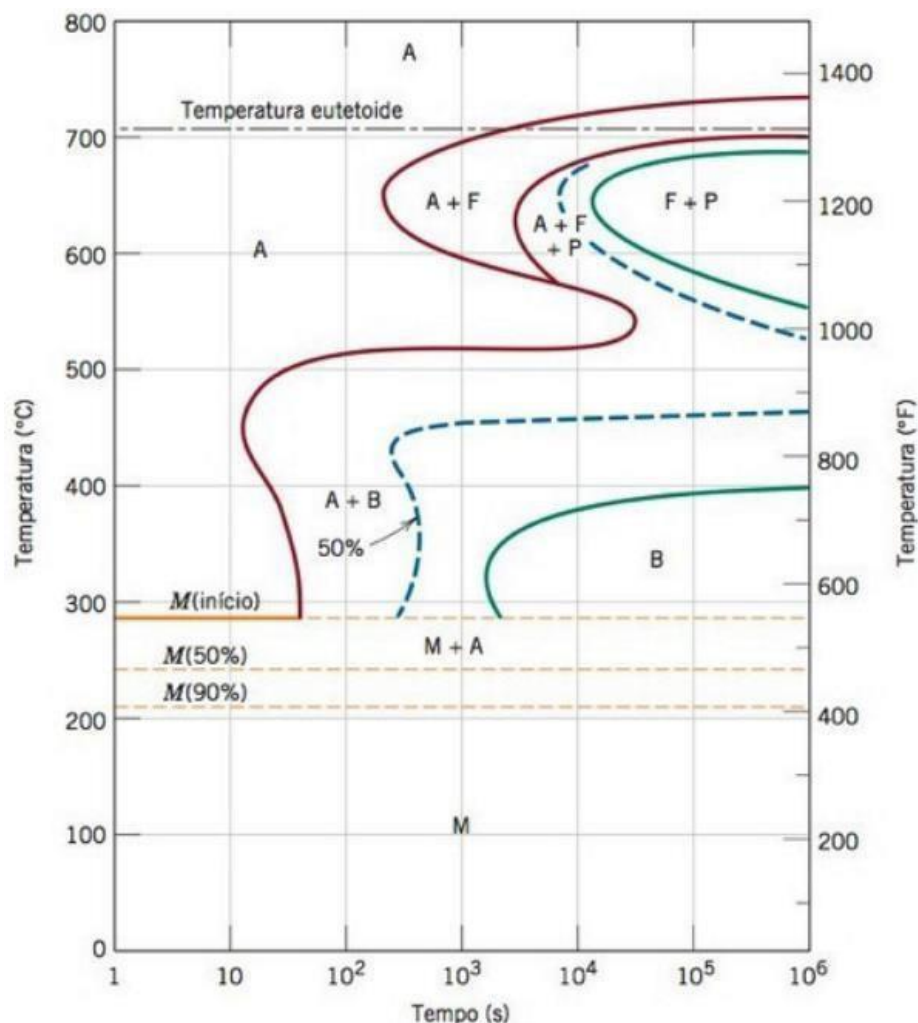


Figura 2.6 – Diagrama de transformação isotérmica para um aço-liga, tipo 4340, no qual as microestruturas são representadas por A (austenita), B (bainita), F (ferrita proeutetoide), M (martensita) e P (perlita) [1].

Logo, com a finalidade de impedir que o fenômeno da difusão aconteça na austenita instável durante o resfriamento do aço, a taxa desse resfriamento deve ser elevada para evitar que outras transformações de fases aconteçam na microestrutura austenítica antes da temperatura de início da transformação martensítica ser atingida. Em outras palavras, o aço deve passar pelo processo de têmpera para promover essa transformação e a temperatura de início da transformação martensítica pode ser representada como M_s ou $M(\text{início})$.

Por sua vez, a transformação martensítica é uma transformação polimórfica, regida por uma brusca reorientação dos átomos de Fe e dos átomos de C intersticiais na estrutura CFC da austenita, sendo tal mecanismo explicado parcialmente pelo modelo de distorção de Bain. Basicamente, a célula unitária cúbica é alongada em uma de suas dimensões, adquirindo um formato de prisma tetragonal, e os átomos de Fe e de C são deslocados por tensões de cisalhamento, resultando numa estrutura cristalina TCC [21,22].

Porém, embora a explicação sobre o mecanismo da transformação martensítica através do modelo de distorção de Bain seja amplamente aceita por abordar satisfatoriamente o movimento atômico envolvido nesse processo, é importante salientar que essa teoria apresenta algumas falhas. Dentre elas, está o fato desse modelo não abordar a ocorrência do fenômeno de cisalhamento, característico da transformação martensítica, além de também não elucidar sobre a existência, bem estabelecida, dos planos de hábito e a relação de orientação observada neles [24].

Além disso, é importante destacar que, pelos átomos de C serem impedidos de difundir durante a transformação martensítica, o material obtido será uma solução sólida supersaturada com C. Por sua vez, os átomos de C estarão acomodados nos sítios intersticiais da estrutura cristalina da martensita, explicando assim o caráter metaestável dessa microestrutura [14].

Acresce ainda que, a concentração supersaturada com C no material implicará em uma alta dureza e a estrutura cristalina relativamente complexa da martensita acarretará numa grande fragilidade, sendo estas características muito notórias nos AIMS [14]. No entanto, vale ressaltar que, como os AIMS possuem um baixíssimo teor de C, logo a martensita obtida pela têmpera desse material apresentará níveis de dureza mais baixos [18].

Ademais, outro ponto interessante reside no fato da austenita ser ligeiramente mais densa que a martensita, de forma que durante a transformação martensítica ocorre um aumento no volume do material. Como resultado, quando peças relativamente grandes são submetidas ao resfriamento brusco, além da citada diferença de densidade entre essas fases, a têmpera do material não ocorre de forma homogênea, sendo que primeiro acontece o resfriamento da superfície e depois o resfriamento do interior, o que faz com que essas peças apresentem inúmeras tensões internas, que eventualmente podem gerar trincas [1,13].

No geral, a formação de trincas é um grande problema, especialmente em ligas de aço cujo teor de C é maior que 0,5 %m, pois a presença de trincas acarretam em um grande prejuízo na resistência mecânica. Assim, uma forma de evitar a formação de trincas localizadas em peças dos AISMs é realizando a têmpera ao ar, sendo que um resfriamento muito rápido não é algo necessário, pois os aços com alto teor de Cr detêm uma temperabilidade elevada [1,13,24].

A princípio, conforme mostrado anteriormente pela Tabela 2.1, é possível deduzir que as faixas de temperatura na qual ocorrem as transformações martensíticas dependem da composição química do AISM, de modo que um aumento nos teores de Ni e Mo provoca uma diminuição nesses valores de temperatura.

Desse modo, com o intuito de estimar a temperatura de início da transformação martensítica (M_s), foi desenvolvida uma equação empírica baseada justamente na influência dos elementos de liga sobre os AISMs, sendo que através da observação dessa equação, mostrada a seguir, fica evidente a relevância dos teores de Ni e Mo sobre essa temperatura [7].

$$M_s = 540 - 497.(\%C) - 6,3.(\%Mn) - 36,3.(\%Ni) - 10,8.(\%Cr) - 46,6.(\%Mo) \quad (2.1)$$

No que lhe concerne, a forte influência do C sobre a temperatura M_s é devido ao fato desse elemento apresentar um raio atômico de 0,071 nm, o que confere a ele a capacidade de ocupar sítios intersticiais da estrutura cristalina e exercer assim um forte efeito de estabilização da fase γ . Contudo, outros fatores também podem afetar o parâmetro M_s , como o tamanho de grãos da austenita, a taxa de resfriamento, defeitos no retículo cristalino, ocorrência de outras pré-transformações, além da presença de tensões, deformações, magnetização e pressão hidrostática [1,9,25].

Efetivamente, os AISMs podem ter suas propriedades mecânicas aprimoradas por meio do tratamento térmico de revenimento, que é capaz de aliviar as tensões internas na microestrutura martensítica, aprimorando significativamente a ductilidade e a tenacidade desse material. Dessa forma, o aço é submetido ao aquecimento em uma temperatura abaixo da eutetoide, sendo tal temperatura mantida constante durante um certo intervalo de tempo e, em seguida, esse material é resfriado.

Para esclarecer, o diagrama de transformações isotérmicas a seguir (Figura 2.7) ilustra o procedimento descrito anteriormente.

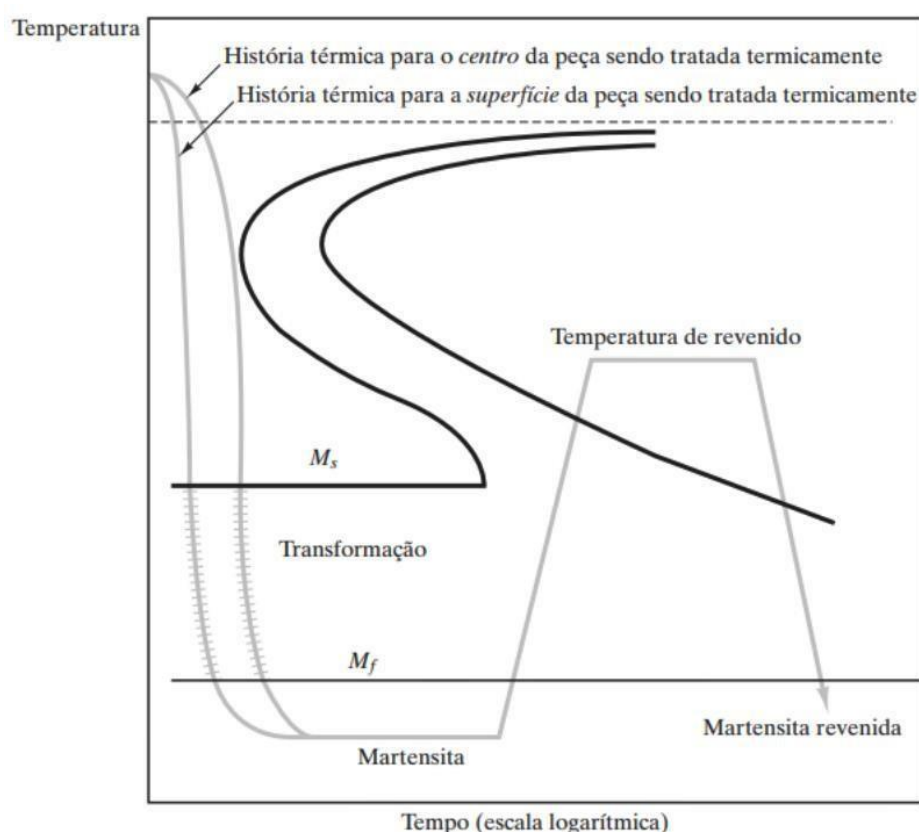


Figura 2.7 – Representação de um diagrama de transformação isotérmica para um aço de composição eutetóide submetido ao tratamento térmico de revenimento [14].

Assim, pela martensita ser uma estrutura metaestável, tal fornecimento de energia ao sistema permite que os átomos de C supersaturados se difundam, tendendo a segregarem nos contornos de grão e nas ripas de martensita, podendo precipitarem como carbeto. Dessa maneira, o revenimento produz uma estrutura martensítica dimensionalmente mais estável e de menor fragilidade, conhecida como martensita revenida e de estrutura cristalina CCC [21,22].

Entretanto, é necessário ter um certo cuidado durante a execução desse tratamento térmico, já que uma grande ativação térmica desse processo pode promover a precipitação de carbeto dos tipos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , que geralmente ocorrem com o Cr [22,26]. Com isso, uma forma de evitar que a resistência à corrosão seja prejudicada, devido a uma eventual precipitação desses carbeto, é através da adição de elementos de liga como titânio (Ti) e nióbio (Nb), que podem originar precipitados mais finos e dispersos no lugar do Cr, como carbeto do tipo MC [9,22,27].

Normalmente, os AISMs são revenidos em temperaturas próximas ao início da transformação austenítica (Ac_1) e o motivo disso está na constatação de que, ao induzir uma certa formação de austenita na matriz martensítica (denominada austenita reversa), algumas propriedades do material podem ser melhoradas, como a tenacidade e a ductilidade, embora também possa ocorrer uma perda de resistência. Acresce ainda que, tal austenita metaestável se encontrará finamente dispersa nos contornos de grão da austenita prévia e nas interfaces entre as ripas de martensita, não sendo detectada por microscopia óptica [7,22,26,27].

A seguir, de maneira ilustrativa, a Figura 2.8 mostra uma micrografia de um AISM que foi submetido ao tratamento térmico de revenimento.

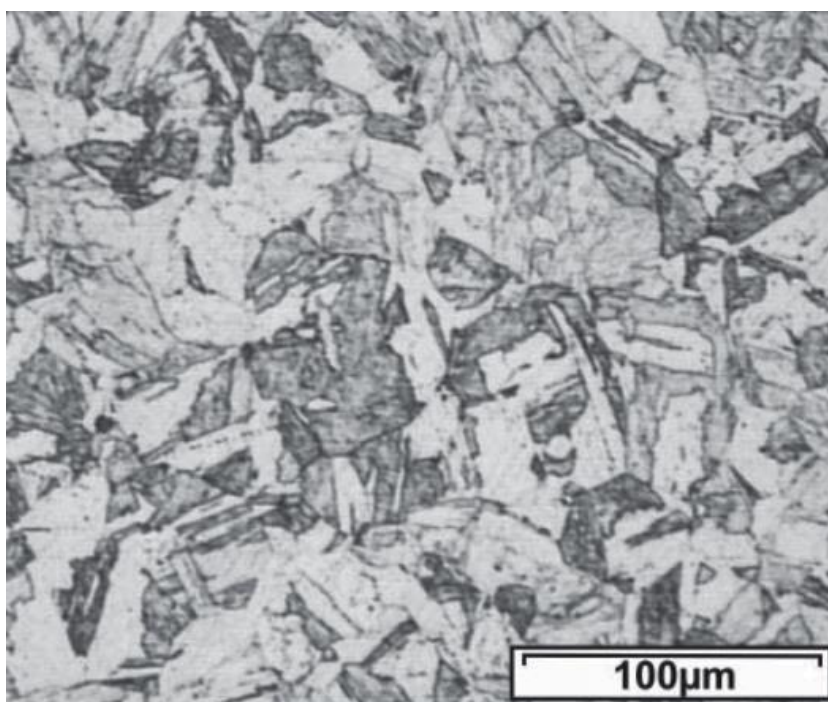


Figura 2.8 – Micrografia de um AISM, de alta liga, revenido a 600 °C por 1 hora. Adaptado de [27].

Logo, a temperatura de revenimento tem influência direta sobre as propriedades do material, sendo que o procedimento de aquecimento precisa ser feito de forma lenta para aços mais ligados e a temperatura de revenimento deve ser mantida constante por um período mínimo de 1 hora, caso o material tratado apresentar uma pequena espessura. Por outro lado, para peças maiores, o tempo de revenimento deve ser aumentado em 1 hora para cada 25 mm adicional na espessura (ou no diâmetro) do material, sendo de suma importância realizar a etapa de resfriamento de maneira lenta (normalmente ao ar) para evitar o surgimento de novas tensões residuais [29].

2.4 Corrosão Eletroquímica em Aços Supermartensíticos

De acordo com a literatura, a corrosão é definida como um ataque destrutivo e não intencional de um material. No caso dos materiais metálicos, tal processo geralmente acontece pelo mecanismo eletroquímico que, por sua vez, é uma reação espontânea promovida pela transferência de elétrons de uma espécie química para outra, de modo que a espécie aceptora de elétrons é conhecida como agente oxidante e a espécie doadora de elétrons é conhecida como agente redutor [1,29].

Dessa forma, a corrosão é provocada pela exposição do material ao ambiente no qual este se encontra e, normalmente, tal processo é acelerado na presença de umidade, oxigênio e sais. Logo, é muito importante para a ciência e engenharia de materiais analisar o comportamento de corrosão eletroquímica dos aços em geral, uma vez que tal processo destrutivo pode representar um grande impacto econômico, além de acarretar eventuais impactos sociais e ambientais quando negligenciado.

Para se ter uma ideia, um estudo realizado pela empresa CCTechnologies sobre o impacto da corrosão do aço na economia global concluiu que esse problema pode causar um prejuízo de até 5 % no PIB dos países industrializados. Já no Brasil, conforme foi apurado pela entidade International Zinc Association (IZA) com o apoio da Universidade de São Paulo (USP), esse impacto chega a cerca de 4 % no PIB, o que para o ano de 2015 equivalia a aproximadamente 236 bilhões de reais [31].

Logo, os AISMs foram desenvolvidos no intuito de se obter um material de boa resistência à corrosão e de menor custo de produção, podendo vir a substituir as ligas de aço-carbono com inibidores de corrosão e substituir parcialmente os aços

inoxidáveis duplex, empregados nas tubulações para extração de petróleo e gás, tanto em plataformas “*onshore*” quanto em plataformas “*offshore*” [27].

Conforme já foi abordado, um dos motivos pela melhora significativa da resistência à corrosão dos AISMs é a redução do teor de C na composição, o que culmina em um maior teor de Cr efetivo em solução sólida, pois a redução de C é responsável por prevenir eventuais precipitações de carbeto de Cr na microestrutura martensítica. Para exemplificar, a Figura 2.9 mostra um decréscimo expressivo da taxa de corrosão em um AISM conforme o teor de Cr efetivo aumenta, estando este material condicionado a um ambiente agressivo, contendo cloreto de sódio (NaCl) e gás carbônico (CO₂) [7,8].

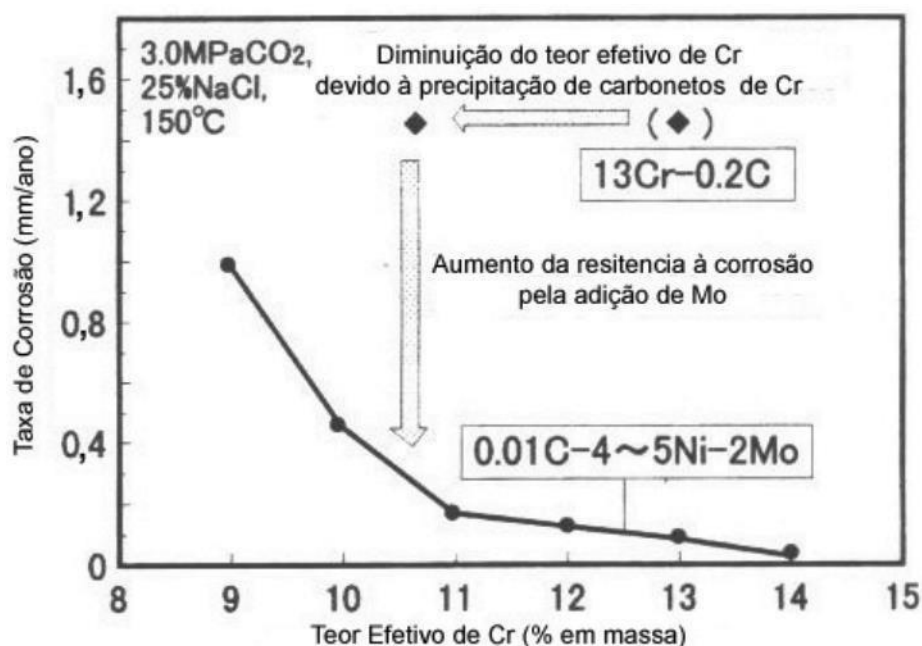


Figura 2.9 – Efeito do teor de Cr efetivo sobre a taxa de corrosão de um AISM em meio contendo cloretos e CO₂ [8].

Além disso, a adição de Mo na composição dos AISMs também atua para reduzir a corrosão desse material em um ambiente agressivo, contendo cloretos e CO₂, sendo que a Figura 2.10 demonstra esse efeito do teor de Mo sobre a taxa de corrosão.

A princípio, o que ocorre é a incorporação do Mo à camada passiva do Cr₂O₃, originando assim diversos óxidos com diferentes estados de oxidação. Entre esses óxidos, o mais comum é o molibdato (MoO₄²⁻), que é muito estável e se fixa à camada passiva de Cr₂O₃, explicando assim a melhora na resistência à corrosão [32].

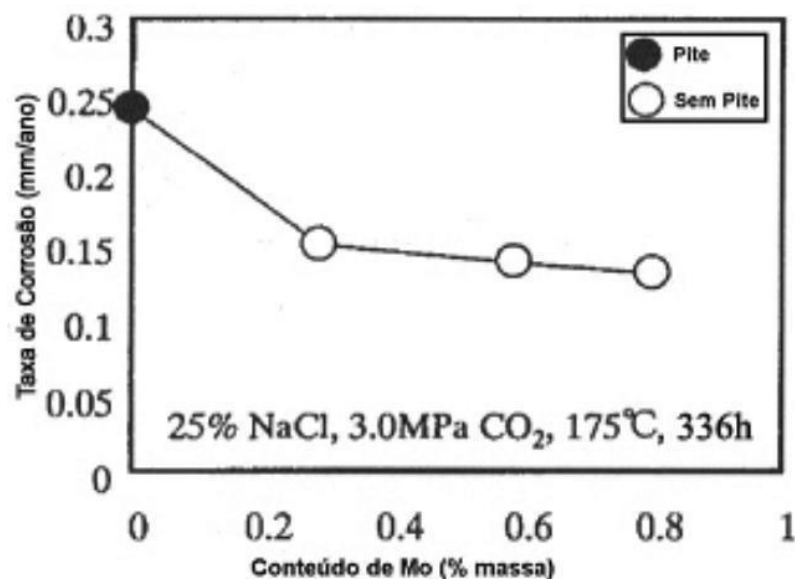


Figura 2.10 – Efeito do teor de Mo sobre a taxa de corrosão e resistência à corrosão localizada de um aço supermartensítico em um meio contendo cloreto e CO₂ [8].

2.4.1 Corrosão em Meio Ácido

Comumente, uma forma de verificar o comportamento de corrosão eletroquímica dos aços inoxidáveis é por meio da curva de polarização anódica em meio ácido, sendo que essa estratégia é baseada na realização de uma varredura de potenciais em função da densidade de corrente, que flui através da interface metal/solução com uma velocidade de varredura constante e pré-determinada [8].

Ademais, quando essa relação entre o potencial eletroquímico (V) e a densidade de corrente (A/cm²) é plotada em um gráfico, geralmente essa densidade de corrente é expressada em escala logarítmica no intuito de se obter uma relação linear. Para ilustrar, a Figura 2.11 mostra uma curva de polarização potenciodinâmica anódica típica para o Cr ou para um aço inoxidável.

Logo, através da curva de polarização observada na Figura 2.11, é possível extrair informações e parâmetros importantes para a análise do comportamento de corrosão eletroquímica de um aço em solução aquosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄), como o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente crítica (i_c), o potencial de passivação primário (E_{pp}), a densidade de corrente passiva ($i_{passiva}$), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e o potencial de transpassivação (E_t).

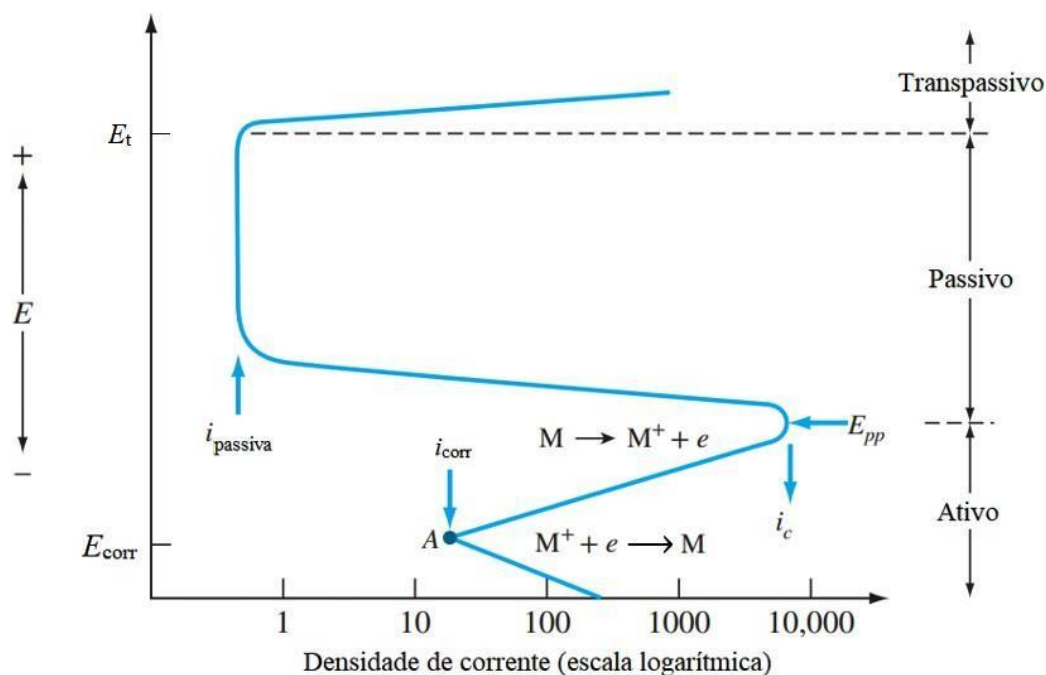


Figura 2.11 – Curva de polarização esquemática de um metal passivo ou de uma liga resistente à corrosão em uma solução ácida diluída. Adaptado de [33].

Sucintamente, quando um aço inoxidável é submerso em solução ácida diluída, a reação eletroquímica de oxidação-redução alcança uma situação de equilíbrio cinético devido à formação da dupla camada elétrica na interface metal/solução. Nessa situação, a velocidade da densidade de corrente de troca (i_0) é a mesma, tanto para a reação de oxidação quanto para a reação de redução, além de ser importante destacar que o potencial de equilíbrio (E_{eq}) característico desse material é definido através da formação dessa dupla camada elétrica no meio reacional [34].

Por sua vez, se houver qualquer perturbação no E_{eq} , ocorre então o fenômeno da polarização, podendo esta ser de natureza anódica ou catódica. Assim, uma curva de polarização anódica representa uma reação de oxidação, com uma sobretensão (η) positiva.

No que lhe concerne, a sobretensão (η) é uma medida referente ao grau de polarização de um eletrodo em uma célula eletroquímica, sendo definida como uma diferença entre o valor real de potencial (E) e o potencial de equilíbrio (E_{eq}), ou seja, $\eta = E - E_{eq}$. Em outras palavras, a sobretensão é a extensão da polarização, sendo medida em relação ao E_{eq} [33,34].

Acresce que, mediante observação da Figura 2.11, é possível constatar que ao atingir uma densidade de corrente crítica (i_c), o sistema apresenta uma queda brusca

e repentina na densidade de corrente, sendo que a explicação para isso se deve ao efeito de passivação que alguns metais e ligas podem apresentar.

Logo, apesar do alto nível de polarização anódica, quando o sistema atinge o potencial de passivação primário (E_{pp}), ocorre uma grande redução na densidade de corrente até $i_{passiva}$ ser alcançada. Logo, isso acontece porque a partir do E_{pp} é gerado um fino filme protetor de óxido sobre a superfície do material, que atua como uma barreira frente à reação de dissolução anódica [14].

Além disso, vale destacar que nem sempre a $i_{passiva}$ é constante. Entretanto, tal parâmetro permanece baixo durante o estado passivo do material, podendo abranger uma ampla faixa de potenciais que é denominada como faixa de potencial passivo [8].

Na sequência, quando o sistema atinge o potencial de transpassivação (E_t), é notado novamente um aumento na densidade de corrente, uma vez que ocorre uma rápida redissolução da camada superficial de óxido como íons hidrolisados, como é o caso da formação do íon cromato (CrO_4^{2-}) a partir do Cr_2O_3 . Nesse caso, como a transpassivação é um processo de redissolução rápida, ela pode ser considerada como um tipo de dano por corrosão de um metal passivado [8,35].

Particularmente, por terem outros elementos com comportamento passivo além do Cr, os aços inoxidáveis podem apresentar uma segunda região passiva, cujos valores de potenciais estão acima do potencial de transpassivação (E_t). Porém, como esses valores de potencial são muito altos, eventualmente poderá acontecer a eletrólise da água, que irá se decompor na forma de gases, hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2).

Logo, a nova redução da densidade de corrente nessa segunda região passiva pode ser explicada pela teoria da adsorção, na qual o metal se encontra envolvido por um filme de oxigênio quimicamente adsorvido e esse filme provoca um deslocamento das moléculas de água. Dessa forma, esse deslocamento dificulta a dissolução anódica dessa nova camada de óxidos, diminuindo a taxa de dissolução anódica envolvendo a hidratação de íons metálicos [33].

2.4.1.1 Método da Extrapolação da Reta de Tafel

O método da extrapolação da reta de Tafel é uma das principais formas para determinar a taxa de corrosão generalizada de metais e ligas, sendo deduzida por meio da equação de Wagner-Traud, mostrada a seguir.

$$\Delta i = i_{corr} \left[e^{\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right)} - e^{\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right)} \right] \quad (2.2)$$

Matematicamente, a equação de Wagner-Traud (equação 2.2) foi a primeira a descrever a taxa de corrosão em termos de densidade de corrente e ela tem validade apenas na situação que a curva de um gráfico de potencial (E) em função do logaritmo da corrente ($\log |i|$) é descrita como uma reta. Logo, a taxa de corrosão (em termos de densidade de corrente de corrosão) é representada por i_{corr} e os parâmetros b_a e b_c são as constantes de Tafel, que representam o declive das retas de polarização para reações anódica e catódica, respectivamente [34].

Além disso, é possível constatar que a equação de Wagner-Traud apresenta duas exponenciais, sendo que uma delas representa a reação de sentido anódico e a outra representa a reação de sentido catódico. Acresce ainda que, quando $|\Delta E|$ assumir valores maiores ou igual a 30 mV, a equação 2.2 será válida, pois o gráfico de potencial (E) em função do logaritmo da corrente ($\log |i|$) será uma reta.

Por sua vez, na condição de reta, quando a reação do sistema acontecer no sentido anódico, a exponencial referente à reação catódica se torna desprezível e vice-versa, de modo que a equação 2.2 pode ser simplificada nas seguintes equações:

$$\Delta E_a = b_a \log \frac{\Delta i_a}{i_{corr}} \quad (2.3)$$

$$\Delta E_c = b_c \log \frac{|\Delta i_c|}{i_{corr}} \quad (2.4)$$

Assim, a equação de Wagner-Traud pode ser representada graficamente como é mostrado pela Figura 2.12 e as retas de Tafel, anódica e catódica, são descritas pelas equações 2.3 e 2.4, respectivamente.

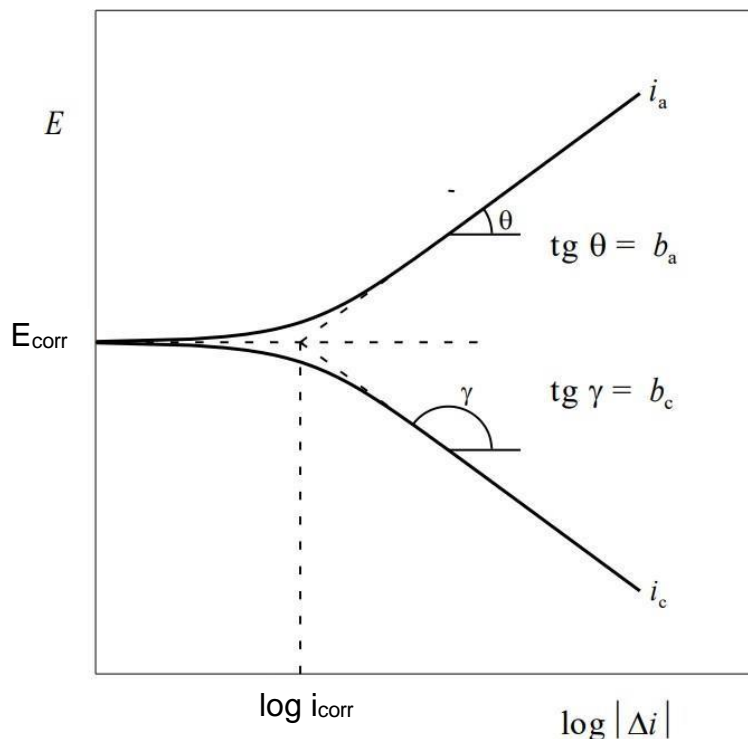


Figura 2.12 – Representação gráfica da equação de Wagner-Traud [34].

Dessa forma, o potencial de corrosão é representado por E_{corr} , a densidade de corrente de corrosão é representada por i_{corr} e a densidade de corrente está representada por Δi , sendo que é possível constatar que a extrapolação das retas de Tafel para E_{corr} determina a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) do material. Além disso, o grau de inclinação dessas retas pode ser calculado através da tangente, permitindo a determinação dos parâmetros b_a e b_c .

Entretanto, apesar de ser bastante aceito, o método de extrapolação de Tafel pode apresentar problemas em casos que não foram obtidos trechos lineares bem definidos graficamente para se trabalhar, de maneira que essa ausência de linearidade pode ser devido à adsorção específica, a polarização de concentração e a queda ôhmica. Por sua vez, nos casos de ocorrência de adsorção específica e polarização de concentração, as soluções para viabilizar a aplicação desse método são escassas, enquanto que a queda ôhmica pode ser solucionada por meio de cálculos envolvendo regressão linear ou por técnicas experimentais que compensam esse problema [34].

Por fim, de acordo com a norma ASTM G102-89, a taxa de corrosão em termos de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) pode ser convertida para unidades de profundidade de penetração por unidade de tempo, através da equação 2.5 mostrada a seguir [33,36].

$$TC = \frac{K \cdot i_{corr} \cdot EW}{D} \quad (2.5)$$

TC – taxa de corrosão (mm/ano)

i_{corr} – densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

K – constante ($3,27 \cdot 10^{-3} \text{ mm.g}/\mu\text{A.cm.ano}$)

EW – massa equivalente (massa atômica do elemento primário da liga/número de elétrons envolvidos no processo de oxidação)

D – densidade do material (g/cm^3)

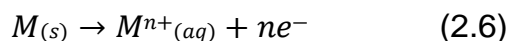
2.4.2 Corrosão por Pite

Na sequência, a corrosão por pite é um ataque corrosivo que ocorre localmente, sobre pequenas áreas situadas na superfície do material, capaz de produzir pequenas cavidades que são denominadas como pite. Logo, os pites ocorrerem em metais ou ligas que já se encontra em um estado passivo, como é caso dos AISMs. Ou seja, esse tipo de corrosão é comum de acontecer quando o material se encontra envolto por um meio de condições mais agressivas devido a maior facilidade do sistema eletroquímico em alcançar o potencial de pite (E_p), como é observado na presença de íons cloreto (Cl^-) [32,33].

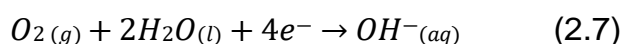
Geralmente, na maioria das condições que o aço é empregado, a corrosão pode levar meses ou até mesmo anos para perfurar a superfície do material, originando assim o pite. Porém, uma vez que o pite é estabelecido, a corrosão nesse ponto específico tende a se intensificar, promovendo o crescimento da cavidade na direção da força de gravidade e sobre as superfícies inferiores do material [33].

De maneira concisa, a camada passiva sobre a superfície do aço inoxidável deve ser rompida para que o pite possa ser formado, sendo que isso acontece através da interação do material com os íons Cl^- , ou com outros íons halogenetos. Logo, a ocorrência da corrosão por pite é explicada por um mecanismo de nucleação e crescimento, sendo que no processo de nucleação acontece a dissolução dos sítios ativos presentes na camada passiva, originando o pite, enquanto no processo de crescimento acontece a dissolução do metal de base pela solução contida no interior do pite formado, aumentando assim a cavidade [8].

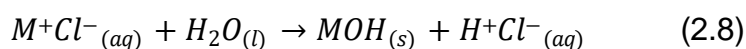
A princípio, em um meio aerado e contendo NaCl, a reação anódica que acontece no interior do pite e provoca a corrosão do metal de base é descrita pela seguinte equação:



Por outro lado, a região superficial do metal e o entorno do pite é protegida catódicamente devido a formação de íons hidroxila (OH^{-}), que impedem a ocorrência de um alto grau de acidez nesse local. Assim, tal reação catódica é demonstrada pela equação 2.7.



Dessa maneira, conforme a concentração de íons metálicos (M^{n+}) aumenta no interior do pite (cavidade), a concentração de íons Cl^{-} provenientes da solução também aumentam, com o objetivo de contrabalançar as cargas. Em seguida, o cloreto metálico reage com a água, produzindo íons H^{+} e um hidróxido metálico normalmente insolúvel, como demonstrado pela equação a seguir.



Portanto, há uma tendência de acúmulo de íons H^{+} (ácido) no interior do pite, fazendo a taxa de reação anódica aumentar e todo esse processo de corrosão se tornar autocatalítico [33].

Em suma, uma das técnicas eletroanalíticas mais utilizadas para avaliar o comportamento de corrosão por pite em aço inoxidável, determinando assim o seu potencial de pite (E_p), é a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica. Ainda, é importante salientar que, por meio dessa técnica também é possível determinar o potencial de repassivação (E_{rp}) e esse parâmetro pode ser interessante, pois a autocatálise nesse tipo de corrosão só é mantida caso não aconteça uma repassivação da superfície do pite [33,37].

A priori, a técnica eletroanalítica potenciodinâmica (ou potenciocinética) é realizada a fim de ser obtida uma curva de polarização anódica do material, quando

este é submerso em uma solução aquosa de NaCl, sob uma velocidade de varredura padronizada.

Comumente, essa curva tem como ponto de partida o potencial de corrosão (E_{corr}) e, como o aço inoxidável é uma liga sujeita ao efeito de passivação, a densidade de corrente no início da análise é muito pequena, não sofrendo grandes variações conforme o potencial eletroquímico vai aumentando. Assim, isso pode ser observado por meio da Figura 2.13.

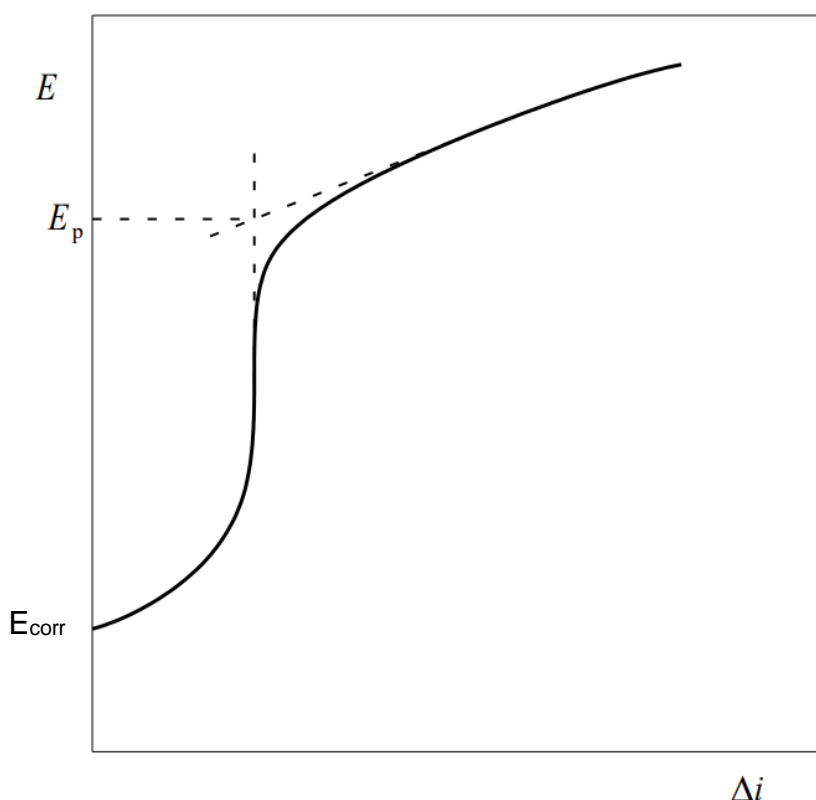


Figura 2.13 – Curva de polarização anódica obtida por meio da técnica eletroanalítica de polarização potenciodinâmica, característica de um metal em estado passivo [34].

Dessa maneira, através da Figura 2.14 é possível constatar que, após ocorrer um aumento brusco na densidade de corrente e o sistema atingir uma determinada densidade de corrente (Δi), a curva de polarização potenciodinâmica cíclica apresentará uma diminuição na densidade de corrente mediante uma reversão na direção de varredura do potencial eletroquímico. Logo, essa varredura na direção catódica é realizada até a curva decrescente (catódica) atingir a curva crescente (anódica), sendo que esse ponto de interseção representará o potencial de repassivação (E_{rp}) do material avaliado [8,33].

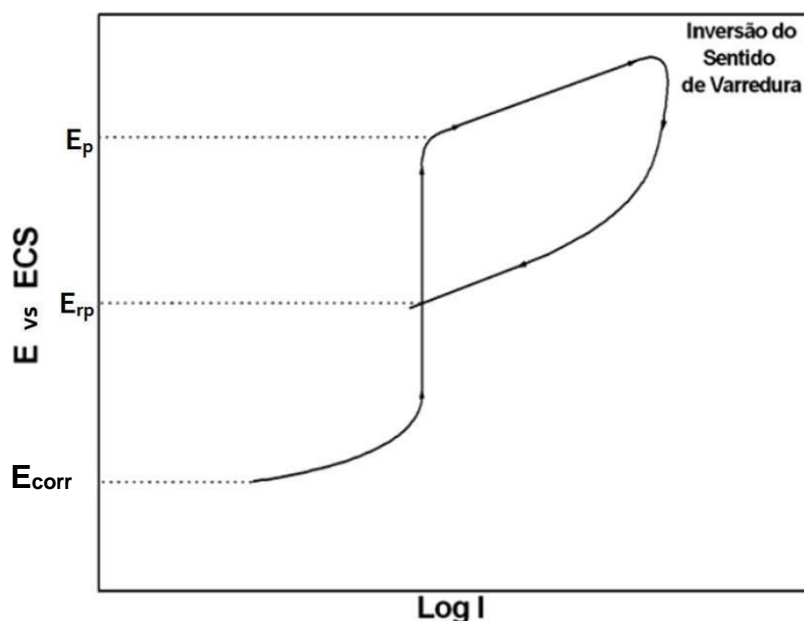


Figura 2.14 – Curva obtida por análise de polarização potenciodinâmica cíclica para um aço inoxidável. Adaptado de [8].

2.4.3 Corrosão Intergranular

Por último, a corrosão intergranular é um tipo de corrosão localizada na região dos contornos de grão, sendo que um metal corroído uniformemente tende a apresentar contornos de grão levemente mais reativos do que a matriz desse grão. Porém, em determinadas condições, a região dos contornos de grão pode ter sua reatividade muito aumentada, de forma que a corrosão intergranular prejudique significativamente as propriedades mecânicas do material [33].

Além disso, por causa de alterações na composição química ou na microestrutura, durante a realização de um tratamento térmico no material, a região dos contornos de grão pode se tornar mais propícia a sofrer corrosão. Normalmente, a precipitação de carbeto de Cr nessas regiões energeticamente instáveis favorece a ocorrência de corrosão intergranular devido ao empobrecimento em Cr nas adjacências dos precipitados formados [34].

Em outras palavras, ocorre um empobrecimento de Cr efetivo nos sítios adjacentes aos precipitados de carbeto, nitreto ou carboniteto de Cr, de modo que tal deficiência não garante um bom efeito de passivação ao material, ao ponto que ele se torna propício à uma corrosão seletiva nessas regiões [8,33]. Ainda, é importante

destacar que a ocorrência desse fenômeno nos AISMs não estará restrita apenas a região dos contornos de grão da austenita prévia, mas também podem acontecer na interface das ripas da martensita [39].

Por sua vez, a técnica analítica empregada para a avaliação acerca do grau de empobrecimento em Cr de um aço inoxidável é a técnica eletroquímica de reativação potenciocinética de ciclo duplo, geralmente referenciada pela sigla DL-EPR (*double loop electrochemical potentiokinect reactivation*). Por sua vez, a execução dessa técnica é feita em um meio reacional contendo uma mistura de soluções aquosas de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e de tiocianato de potássio (KSCN), na qual o material será polarizado potenciocineticamente [7,33].

Assim, inicialmente é obtida uma curva de polarização anódica que tem como ponto de partida o potencial de corrosão (E_{corr}), realizando uma varredura de potencial eletroquímico até um certo valor de potencial dentro da faixa passiva ser atingido. Nesse ponto, o aço inoxidável analisado se encontra passivado e a curva obtida por essa primeira varredura recebe o nome de curva de ativação, cujo ponto de máximo (ou pico) representa a densidade de corrente de ativação (i_a).

Em seguida, é realizada uma varredura de potenciais no sentido catódico, originando uma segunda curva, sendo que a velocidade de varredura para a obtenção dessa nova curva é a mesma para a obtenção da primeira curva.

Conseqüentemente, essa segunda curva de polarização é conhecida como curva de reativação, sendo que tal reativação acarreta em uma dissolução da camada passiva nas zonas empobrecidas em Cr. Além disso, essa curva apresenta um ponto de máximo (ou pico) que representa a densidade de corrente de reativação (i_r) [8].

Com intuito informativo, a Figura 2.15 mostra uma curva esquemática do ensaio DL-EPR que pode ser obtida para um aço inoxidável com um determinado grau de empobrecimento em Cr, na qual pode ser observada os picos para a densidade de corrente de ativação (i_a) e de reativação (i_r), mencionados anteriormente.

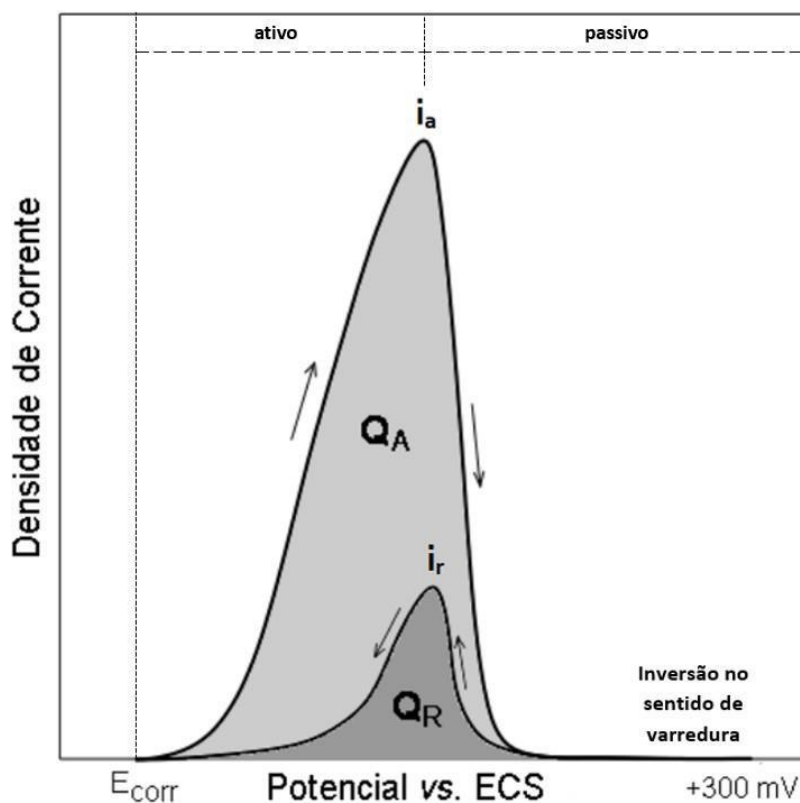


Figura 2.15 – Curvas esquemáticas de polarização anódica e polarização catódica obtidas em ensaio eletroquímico de DL-EPR para um aço inoxidável empobrecido em Cr. Adaptado de [7].

Por fim, o motivo pela técnica eletroanalítica de DL-EPR ser interessante para caracterizar o grau de empobrecimento em Cr de aços inoxidáveis reside no fato dela ser de rápida execução e não destrutiva, sendo que esse parâmetro eletroquímico normalmente é obtido através da razão entre as áreas das curvas de ativação e de reativação, como demonstrado pela equação 2.9 [8,33].

$$\text{Grau de empobrecimento em Cr} = \frac{Q_R}{Q_A} \cdot 100 \quad (2.9)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, será apresentado o material de interesse deste trabalho, bem como serão descritos os procedimentos experimentais adotados para a sua avaliação. Assim, a Figura 3.1 apresenta um fluxograma no intuito de esclarecer quais as principais etapas experimentais que estiveram envolvidas no decorrer deste trabalho.

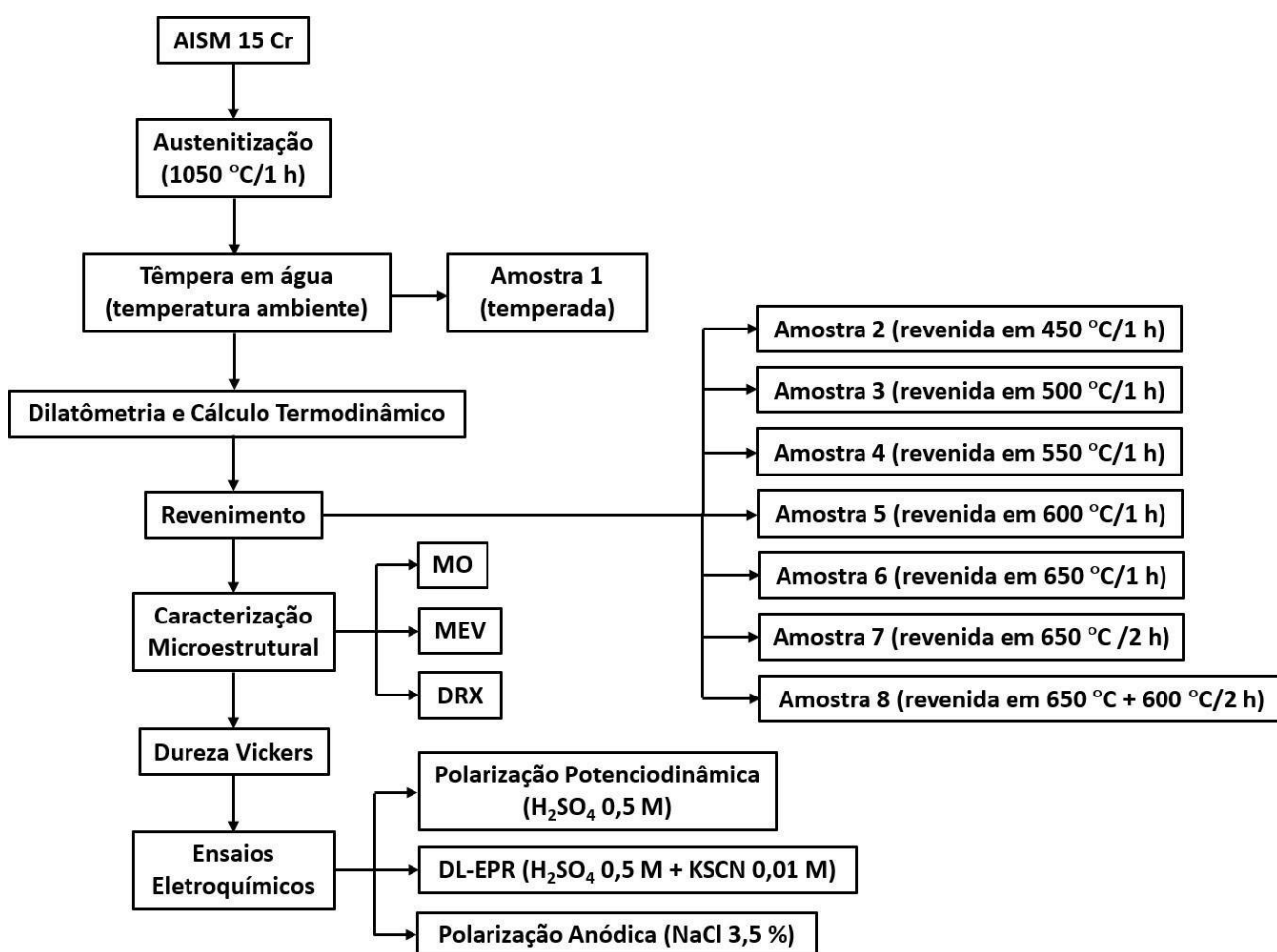


Figura 3.1 – Fluxograma das etapas envolvidas no projeto.

3.1 Material

O material avaliado foi um AISM 15Cr advindo da empresa Petrobrás, sendo uma amostra gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares da Universidade Federal Fluminense (UFF), fornecida na condição de tubo com diâmetro interno de 4 polegadas e diâmetro externo de 4,25 polegadas. Logo, a Figura 3.2 mostra parte desse tubo, já austenitizado e temperado.

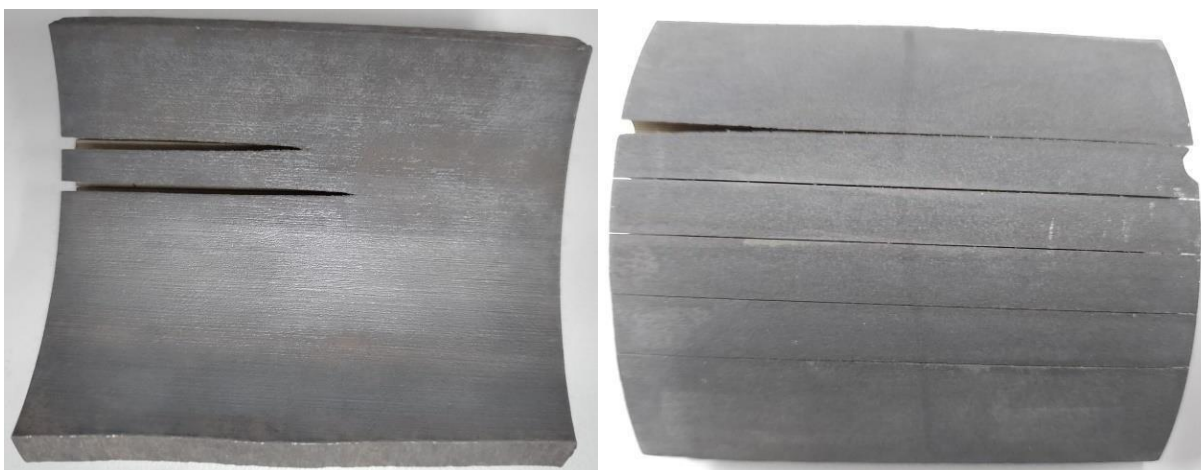


Figura 3.2 – Parte de um tubo austenitizado e temperado de AISM 15Cr, sendo que a parte interna do tubo é mostrada à esquerda e a da parte externa do tubo é mostrada à direita.

Por sua vez, a composição química desse AISM foi obtida através de análise em espectrômetro de emissão óptica por centelhamento (S-OES) Bruker Q4 Tasman e através de analisador por combustão direta LECO CS-400, ambos da empresa Engemasa – Engenharia e Materiais LTDA. Logo, a composição obtida é mostrada pela Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição química (%m) do aço inoxidável supermartensítico a ser avaliado.

	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Nb	V	N
Composição (%m)	Balanço	0,029	14,61	6,18	1,95	0,28	0,20	0,96	0,08	0,052	0,025

3.2 Têmpera da Amostra e Obtenção do Corpo de Prova

Inicialmente, a amostra de AISM foi submetida à temperatura de 1050 °C por um período de 1 hora, através de um forno mufla EDG (modelo 1800 3P-S), promovendo assim a austenitização dessa amostra.

Em seguida, a amostra austenitizada passou por um resfriamento brusco, por meio do processo de têmpera em água, induzindo a transformação martensítica na microestrutura do material.

Por fim, através de eletroerosão, foram obtidos 10 corpos de prova cilíndricos dessa amostra temperada em água, cujas dimensões apresentaram 5 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento.

3.3 Dilatometria

Na sequência, foram realizados ensaios dilatométricos no intuito de determinar as temperaturas nas quais ocorrem transformação de fases no material avaliado. Assim, foram utilizados dois corpos de prova cilíndricos advindos da amostra de AISM, com dimensões de 5 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento para serem comportados pelo dilatômetro.

Logo, tal ensaio foi realizado no Laboratório de Transformação de Fases do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP), através de um dilatômetro Netzsch-Dil 402C.

Por sua vez, ambos os corpos de prova foram submetidos à uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 1050 °C ser alcançada, na qual permaneceram por 30 minutos. Depois, os corpos de prova foram submetidos à uma taxa de resfriamento de 10 °C/min até a temperatura de 150 °C ser alcançada. Acresce que, esses ensaios foram feitos em uma atmosfera controlada por gás argônio, introduzido no dilatômetro sob uma vazão de 50 mL/min.

3.4 Simulação Termodinâmica

Posteriormente, através do *software* Thermo-Calc, efetuou-se simulações termodinâmicas acerca do material avaliado por meio do método de CALPHAD, possibilitando assim estimar o equilíbrio de fases, as frações das fases e, também, as composições relativas às temperaturas estabelecidas para o tratamento térmico de revenimento.

3.5 Revenimento

A seguir, sete corpos de prova foram submetidos ao tratamento térmico de revenimento, sendo que cinco desses corpos de prova passaram por um tratamento de revenimento simples de uma hora, outro desses corpos de prova passou por um tratamento de revenimento simples de duas horas e mais outro corpo de prova foi submetido ao revenimento duplo, na qual o tempo desse tratamento foi de 2 horas para cada uma das temperaturas envolvidas nessa etapa.

Por sua vez, as temperaturas estabelecidas para o tratamento térmico de revenimento de cada uma das amostras estão mostradas na seguinte tabela:

Tabela 3.2 – Temperaturas e tempos de revenimento das amostras de AISM 15Cr.

Identificação das Amostras	Temperatura de Revenimento	Tempo de Revenimento
T	-	-
TR450	450 °C	1 hora
TR500	500 °C	1 hora
TR550	550 °C	1 hora
TR600	600 °C	1 hora
TR650-1	650 °C	1 hora
TR650-2	650 °C	2 horas
TRD	650 °C + 600 °C	2 horas + 2 horas

Após o revenimento, os corpos de prova foram cortados em pequenas amostras contendo 5 mm de comprimento cada uma. Logo, o corpo de prova temperado e os corpos de prova revenidos deram origem à 6 amostras cada um.

3.6 Caracterização Microestrutural

Inicialmente, as amostras foram preparadas por meio de lixamento, até ser atingida a lixa de numeração 1200, seguida de polimento com alumina 1 μm .

Em seguida, conforme é estabelecido pela norma ASTM E407-07, essas amostras polidas foram submetidas à ataque químico com reagente de Vilella (5 mL de ácido clorídrico + 1 g de ácido pícrico + 100 mL de etanol 95%), no intuito de revelar a morfologia, as características e as fases presentes na microestrutura [40].

Assim, foi feita a caracterização microestrutural do material mediante utilização de um microscópio óptico Olympus BX41M-LED, sendo que as micrografias foram obtidas por meio de uma câmera Infinity 1 da Lumenera Corporation.

Além disso, de maneira semelhante ao procedimento que foi executado na análise por microscopia óptica, para a análise de difração de raios-X (DRX) as amostras foram previamente lixadas até lixa 1200 e polidas com alumina 1 μm , sendo que essa análise visou identificar as diferentes fases oriundas das diferentes temperaturas e de tempo de revenimento.

Logo, os difratogramas das amostras foram obtidos por meio do equipamento Bruker D8 Advance ECO do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa-UFSCar), mediante varredura de 5 a 120 $^{\circ}$, passo de 0,02 $^{\circ}$ e radiação K_{α} do Cu (1,5418 Å).

Posteriormente, após a realização dos ensaios eletroquímicos, a microestrutura do material também foi observada através do emprego de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo FEI Inspect S50, também disponível no LCE.

Acresce que, no intuito de fazer uma caracterização química dos diferentes microconstituintes do material, também efetuou-se uma análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com a técnica microanalítica de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS).

3.7 Análise de Dureza Vickers

Por sua vez, testes de microdureza Vickers também foram realizados sobre a superfície previamente polida das amostras, sendo que a carga aplicada sobre elas foi de 300 gf, sob um tempo de carregamento de 15 segundos.

Assim, extraiu-se os valores médios de dureza e de desvio padrão das amostras mediante execução de 15 impressões aleatórias, cumprindo os requisitos estabelecidos pela norma ASTM E92-17 [41].

3.8 Ensaios Eletroquímicos

Na sequência, as amostras foram submetidas a ensaios eletroquímicos no intuito de avaliar o efeito que o tratamento térmico de revenimento exerce sobre o comportamento de corrosão eletroquímica dos AISMs 15Cr. Para isso, montou-se células eletroquímicas convencionais constituídas por três eletrodos, sendo eles um eletrodo auxiliar de platina (Pt), cuja área é de aproximadamente 2 cm², um eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução saturada de cloreto de potássio e os eletrodos de trabalho foram construídos a partir das amostras, apresentando em média uma área de 0,182 cm².

Além disso, as medidas eletroquímicas foram obtidas em um potenciostato Gamry Reference 3000, sob condições de temperatura ambiente e em soluções naturalmente aeradas, sendo que esses ensaios foram executados em triplicata.

3.8.1 Polarização Potenciodinâmica em H₂SO₄ 0,5M

Inicialmente, através de uma varredura de potenciais no sentido anódico, o ensaio de polarização potenciodinâmica em meio de H₂SO₄ 0,5M averiguou a influência que o tratamento térmico de revenimento exerceu sob comportamento de dissolução anódica nesse meio ácido para as amostras de AISM 15Cr, sob uma taxa de varredura de 1,0 mV/s.

Logo, a varredura foi iniciada em um potencial de 300 mV abaixo do E_{corr}, sendo finalizada após o potencial de 1600 mV_{Ag/AgCl} ser atingido. Além disso, estimou-se a

taxa de corrosão mediante o método de extrapolação da reta de Tafel, aplicado sobre a curva de polarização anódica em meio de H_2SO_4 0,5 M.

3.8.2 Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo

Por sua vez, as análises eletroquímicas por DL-EPR foram realizadas em uma solução constituída por uma mistura de H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,01 M, sendo que o eletrodo de trabalho foi imerso nessa solução por um período de pelo menos 10 minutos.

Inicialmente, efetuou-se uma varredura de potencial no sentido anódico, sendo que o ponto de partida foi em um potencial de 300 mV abaixo do E_{corr} , sob uma taxa de varredura de 1,67 mV/s. Logo, quando a leitura de potencial atingiu o valor de 300 mV_{Ag/AgCl}, a direção de varredura foi invertida, de modo que realizou-se uma varredura de potenciais no sentido catódico, até o potencial de início dessa análise ser atingido, ou seja, até o E_{corr} [42].

O grau de empobrecimento em Cr das amostras foi calculado em termos da razão de densidade de carga Q conduzida sobre a superfície do material, por meio da equação 2.9. Já as microestruturas resultantes, obtidas após a realização desse ensaio, foram observadas mediante utilização de microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3.8.3 Polarização Anódica em NaCl 3,5%

Por fim, foi executado polarização anódica em solução de NaCl 3,5% sobre as amostras de AISI 15Cr, sendo que antes desses ensaios serem realizados, os eletrodos de trabalho ficaram imersos nessa solução por um período de 1 hora.

Em seguida, sob uma taxa de varredura de 1,0 mV/s, iniciou-se a polarização anódica a partir do E_{corr} , sendo que essa análise foi encerrada quando a densidade de corrente atingiu o valor de 1 mA/cm² [42].

Após esse ensaio, observou-se a superfície das amostras por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV) com o objetivo de verificar as morfologias dos pites formados na superfície do material.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo, serão apresentados os resultados obtidos durante a execução do procedimento experimental acompanhado da discussão desses resultados.

Inicialmente, será mostrado como foi feita a avaliação dos aspectos microestruturais do AISM 15Cr, mediante estabelecimento das temperaturas de revenimento aplicadas ao material, observações da microestrutura através de MO, além de abordar as análises de DRX e de microdureza Vickers.

Em seguida, serão mostrados e discutidos os resultados obtidos a respeito do comportamento de corrosão eletroquímica do material, apresentado e discutindo os resultados obtidos para as análises de polarização potenciodinâmica em meio de H₂SO₄ 0,5M, DL-EPR e polarização anódica em solução de NaCl 3,5%.

4.1 Dilatometria e Simulação Termodinâmica

Através do ensaio de dilatometria, foi possível obter um gráfico (Figura 4.1) acerca do comportamento do AISM 15Cr, conforme é mostrado a seguir.

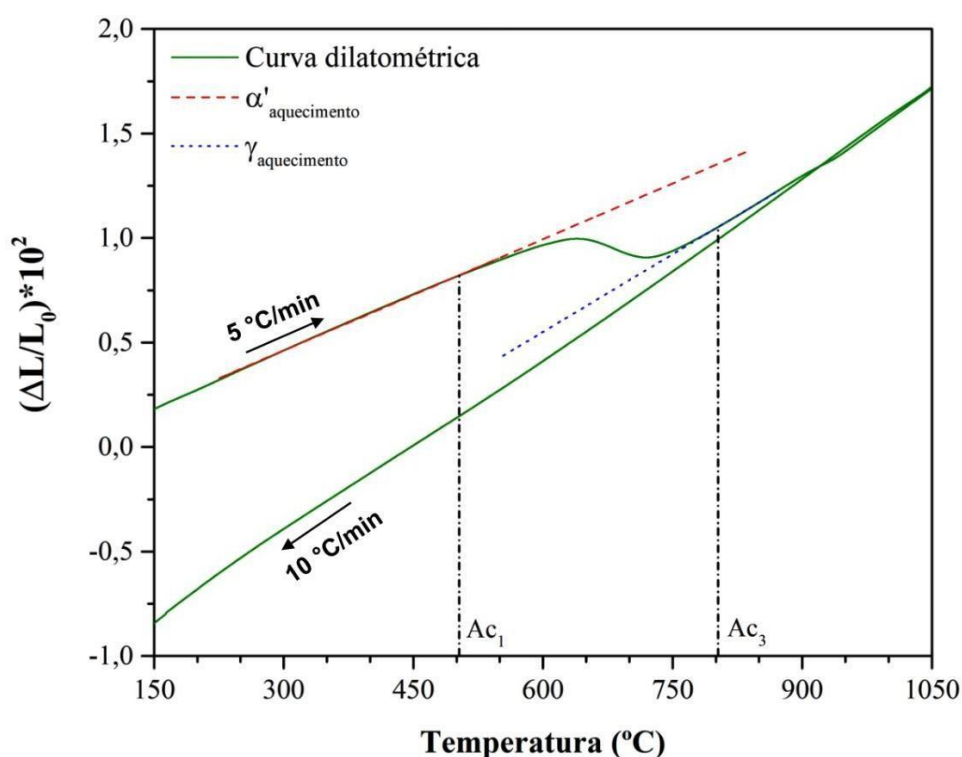


Figura 4.1 – Curva dilatométrica do AISM 15Cr.

Por sua vez, foi constatado que durante o processo de aquecimento do material houve uma variação não linear da razão $\Delta L/L_0$ na faixa de temperatura entre 500 °C e 800 °C.

Assim, tal variação está relacionada com a redução de volume da estrutura cristalina do material em decorrência da transformação da martensita (α') em austenita (γ). Conforme já mencionado, essa redução de volume na estrutura cristalina se deve à austenita ser ligeiramente mais densa que a martensita [1].

Dessa forma, a temperatura de início da transformação austenítica (Ac_1) e a temperatura de término da transformação austenítica (Ac_3) para esse material foram determinadas por meio da aplicação do método das tangentes sobre a curva dilatométrica obtida experimentalmente e mostrada na Figura 4.1.

Sucintamente, a determinação das temperaturas de transformação de fase pelo método da tangente se baseia na extrapolação linear da reta referente à uma determinada fase no ponto em que é constatado um desvio de linearidade, sendo que os pontos tangentes obtidos determinam tanto a temperatura de início quanto a temperatura de término de uma determinada transformação [43].

Na Tabela 4.1, foram mostradas as temperaturas de Ac_1 e Ac_3 determinadas experimentalmente por ensaio dilatométrico para o AISM 15Cr, conforme pode ser observado a seguir.

Tabela 4.1 – Temperaturas de início e de término da transformação austenítica para o AISM 15Cr.

	Ac_1 (°C)	Ac_3 (°C)
Ensaio 1	521	803
Ensaio 2	488	807
Média aritmética	504	805
Desvio padrão	23	3

Acresce que, tanto a temperatura de início quanto a temperatura de término da transformação martensítica (M_s e M_f , respectivamente) não puderam ser determinadas experimentalmente, pois o limite confiável apresentado pelo dilatômetro na etapa de resfriamento ocorre em 150 °C. Logo, somente foi possível deduzir que ambas ocorrem em temperaturas abaixo de 150 °C, o que já era imaginado com base na composição química da liga e nos dados apresentados pela Tabela 2.1.

Ainda assim, apesar dessa limitação experimental, tal temperatura M_s pode ser estimada através da equação 2.1, sendo que para a composição química do AISM 15Cr analisado, o início da transformação martensítica ocorreria em aproximadamente 51 °C.

Na sequência, utilizando o método de CALPHAD e através da composição química verificada para o AISM 15Cr (Tabela 3.1), foi feita uma simulação termodinâmica do material utilizando o *software* Thermo-Calc e o banco de dados TCFE10, com a finalidade de verificar as fases que eventualmente poderiam estar presentes nesse material ao submetê-lo à tratamentos térmicos no equilíbrio.

Logo, por meio da Figura 4.2 foi possível averiguar que em temperaturas próximas de 500 °C, esse material apresenta majoritariamente as fases α' e γ na sua microestrutura, com precipitados constituídos por fase χ , nitretos de cromo e de molibdênio (CrN e MoN, respetivamente), carbetos do tipo $M_{23}C_6$, além das fases Z e ε -Cu.

No entanto, notou-se pela Figura 4.2b que tais precipitados são solubilizados conforme a temperatura do sistema aumenta, de modo que a fase ε -Cu se solubiliza completamente em torno de 675 °C. Já os nitretos CrN e MoN se solubilizam numa temperatura próxima de 725 °C, enquanto que a fase χ se solubiliza completamente somente em torno de 825 °C e os carbetos do tipo $M_{23}C_6$ somente se solubilizam próximo de 875 °C.

Além disso, na temperatura próxima de 875 °C também notou-se nessa simulação a nucleação de carbonitretos de nióbio (Nb(CN)), que voltam a se solubilizar totalmente em temperaturas acima de 1125 °C. Ainda, observando a Figura 4.2b, foi possível constatar que a fase Z se solubilizada apenas em temperaturas acima de 950 °C.

Já em temperaturas acima de 1200 °C, a simulação apresentou a nucleação de ferrita δ . Já o início do fenômeno de fusão do AISM 15Cr foi observado em temperaturas próximas à 1425 °C, sendo completamente fundido quando a temperatura atinge aproximadamente 1475 °C.

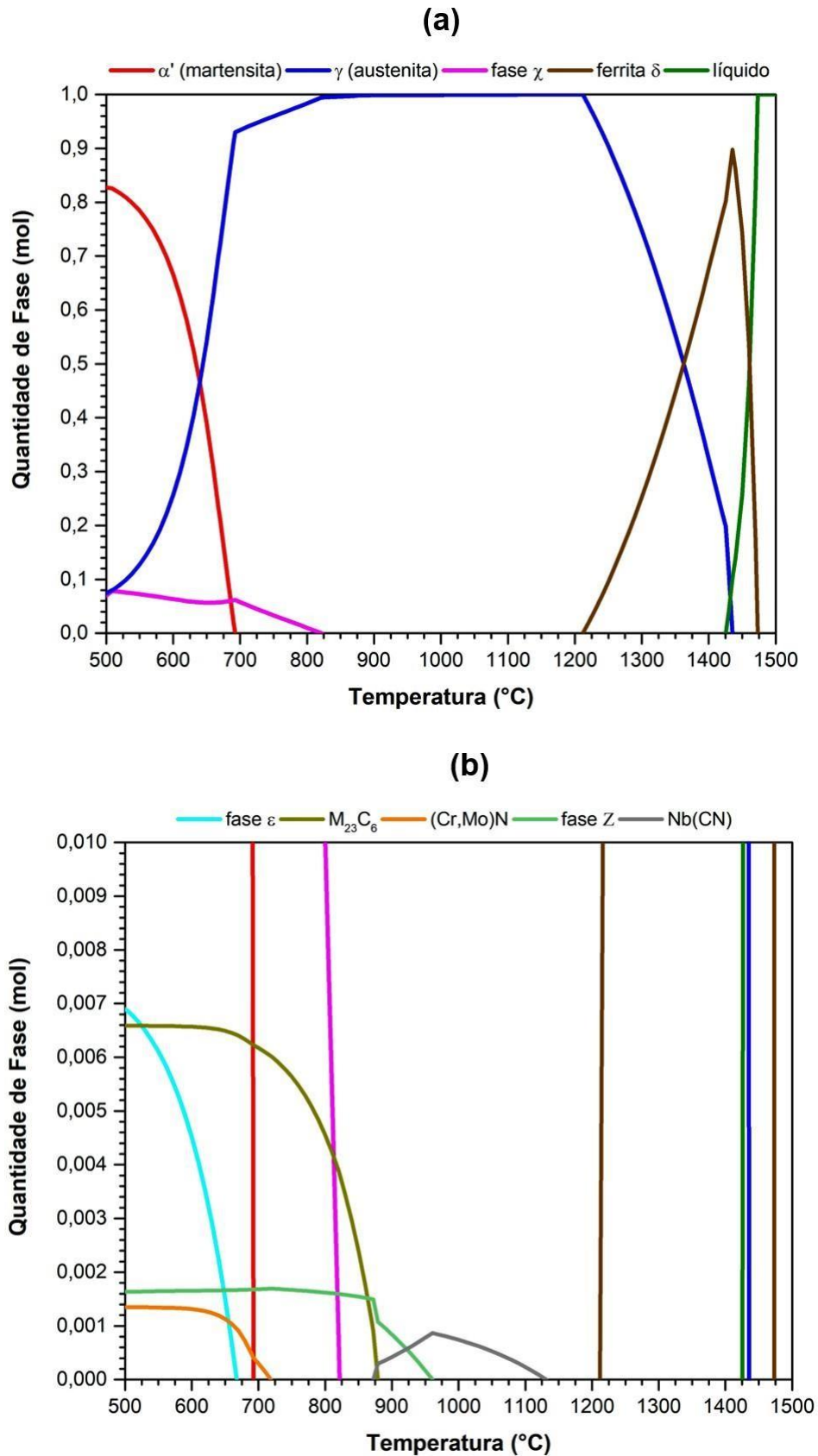


Figura 4.2 – Simulação termodinâmica obtida para o AISM 15Cr, sendo (a) o gráfico da quantidade de fase em equilíbrio *versus* a temperatura do sistema e (b) a ampliação na região que ocorrem pequenas quantidades de precipitados.

Assim, embora na simulação termodinâmica tenha sido observado a presença de fase χ , ela não foi observada experimentalmente no material analisado, pois quantidades significativas dessa fase apenas se manifestam nos aços inoxidáveis submetidos à longos tratamentos de recozimento térmico (ou envelhecimento). Ainda sobre a fase χ , diversos estudos apontam essa fase como uma fase precursora da fase σ , sendo que ambas exercem um efeito deletério nas propriedades mecânicas desses aços [44].

Por outro lado, a precipitação de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ previsto pela simulação termodinâmica poderia ocorrer tanto com o Cr quanto com o Mo, sendo que a maior probabilidade seja a ocorrência de precipitação com o Cr devido ao seu maior teor na composição química do material, em relação ao teor de Mo [19].

No entanto, mesmo que a formação desses precipitados seja prevista em quantidades muito pequenas, ainda assim a formação desses carbeto tende a ser suprimida devido a presença de Nb na composição do material, de forma que tal elemento de liga precipita preferencialmente carbeto do tipo MC, que apresentam uma menor taxa de crescimento e uma menor energia interfacial em relação aos carbeto do tipo $M_{23}C_6$, sendo assim menos prejudiciais às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão [44].

Além disso, ao suprimir a formação de carbeto do tipo $M_{23}C_6$, o Nb poderia não somente ser precipitado como carbeto de nióbio (NbC), mas devido à presença de um pequeno teor de N na composição química do AISI 15Cr analisado, também poderia precipitar como carbonitreto de nióbio (Nb(CN)), além de poder ocorrer precipitados de CrN e MoN. Por sua vez, alguns estudos sugerem que o Nb(CN) pode dar origem à fase Z nos aços inoxidáveis, mediante a aplicação de um tratamento de envelhecimento prolongado em altas temperaturas [43,44].

No que lhe concerne, a fase Z é constituída por CrNbN e pode aparecer em vários tipos de aços, mesmo quando o teor de N é relativamente baixo, como 0,06 %m. Na literatura, foi relatado que a presença de fase Z grosseira na microestrutura impactaria de modo que as propriedades de fadiga fossem reduzidas, enquanto que a presença de fase Z finamente dispersa de maneira uniforme na matriz teria um efeito de fortalecimento, além de influenciar na desaceleração do processo de recristalização [44,45].

Por fim, o Cu tem sido utilizado no decorrer dos anos como um elemento de liga com a finalidade de melhorar a conformabilidade, a processabilidade, além de

aumentar a resistência à corrosão dos aços, sendo que a fase ϵ -Cu é relatada na literatura como sendo uma fase de dimensões nanométricas que pode ser encontrada dispersa na matriz e também nas regiões de discordância, como nos contornos de grão e entre as ripas de martensita. Além disso, essa fase rica em Cu precipita durante os tratamentos de envelhecimento ou resfriamento, contribuindo na melhora da resistência e ductilidade desses aço [46,47,48].

Adicionalmente, através da Figura 4.2a foi averiguado que a fase γ apresenta uma fração estável em baixas temperaturas, de forma que não é possível verificar a temperatura de Ac_1 na simulação termodinâmica realizada. Contudo, essa simulação termodinâmica indica que a temperatura de Ac_3 para o AISM 15Cr é de aproximadamente 692 °C, sendo que nessa temperatura o material seria composto por fase γ e fase χ , além de precipitados de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ e nitretos como CrN e MoN.

Portanto, perante os resultados obtidos, tanto para o ensaio dilatométrico quanto para a simulação termodinâmica, foram definidas as condições nas quais seriam realizadas o tratamento térmico de revenimento para o AISM 15Cr. Por sua vez, tais condições foram apresentadas na Tabela 3.2, sendo que os aspectos microestruturais e o comportamento de corrosão eletroquímica desse material foram averiguados após a aplicação desse tratamento térmico.

Ainda, é importante salientar que, a simulação termodinâmica realizada acerca do material investigado trata de processos no equilíbrio, de modo que as frações das fases previstas por esse recurso computacional podem divergir das verificações experimentais.

Porém, essa simulação pode auxiliar na compreensão dos resultados obtidos para as diferentes condições de revenimento, pois as fases estáveis observadas após a aplicação desse tratamento térmico tenderiam ao equilíbrio termodinâmico.

4.2 Difração de Raios-X e Microscopia Óptica

Em seguida, as fases presentes nas amostras de AISM 15Cr foram detectadas através da técnica de DRX, sendo assim obtido o difratograma apresentado pela Figura 4.3.

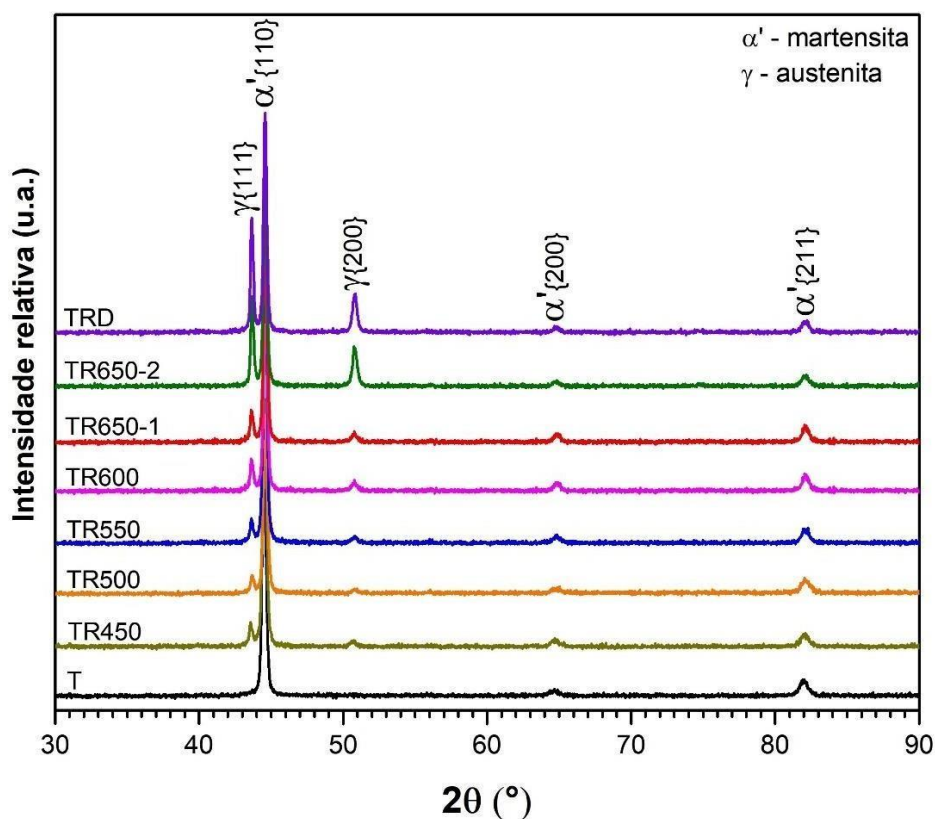


Figura 4.3 – Difratograma das amostras de AISM 15Cr.

Assim, os picos observados foram obtidos através da incidência de radiação $K\alpha$ do Cu sobre as amostras de AISM 15Cr, que se manifestam quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos em um ângulo de difração (2θ) específico e, com base na literatura, tais picos foram devidamente identificados [50].

Dessa forma, foi possível verificar que a amostra temperada (T) apresentou apenas picos característicos da fase α' , sendo que tal constatação já era esperada porque o tratamento térmico realizado nessa amostra foi apenas a austenitização seguida por têmpera em água, que promoveu a transformação da fase γ em fase α' .

No entanto, foi observado que nas amostras TR450, TR500 e TR550 ocorrem alguns picos de baixa intensidade referentes à fase γ , sendo que tais picos indicam uma modesta formação de austenita reversa na matriz martensítica.

Já para as amostras TR600 e TR650-1, foi possível notar uma maior intensidade para os picos característicos da fase γ , de modo que isso pode ser atribuído ao fato da temperatura do tratamento térmico de revenimento estar bem acima da temperatura de A_{c1} desse material, acarretando assim em uma maior incidência de austenita reversa formada na matriz martensítica.

Por sua vez, as amostras TR650-2 e TRD foram as que apresentaram os maiores picos relativos à fase γ , o que pode ser explicado tanto pelas maiores temperaturas quanto pelos maiores tempos, aos quais essas amostras foram submetidas durante o tratamento térmico de revenimento.

Posteriormente, visando uma melhor compreensão acerca da formação e evolução da austenita reversa no AISI 15Cr, foi feita uma estimativa qualitativa da fração volumétrica de austenita reversa ($f_{v\gamma}$) presente na matriz martensítica de cada amostra. Para isso, baseado em parâmetros extraídos da Figura 4.3, foi empregada a equação 4.1, mostrada a seguir [50].

$$f_{v\gamma} = \frac{I_{111}^{\gamma}}{[(I_{111}^{\gamma} + I_{110}^{\alpha'})]} \quad (4.1)$$

Nessa equação, I é a intensidade máxima de pico de uma fase para um determinado plano de difração e os valores calculados de $f_{v\gamma}$ na matriz martensítica de cada amostra são exibidos na Tabela 4.2, de forma que esses resultados tendem à corroborar as constatações realizadas a respeito dos picos de fase γ observados no difratograma exibido na Figura 4.3 e as observações realizadas sobre a simulação termodinâmica desse material, mostrado na Figura 4.2.

Tabela 4.2 – Fração volumétrica de austenita reversa formada no AISM 15Cr.

Amostra	fv_v (%)
T	-
TR450	8,9
TR500	9,4
TR550	7,9
TR600	10,8
TR650-1	10,8
TR650-2	27,6
TRD	34,3

Recentemente, alguns estudos apontam que a formação da austenita reversa nos AISM está relacionada com os teores de Cu e de Ni na composição química do material, devido ao caráter austenitizante desses elementos de liga. Logo, o Cu favoreceria a difusão de Ni, que contribuiria para a formação da austenita reversa bem como seu aumento de fração volumétrica [49].

Complementarmente, além da análise por DRX, as amostras de AISM 15Cr também foram observadas em microscópio óptico através de ataque químico por reagente de Vilella, demonstrando assim a influência que o tratamento térmico de revenimento exerce sobre a microestrutura desse material.

Logo, foram obtidas as micrografias mostradas na Figura 4.4, sendo que na amostra T foi possível notar a microestrutura característica da martensita temperada e nas demais amostras nota-se o desenvolvimento da microestrutura da martensita revenida, que apresenta ripas mais finas.

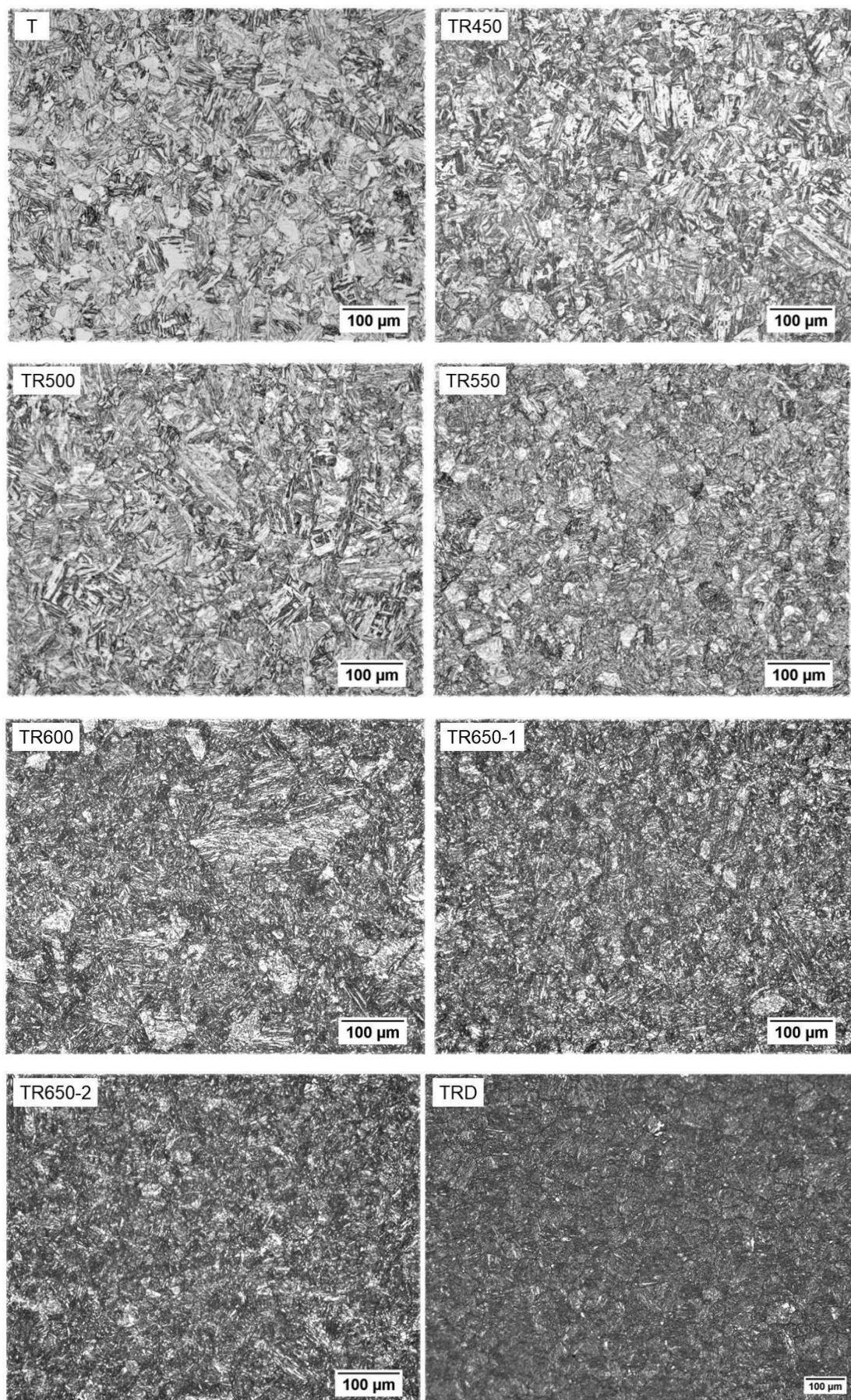


Figura 4.4 – Micrografias obtidas das amostras de AISI 15Cr.

Recapitulando, como a martensita temperada é uma solução sólida supersaturada com C, sua microestrutura apresenta um caráter metaestável. Dessa forma, o revenimento tem como objetivo fornecer uma certa energia ao material para permitir a difusão desses átomos de C supersaturados encontrados nos sítios intersticiais da estrutura cristalina TCC da martensita temperada [14].

Por conseguinte, ao induzir o fenômeno da difusão dos átomos de C supersaturados na estrutura cristalina TCC, haverá uma tendência de conversão da martensita temperada em martensita revenida, que apresenta estrutura cristalina CCC [21,22]. Assim, o desenvolvimento da martensita revenida explica a diferença microestrutural observada nas amostras submetidas ao tratamento térmico de revenimento, em relação à microestrutura da amostra temperada, de forma que a martensita revenida apresenta ripas de martensita mais finas.

Além disso, os átomos de C difundidos tendem a se segregarem nas regiões de discordância, como nos contornos de grão da austenita prévia e entre as ripas de martensita, podendo formar pequenas quantidades de precipitados na forma de carbeto com Cr e Mo, conforme previsto anteriormente na simulação termodinâmica [22,43].

A saber, tendo em vista um melhor entendimento sobre a formação de alguns precipitados na microestrutura do AISI 15Cr, foi possível averiguar na micrografia da Figura 4.5 a ocorrência de um precipitado de Nb(CN) na amostra TR650-2, sendo que tal precipitado é o ponto escuro que foi indicado pela seta vermelha.

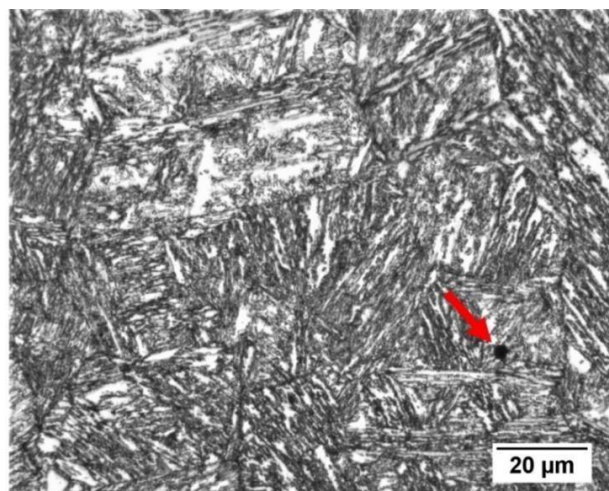


Figura 4.5 – Micrografia da amostra TR650-2 com um precipitado de carbeto.

É importante ressaltar que, esse precipitado não teve origem no processo de revenimento, mas sim no processo de austenitização seguido por têmpera, sendo que sua formação foi prevista na simulação termodinâmica e tal precipitado está presente em todas as amostras apresentando um formato cubóide.

Por outro lado, embora seja possível calcular a ocorrência de outra fase na matriz martensítica das amostras revenidas, como por exemplo a austenita reversa, dificilmente essa fase será observável por MEV. Segundo trabalhos na literatura, isso se deve ao fato da austenita reversa se encontrar finamente dispersa entre as regiões de contornos de grão e entre as ripas de martensita, e seria observável apenas através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) [7,8].

4.3 Dureza

Em relação a dureza do AISM 15Cr, foram obtidos os seguintes resultados de microdureza Vickers, exibidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores de microdureza Vickers obtidos para o AISM 15Cr.

Amostra	Dureza Média (HV)	Desvio Padrão (HV)
T	387	12
TR450	423	8
TR500	418	12
TR550	388	5
TR600	366	9
TR650-1	328	4
TR650-2	331	10
TRD	328	6

Por sua vez, através desses valores de dureza foi possível constatar um aumento no nível de dureza nas amostras TR450 e TR500, em relação a amostra T (temperada). No entanto, já para a amostra TR550 foi notado um decréscimo no nível de dureza desse material.

Na sequência, também ocorreu um decréscimo no nível de dureza do AISM 15Cr na amostra TR600, atingindo assim os menores níveis de dureza nas amostras TR650-1, TR650-2 e TRD.

Logo, tal redução nos níveis de dureza pode estar relacionada com o surgimento de austenita reversa na microestrutura dos AISMs durante a aplicação do tratamento térmico de revenimento, em função da menor dureza e maior tenacidade atribuída para essa fase [50,51].

Assim, a explicação para esse fenômeno consiste na observação da formação de austenita reversa entre as ripas de martensita durante o revenimento e essa fase seria relativamente estável na etapa de resfriamento ao ar, de forma que ocorre uma retenção parcial dessa austenita reversa na microestrutura do material até a temperatura ambiente ser atingida [51,52].

Além disso, a conversão da martensita temperada em martensita revenida resultaria numa diminuição da densidade de discordâncias da estrutura cristalina TCC da martensita temperada, causando assim um alívio nas tensões internas dessa microestrutura, o que a torna menos dura e mais dúctil [53].

Dessa forma, a Figura 4.6 ilustra essa relação entre os valores de microdureza Vickers obtidos para o AISM 15Cr analisado e suas respectivas frações volumétricas de austenita reversa, sendo possível notar a influência do surgimento dessa fase na redução dos níveis de dureza desse material.

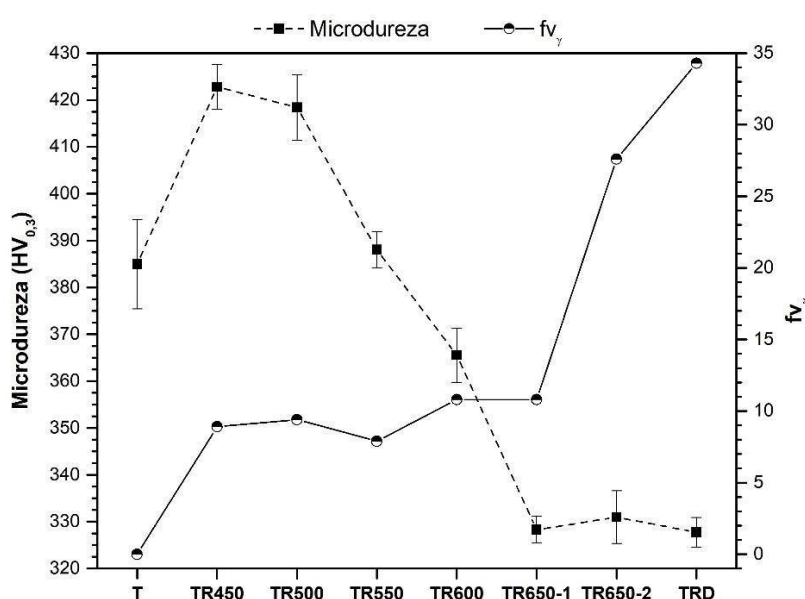


Figura 4.6 – Gráfico da relação dos níveis de dureza com a fração volumétrica de austenita reversa em diferentes amostras de AISM 15Cr.

Vale ainda ressaltar que, o aumento no nível de dureza observado para a amostra TR450, em relação à amostra T, é normalmente atribuído a formação de precipitados de carbeto na microestrutura durante o revenimento em temperaturas mais baixas [54].

Assim, ao se difundirem na matriz martensítica, comumente tais átomos de C podem formar precipitados nanométricos de carbeto nas regiões de discordância, sendo do tipo $M_{23}C_6$ entre as ripas de martensita e do tipo M_7C_3 nos contornos de grão, sendo que eles causam um efeito de endurecimento secundário no material em virtude dos maiores níveis de dureza que apresentam [53,54].

Complementarmente, trabalhos encontrados na literatura atribuem o aumento na dureza, observada para temperaturas mais baixas de revenimento no AISM 15Cr, devido a formação de finos precipitados de carbeto e/ou nitretos de Mo nessas temperaturas, também contribuindo para a ocorrência do efeito de endurecimento secundário devido ao teor significativo de Mo que esse material apresenta [55,56,57]. Vale lembrar ainda que, foi observado a ocorrência desses tipos de precipitados na simulação termodinâmica (Figura 4.2), corroborando essas explicações.

Todavia, em temperaturas mais elevadas de revenimento tais precipitados de carbeto tendem a crescer, se tornando mais grosseiros, e provocam um amolecimento no material devido a perda de C em solução sólida, o que pode impactar significativamente as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Logo, no intuito de estabilizar a precipitação desses carbeto de maneira que eles ocorram finamente dispersos na microestrutura, é de suma importância a presença de um pequeno teor de elementos de liga como Nb, Ti, Mo e/ou V na composição do AISM 15Cr [58,59].

4.4 Polarização Potenciodinâmica em H_2SO_4

Em seguida, na Figura 4.7 são mostradas as curvas obtidas quando as amostras de AISM 15Cr foram submetidas à polarização potenciodinâmica em solução de H_2SO_4 0,5 M.

Logo, foi possível constatar que esse material apresentou muita similaridade de comportamento para todas as condições de tratamento térmico de revenimento quando submetido à polarização eletroquímica nesse meio ácido, tanto no trecho

catódico quanto no anódico, de modo que as curvas apresentaram apenas pequenos deslocamentos.

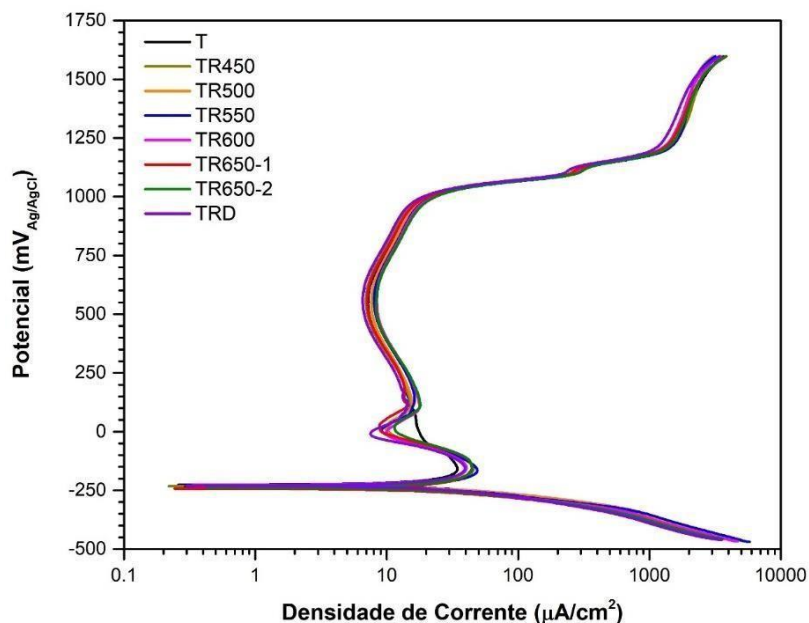


Figura 4.7 – Curvas típicas de polarização potenciodinâmica em meio de H_2SO_4 0,5 M obtidas para as diferentes amostras de AISM 15Cr.

Assim, através das curvas exibidas pela Figura 4.7, foi possível extrair diversos parâmetros experimentais importantes a respeito desse material, que podem ser observados na Tabela 4.4 a seguir.

Tabela 4.4 – Parâmetros eletroquímicos fornecidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica em meio de H_2SO_4 0,5 M.

Amostra	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	E_{pp} (mV _{Ag/AgCl})	i_c (µA/cm ²)	$i_{passiva}$ (µA/cm ²)
T	-228 ± 2	-159 ± 1	37,8 ± 3,1	6,7 ± 0,4
TR450	-228 ± 6	-158 ± 2	43,9 ± 4,8	7,6 ± 0,7
TR500	-229,1 ± 2	-156 ± 1	41,8 ± 4,2	7,4 ± 0,4
TR550	-234 ± 1	-163 ± 2	46,9 ± 1,9	7,8 ± 0,2
TR600	-234 ± 5	-157 ± 4	40,5 ± 0,9	8,0 ± 0,4
TR650-1	-235 ± 11	-137 ± 16	41,0 ± 9,3	7,8 ± 0,6
TR650-2	-238 ± 2	-150 ± 6	44,0 ± 1,8	8,1 ± 0,4
TRD	-238 ± 2	-150 ± 9	35,8 ± 5,3	6,8 ± 0,2

Logo, o E_{corr} foi determinado através da estabilização do sistema eletroquímico sob condição de circuito aberto após um período de 3600 s e o valor de i_c foi tomado

como sendo o pico da densidade de corrente durante a etapa de dissolução anódica, do qual também foram obtidos conjuntamente os valores de E_{pp} . Já os valores de $i_{passiva}$ foram obtidos tomando como base o valor de potencial de 550 mV_{Ag/AgCl}, no qual ocorreram os menores valores de densidade de corrente do trecho passivo.

Por sua vez, foi possível perceber que o E_{corr} do AISM 15Cr diminuiu ligeiramente perante maiores temperaturas e maiores tempos de revenimento, de modo que o material tende a ficar mais suscetível a sofrer corrosão galvânica em uma situação de acoplamento em meio ácido.

Conforme já discutido anteriormente, isso pode estar ligado ao fato do tratamento térmico de revenimento promover a difusão de átomos de C supersaturados nos sítios intersticiais da estrutura cristalina TCC da martensita temperada, que podem eventualmente precipitar nas regiões de defeitos cristalinos [13,22]. Também é importante ressaltar que, tal diminuição nos valores de E_{corr} pode estar relacionado com o surgimento da austenita reversa, uma vez que essa fase apresenta menores teores de Cr, em relação à matriz martensítica.

Além disso, mesmo apresentando os valores mais baixos de E_{corr} , ainda assim os valores apresentados pelas amostras TR650-2 e TRD apresentaram uma baixa variação com os valores de E_{corr} das demais amostras, sendo que isso pode estar relacionado ao importante efeito que o Nb apresenta na estabilização de precipitados de carbeto nesse material.

Através da Tabela 4.4, também foi possível observar que a amostra T e a amostra TRD apresentaram os menores valores de i_c e de $i_{passiva}$, de modo que tanto a amostra temperada quanto a amostra submetida ao tratamento de revenimento duplo seriam mais resistentes à corrosão em meio de H₂SO₄ 0,5M, já que uma $i_{passiva}$ menor significa a presença de um filme passivo mais protetor contra a corrosão, ou seja, menores valores de $i_{passiva}$ implicam em um filme passivo de melhor qualidade.

Por outro lado, o i_c é um parâmetro eletroquímico relacionado com a facilidade de formação do filme passivo, de forma que menores valores de i_c implicam na necessidade de uma menor densidade de corrente para promover a formação do filme passivo na superfície do material.

Complementarmente, os dados obtidos de i_c e de $i_{passiva}$ para as diferentes amostras de AISM 15Cr foram comparados com os valores reportados na literatura em trabalhos feitos acerca dos AISM 13Cr, sendo possível notar de imediato valores que podem ser de 10 à 20 vezes menores para o AISM 15Cr [7,60]. Por sua vez, tal

diferença pode ser atribuída ao maior teor de Cr, de modo que o AISM 15Cr apresente uma melhor qualidade no filme passivo formado na sua superfície, além desse filme ser formado já em menores densidade de corrente.

Assim, como já abordado anteriormente, os menores valores de E_{corr} para as amostras revenidas residiriam na ocorrência do fenômeno da difusão de C, com eventuais precipitações de carbeto e ocorrência de zonas empobrecidas em Cr nos sítios adjacentes aos precipitados [9].

Entretanto, a amostra TRD apresentou uma fração volumétrica de austenita reversa de 38,6 %, que se formam nas regiões adjacentes aos carbeto e dificultariam o crescimento desses precipitados, podendo assim amenizar a ocorrência das zonas empobrecidas em Cr nessa região [62].

Ademais, também foi possível notar que todas as amostras revenidas apresentaram um segundo pico de densidade de corrente anódica por volta de 110 mV_{Ag/AgCl} na região de transição ativo-passivo, sendo que os aços inoxidáveis em geral costumam apresentar esse comportamento. Atualmente, ainda não existe um consenso para a explicação desse fenômeno e existem diversos trabalhos na literatura que buscam uma melhor compreensão a respeito disso.

Dessa forma, dentre as possíveis explicações para o surgimento desse segundo pico de densidade de corrente para o AISM 15Cr, submetido ao meio de H₂SO₄ 0,5M, a mais interessante relaciona esse comportamento ao efeito causado pela presença de zonas empobrecidas em Cr, originadas pela precipitação de carbeto durante a aplicação do tratamento de revenimento, que deixam essa região suscetível a sofrer corrosão antes que possa ocorrer a efetiva passivação do material. Acresce ainda que, a intensidade desse segundo pico de densidade de corrente tende a aumentar para revenimentos com taxas de resfriamento mais lentas [62,63].

Por fim, os valores de i_{corr} e, conseqüentemente, os valores de taxa de corrosão (TC) para as diferentes amostras de AISM 15Cr foram estimados através do método de extrapolação da reta de Tafel, sendo mostrado na Tabela 4.5 a seguir.

Tabela 4.5 – Valores estimados de densidade de corrente de corrosão e de taxa de corrosão para as diferentes amostras de AISM 15Cr.

Amostra	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	TC (mm/ano)
T	32,4 \pm 2,8	0,38 \pm 0,04
TR450	33,4 \pm 9,5	0,39 \pm 0,11
TR500	33,4 \pm 4,1	0,39 \pm 0,05
TR550	23,2 \pm 1,4	0,27 \pm 0,02
TR600	21,6 \pm 5,1	0,25 \pm 0,06
TR650-1	26,0 \pm 11,1	0,30 \pm 0,13
TR650-2	23,7 \pm 4,4	0,27 \pm 0,05
TRD	23,7 \pm 4,4	0,28 \pm 0,04

Ainda, é importante salientar que, devido à falta de linearidade das curvas de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5M no sentido anódico, foi aplicada a reta de extrapolação de Tafel apenas sobre a curva de polarização no sentido catódico, tomando como base o ponto da curva no qual ΔE assume um valor próximo de -30 mV em relação ao E_{corr} , até o valor de potencial correspondente à uma década de corrente (escala logarítmica), obtendo assim uma reta que mantém a equação de Wagner-Traud válida [34].

Por sua vez, a diminuição da taxa de corrosão em maiores temperaturas de revenimento pode estar relacionada à formação de austenita reversa e ao maior teor de Ni presente nesta fase, que contribui para uma rápida formação e cristalização do filme passivo de óxido de cromo sobre a superfície dessas regiões, causando assim um certo aumento na resistência à corrosão quando em baixos valores de potencial [61].

4.5 Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo

Na sequência, por meio dos ensaios de DL-EPR foram obtidas as curvas mostradas na Figura 4.8.

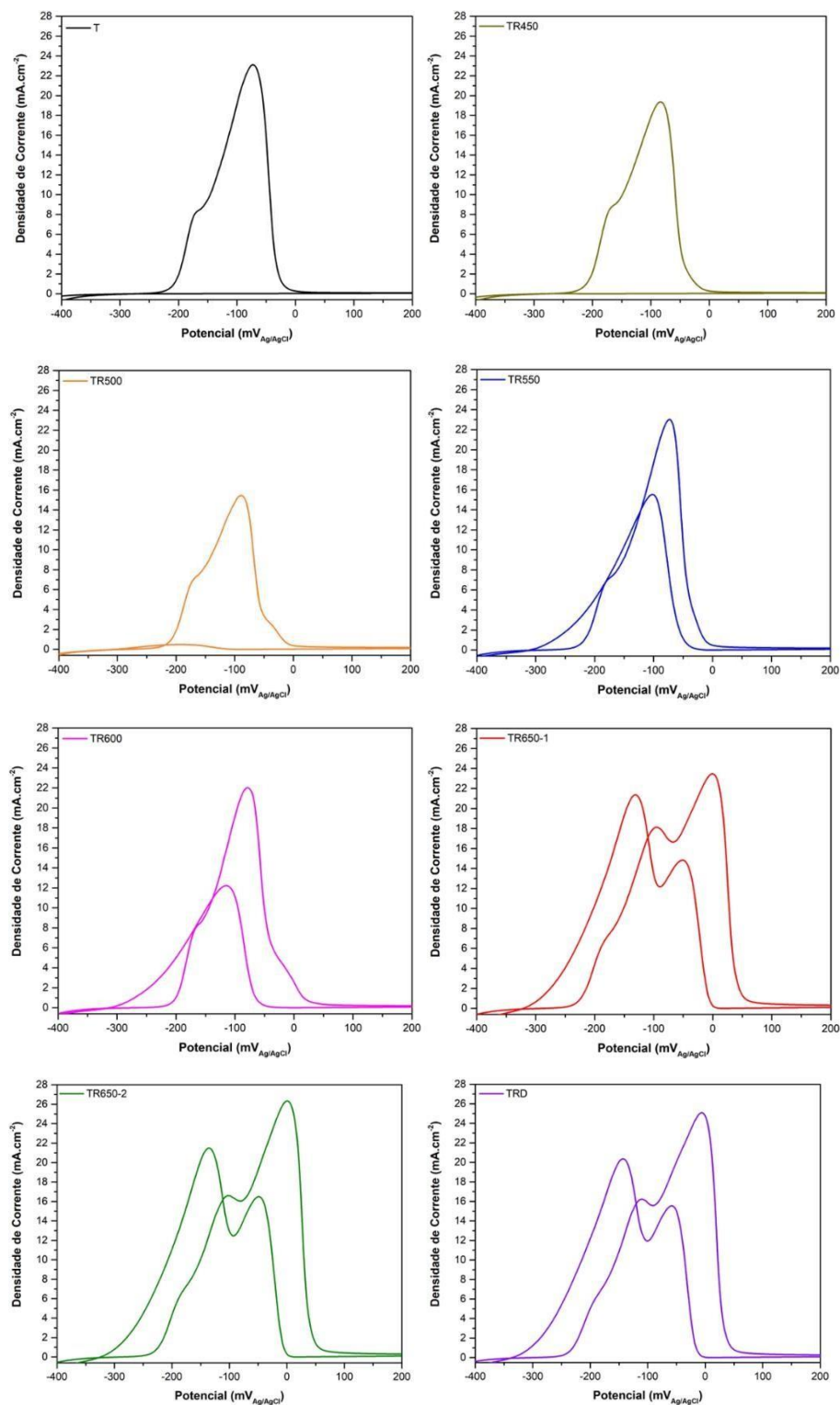


Figura 4.8 – Curvas de DL-EPR obtidas para as diferentes amostras de AISI 15Cr.

Dessa forma, a partir das curvas mostradas na Figura 4.8, foram calculadas as áreas das curvas de ativação (Q_A) e de reativação (Q_R). Por sua vez, os valores dessas áreas foram utilizados na equação 2.9 para calcular o grau de empobrecimento em Cr das diferentes amostras de AISM 15Cr, exibidos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Grau de empobrecimento em Cr das diferentes amostras de AISM 15Cr.

Amostra	Grau de Empobrecimento em Cr (%)
T	0,70 ± 0,07
TR450	1,03 ± 0,03
TR500	5,14 ± 0,26
TR550	75,33 ± 1,47
TR600	59,14 ± 0,60
TR650-1	85,25 ± 0,45
TR650-2	87,00 ± 0,62
TRD	87,23 ± 0,62

Logo, foi constatado que o tratamento térmico de revenimento em maiores temperaturas pode prejudicar a formação de filmes passivos mais estáveis na superfície desse material devido à eventuais precipitações de carbeto, nitreto e/ou carbonitretos, acarretando um certo nível de empobrecimento de Cr efetivo nos sítios adjacentes a esses precipitados e deixando tais regiões mais suscetíveis à corrosão.

Geralmente, tais precipitados tendem a se formarem nas regiões com alta densidade de discordância porque essas regiões são energeticamente instáveis, de modo que os contornos de grão da austenita prévia e as interfaces das ripas de martensita são mais vulneráveis para sofrer uma corrosão localizada.

De maneira curiosa, desobedecendo a tendência observada para diferentes amostras de AISM 15Cr, a amostra TR600 mostrou uma diminuição no grau de empobrecimento em Cr.

Segundo trabalhos relatados na literatura, esse comportamento pode estar relacionado ao efeito de recuperação conhecido com *healing*, no qual o gradiente de concentração de Cr presente na solução sólida acarretaria em uma difusão de Cr, no sentido da matriz para a zona empobrecida em Cr, promovendo assim uma recuperação parcial dessa região deficitária em Cr [55,64].

Acresce que, a formação de um segundo pico nas curvas obtidas de DL-EPR, como observado para as amostras TR650-1, TR650-2 e TRD, indicam a formação da fase austenita reversa na matriz martensítica, sendo que o pico mais baixo representa a fase α' e o pico mais alto representa a fase γ [66].

Por sua vez, isso ocorre devido a uma diferença na composição dessas fases, na qual a fase α' apresenta um maior teor de Cr em relação a fase γ , fazendo com que a martensita sofra passivação primeiro que a fase γ [67].

Na literatura, alguns trabalhos também atribuem o aumento do grau de empobrecimento em Cr dos AISMs revenidos tanto ao empobrecimento de Cr quanto ao de Mo na austenita reversa que se forma, o que acarretaria em um enfraquecimento do filme passivo formado na região de surgimento dessa fase, deixando o material ainda mais vulnerável ao processo corrosivo [66,67].

Acresce ainda que, através das curvas da Figura 4.8, foi possível notar o surgimento de uma saliência na curva de ativação próximo ao potencial de 0 mV_{Ag/AgCl} para as amostras TR500, TR550 e TR600, referente ao surgimento de austenita reversa. Logo, a menor saliência foi observada para a amostra TR550, o que pode significar que nessa temperatura de revenimento ocorreu uma melhor solubilização química entre as fases γ e α' .

Por fim, tais observações corroboram com as $f_{v\gamma}$ calculadas para as diferentes amostras de AISM 15Cr e também com as informações fornecidas pela simulação termodinâmica realizada acerca desse material.

Adicionalmente, a superfície das diferentes amostras de AISM 15Cr foram observadas através de MEV, comprovando os diferentes graus de empobrecimento em Cr provocado pelo tratamento térmico de revenimento, conforme mostrado na Figura 4.9.

Dessa forma, enquanto as amostras T e TR450 apresentaram ataques mais amenos nas interfaces das ripas de martensita, a amostra TR500 já apresentou ataques nessas interfaces e também nos contornos de grão da austenita prévia. Enquanto isso, nas demais amostras foi constatada uma corrosão de caráter mais generalizado devido às inúmeras regiões empobrecidas de Cr oriundas das maiores temperaturas de revenimento.

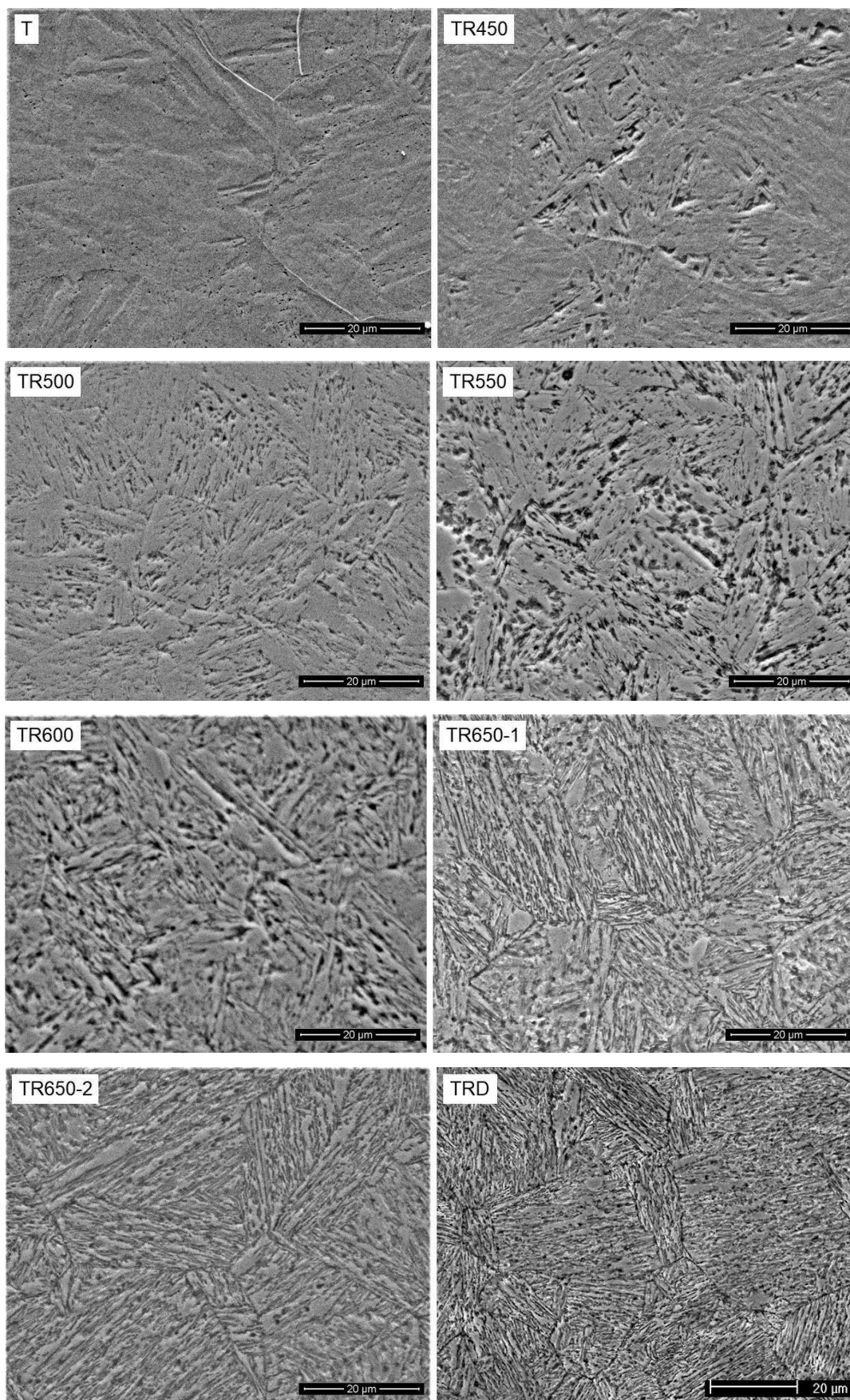


Figura 4.9 – Micrografia obtida em MEV através de detector de elétrons secundários do AISI 15Cr com regiões empobrecidas em Cr (contraste topográfico).

4.6 Polarização Anódica em NaCl 3,5%

A seguir, foi avaliado também o comportamento de corrosão por pites do AISM 15Cr, sendo assim obtidas as curvas de estabilização de OCP (Figura 4.10) e de polarização anódica em solução aquosa de NaCl 3,5% (Figura 4.11), exibidas abaixo.

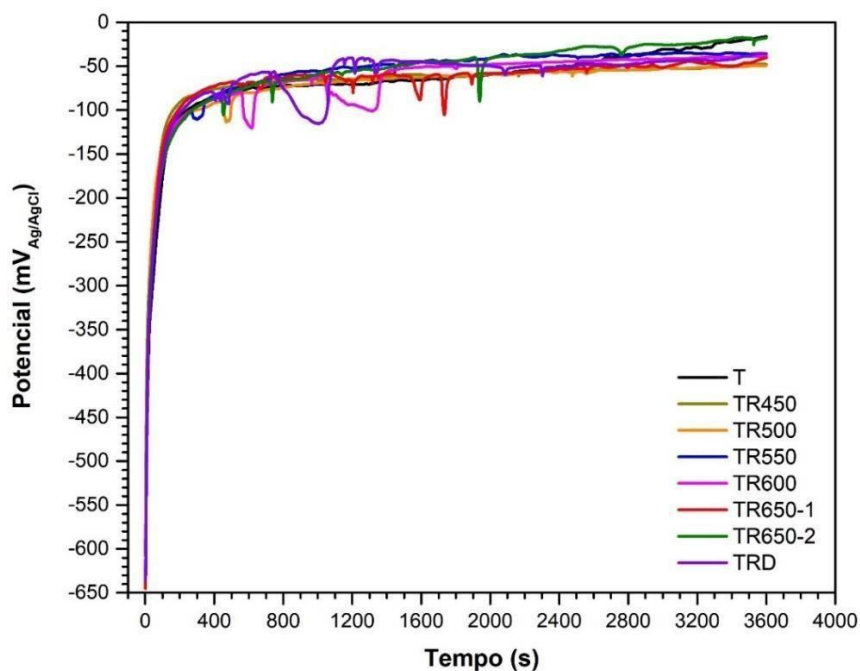


Figura 4.10 – Curvas de OCP obtidas para as amostras de AISM 15Cr.

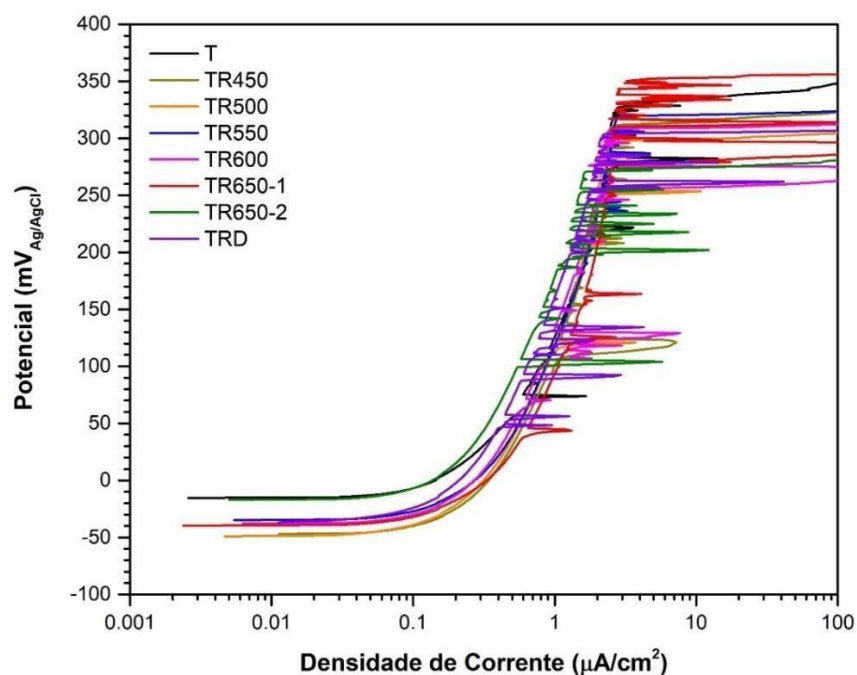


Figura 4.11 – Curvas de polarização anódica em solução aquosa de NaCl 3,5% obtidas para as amostras de AISM 15Cr.

Logo, pela Figura 4.10 foi possível constatar que o E_{corr} tende a ser estabilizado no período de uma hora. No entanto, esse material dificilmente apresentou um trecho passivo bem definido, sendo que através da observação da Figura 4.11 foi notado a formação de diversos pites metaestáveis em sua superfície, que se manifestam na forma de picos de densidade de corrente, antes mesmo do E_{pite} desse material ser alcançado.

Por sua vez, os pites metaestáveis são pites que se nucleiam na superfície do material, mas por serem formados em potenciais abaixo do E_{pite} acabam sofrendo repassivação, explicando assim a ocorrência de eventuais picos de densidade de corrente abaixo do E_{pite} .

Normalmente, os ensaios de corrosão por pites estão acompanhados por erros relativamente altos, sendo de difícil reprodutibilidade devido à um certo nível de aleatoriedade no fenômeno de nucleação das cavidades na superfície do material. Logo, através da Figura 4.11, foi possível extrair informações sobre esse tipo de corrosão, como os valores de E_{pite} e E_{corr} , sendo que a diferença entre esses potenciais fornece o ΔE , conforme mostrado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização anódica das diferentes amostras de AISM 15Cr em solução aquosa de NaCl 3,5%.

Amostra	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)	ΔE (mV)
T	-23 ± 7	364 ± 27	387 ± 34
TR450	-36 ± 11	310 ± 8	346 ± 19
TR500	-52 ± 12	273 ± 52	326 ± 62
TR550	-18 ± 14	257 ± 16	354 ± 15
TR600	-45 ± 10	309 ± 43	353 ± 52
TR650-1	-46 ± 12	323 ± 29	369 ± 21
TR650-2	-18 ± 14	257 ± 16	274 ± 23
TRD	-33 ± 3	299 ± 6	332 ± 9

Dessa forma, mediante os dados da Tabela 4.7, foi possível notar que houve um certo decréscimo no E_{pite} das diferentes amostras de AISM 15Cr, entretanto tal perda na resistência à corrosão por pite em função do tratamento térmico de revenimento não se mostrou se mostrou significativa.

Adicionalmente, é possível relacionar essa queda de E_{pite} para as amostras revenidas em temperaturas abaixo ou próximas do A_{c1} ao fenômeno da difusão dos átomos de C supersaturados na estrutura cristalina da martensita e a formação de finos precipitados de carbeto nas regiões de discordância da microestrutura da martensita revenida, acarretando no empobrecimento em Cr nos sítios adjacentes aos precipitados, já que a precipitação desses carbeto normalmente acontece com esse elemento de liga.

Contudo, as amostras revenidas em temperaturas mais altas mostraram uma tendência de aumento no E_{pite} , de modo que essa melhora na resistência à corrosão pode estar relacionada com o surgimento de austenita reversa, finamente dispersa nos contornos de grão da austenita prévia e entre as ripas de martensita, sendo que essa relação entre o E_{pite} e a $f_{V\gamma}$ pode ser melhor observada por meio do gráfico plotado na Figura 4.12

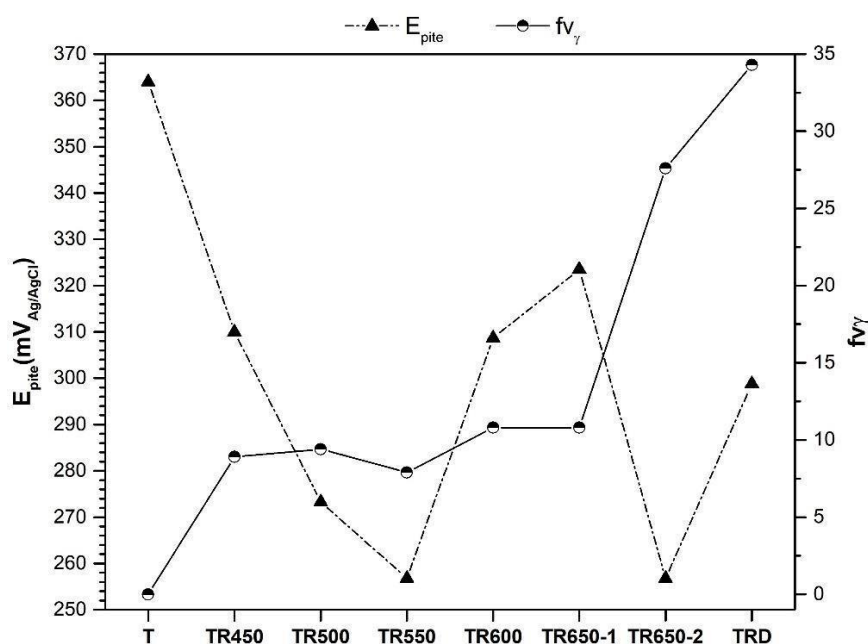


Figura 4.12 – Gráfico da relação dos potenciais de pite com a fração volumétrica de austenita reversa em diferentes amostras de AISI 15Cr.

Segundo a literatura, a formação da austenita reversa reduz a extensão do efeito de empobrecimento em Cr nos sítios adjacentes aos precipitados de carbeto, sendo que o processo de formação dessa fase seria controlado pelo mecanismo de difusão [68,69].

Assim, durante a nucleação da austenita reversa, a difusão de Ni ocorreria acompanhado da difusão de Cr, no sentido da matriz para a zona empobrecida em Cr devido à presença de um gradiente de concentração, de modo a promover uma recuperação parcial da zona empobrecida em Cr. Acresce ainda que, o Ni poderia contribuir no fortalecimento do filme passivo, aumentando a resistência à corrosão [68,69].

Além disso, por se formarem em regiões próximas aos precipitados de carbeto e sendo o C um elemento de forte caráter austenitizante, parte desse C precipitado seria consumido, contribuindo no processo de nucleação dessa nova fase e inibindo até um certo ponto a precipitação de carbeto [70].

Na sequência, são apresentadas as micrografias obtidas por MEV para algumas amostras de AISI 15Cr, no intuito de mostrar a morfologia típica dos pites formados, conforme exibido na Figura 4.13. Logo, foi possível constatar que os pites apresentam cavidades de formato semi-esférico, sendo que as diferentes amostras apresentaram um aspecto interior diferente quando comparadas uma com as outras, podendo isso estar relacionado com as transformações de fase que ocorreram nas diferentes condições de tratamento térmico de revenimento.

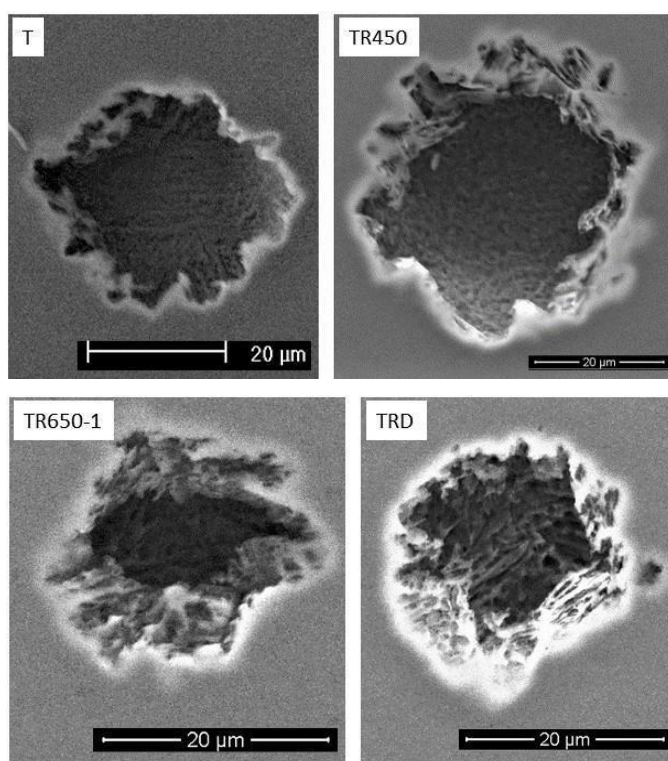


Figura 4.13 – Micrografia obtida em MEV através de detector de elétrons secundários dos pites formados no AISI 15Cr (contraste topográfico).

5 CONCLUSÕES

Portanto, perante os resultados observados acerca do AISM 15Cr, foi possível chegar nas seguintes conclusões:

1. O tratamento térmico de revenimento altera significativamente a microestrutura das diferentes amostras de AISM 15Cr, conforme observado por análise de MO.
2. A análise de DRX indica a formação de austenita reversa em temperatura igual e superior à 450 °C.
3. A fração volumétrica de austenita reversa varia em função do tratamento térmico de revenimento, de modo que maiores temperaturas e maiores tempos implicam em maiores frações volumétricas dessa fase, sendo a amostra TRD a que apresentou o maior valor.
4. A dureza do AISM 15Cr apresenta um aumento nos tratamentos térmicos de revenimento em temperaturas de 450 à 500 °C e depois amolece em temperaturas maiores.
5. As curvas de polarização potenciodinâmica em H₂SO₄ 0,5M se mostram semelhantes para diferentes tratamentos térmicos de revenimento, sem apresentar variações significativas nos parâmetros eletroquímicos.
6. A formação de dois picos nas medidas de DL-EPR provavelmente ocorre por causa da diferença de composição química das fases formadas mediante o tratamento térmico de revenimento.
7. O grau de empobrecimento em Cr varia em função do tratamento térmico de revenimento, atingindo maiores valores em temperaturas mais altas.
8. Há uma tendência de diminuição do E_{pite} com o aumento da temperatura do tratamento térmico de revenimento.
9. Apesar dos elevados graus de empobrecimento em Cr registrado nas medidas de DL-EPR em função do tratamento térmico de revenimento, não há uma variação significativa nos valores de E_{pite} .

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar as características resistivo/capacitivo e as propriedades semicondutoras do filme passivo por meio de ensaios de impedância eletroquímica e análise de Mott-Schottky em função dos tratamentos térmicos de revenimento.
2. Caracterizar o filme passivo formado por meio de análises de XPS em função do tratamento térmico de revenimento.
3. Realizar a caracterização das fases formadas durante os diferentes tratamentos térmicos de revenimento por meio de microscopia eletrônica de transmissão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. D. CALLISTER JR and D. G. RETHWISCH, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 9th ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.
- [2] R. F. TYLECOTE, *A History of Metallurgy*, 2nd ed. London: Maney Publishing, 1992.
- [3] R. P. ROGERS, *An Economic History of the American Steel Industry*, 1st ed. Abingdon: Routledge, 2009.
- [4] R. A. A. BORGES, “Otimização do carregamento dos fornos de produção de aço (convertedores LD) minimizando custo,” Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.
- [5] H. M. COBB, *The History of Stainless Steel*, 1st ed. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 2010.
- [6] J. D. LEE, *Química Inorgânica não tão Concisa*, 5th ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
- [7] I. G. R. SANTOS, “Efeito do revenimento sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável UNS S41426,” Universidade Federal de São Carlos, 2020.
- [8] C. A. DELLA ROVERE, “Avaliação eletroquímica de juntas soldadas por fricção radial de aços inoxidáveis supermartensíticos,” Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- [9] J. M. AQUINO, “Avaliação do comportamento eletroquímico de juntas soldadas de aço inoxidável supermartensítico por feixe de elétrons baixo vácuo,” Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- [10] WorldSteel Association, “December 2021 crude steel production and 2021 global crude steel production totals,” no. January, pp. 1–5, 2022.
- [11] S. K. BONAGANI, V. BATHULA, and V. KAIN, “Influence of tempering treatment on microstructure and pitting corrosion of 13 wt.% Cr martensitic stainless steel,” *Corros Sci*, vol. 131, no. September 2017, pp. 340–354, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2017.12.012.
- [12] A. J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steel*.
- [13] A. N. ISFAHANY, H. SAGHAFIAN, and G. BORHANI, “The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 9, pp. 3931–3936, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.12.174.

- [14] J. F. SHACKELFORD, *Ciência dos Materiais*, 6th ed. São Paulo: Pearson, 2008.
- [15] H. VAN DER WINDEN, P. TOUSSANIT, and L. COUDREUSE, "Past , present and future of weldable supermartensitic alloys," in *Supermartensitic Stainless Steels 2002 Brussels*, Brussels: Belgian Welding Institute, 2002, pp. 9–13.
- [16] J. C. LIPPOLD and D. J. KOTECKI, *Welding Metallurgy and Weldable of Stainless Steels*, 1st ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [17] A. W. MARSHALL and J. C. M. FARRAR, "Welding of ferritic and martensitic 11-14% Cr steels," *Welding in the World*, vol. 45, pp. 32–55, 2001.
- [18] D. CARROUGE, "Transformations in supermartensitic stainless steels," University of Cambridge, 2002.
- [19] E. FOLKHARD, *Welding Metallurgy of Stainless Steels*, 1st ed. New York: Springer-Verlag/Wien, 1988.
- [20] P. V. MARQUES, P. J. MODENESI, and A. Q. BRACARENSE, *Soldagem: fundamentos e tecnologia*, 3rd ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2009.
- [21] D. YE, J. LI, W. JIANG, J. SU, and K. ZHAO, "Effect of Cu addition on microstructure and mechanical properties of 15%Cr super martensitic stainless steel," *Materials and Design*, vol. 41, pp. 16–22, 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2012.04.036.
- [22] R. E. REED-HILL, *Princípios de metalurgia física*, 2nd ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.
- [23] D. A. PORTER, K. E. EASTERLING, and M. Y. SHERIF, *Phase transformations in metals and alloys*, 3rd ed. Boca Raton, USA: CRC Press, 2009.
- [24] T. V. RAJAN, C. P. SHARMA, and A. SHARMA, *Heat treatment: principles and techniques*, 2nd ed. New Delhi, India: PHI Learning, 2011.
- [25] J. W. CALDERÓN-HERNANDEZ, "Efeito da temperatura de revenimento sobre o grau de sensitização e resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis supermartensíticos contendo 13% Cr, 5% Ni, com e sem adições de Nb e Mo," Universidade de São Paulo, 2016.
- [26] M. C. TSAI, C. S. CHIOU, J. S. DU, and J. R. YANG, "Phase transformation in AISI 410 stainless steel," *Materials Science and Engineering A*, vol. 332, no. 1–2, pp. 1–10, 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01710-5.
- [27] A. P. C. CAMILO, C. A. D. ROVERE, J. M. AQUINO, and S. E. KURI, "Efeito do revenido na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos,"

- Rem: Revista Escola de Minas*, vol. 63, no. 1, pp. 117–122, 2010, doi: 10.1590/s0370-44672010000100020.
- [28] S. SINGH and T. NANDA, “Effect of Alloying and Heat Treatment on the Properties of Super Martensitic Stainless Steels,” *Ijetsr.Org*, vol. 1, no. 1, pp. 6–9, 2013.
- [29] P. S. FREITAS, *Tratamento térmico de metais: da teoria à prática*, 1st ed. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2014.
- [30] P. ATKINS and L. JONES, *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 5th ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- [31] P. E. SANTO and M. RODRIGUES, “Brasil perde 4% do PIB com corrosão,” *Grandes Construções*, vol. 79, p. 19, 2017.
- [32] N. ANSELMO, J. E. MAY, N. A. MARIANO, P. A. P. NASCENTE, and S. E. KURI, “Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 428, no. 1–2, pp. 73–79, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.04.107.
- [33] W. SMITH and J. HASHEMI, *Foundations of materials science and engineering*, 6th ed. New York: McGraw-Hill Education, 2019.
- [34] S. WOLYNEC, *Técnicas eletroquímicas em corrosão*, 1st ed. São Paulo: EdUSP, 2003.
- [35] D. A. SKOOG, F. J. HOLLER, and S. R. CROUCH, *Princípios de análise instrumental*, 6th ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [36] G. SONG, “Transpassivation of Fe-Cr-Ni stainless steels,” *Corrosion Science*, vol. 47, no. 8, pp. 1953–1987, 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2004.09.007.
- [37] ASTM, “G102-89: Standard Practice for from Electrochemical Measurements,” *Astm*, vol. 89, no. Reapproved 2015, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1520/G0102-89R15E01.2.
- [38] G. S. FRANKEL, “Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, no. 6, pp. 2186–2198, 1998, doi: 10.1149/1.1838615.
- [39] N. ALONSO-FALLEIROS, M. MAGRI, and I. G. S. FALLEIROS, “Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical tests,” *Corrosion*, vol. 55, no. 8, pp. 769–778, 1999, doi: 10.5006/1.3284032.
- [40] ASTM, “E407-07: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys,” vol. 07, no. Reapproved 2015, pp. 1–22, 2016, doi: 10.1520/E0407-07R15E01.2.

- [41] ASTM, “E92-17: Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials BT - Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials,” vol. i, pp. 1–27, 17AD, doi: 10.1520/E0092-17.2.
- [42] R. SILVA *et al.*, “New insights into the hardening and pitting corrosion mechanisms of thermally aged duplex stainless steel at 475 °C: A comparative study between 2205 and 2101 steels,” *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 98, pp. 123–135, 2022, doi: 10.1016/j.jmst.2021.04.046.
- [43] D. Bojikian Matsubara, “Caracterização de chapa grossa de aço microligado temperado por meio da técnica de dilatométrica,” Universidade de São Paulo, 2014. doi: 10.1515/9783484971493.1.
- [44] K. H. Lo, C. H. Shek, and J. K. L. Lai, “Recent developments in stainless steels,” *Materials Science and Engineering R*, vol. 65, no. 4–6, pp. 39–104, 2009, doi: 10.1016/j.mser.2009.03.001.
- [45] H. K. Danielsen and J. Hald, “A thermodynamic model of the Z-phase Cr (V,Nb)N,” *Calphad*, vol. 31, no. 4, pp. 505–514, 2007.
- [46] Y. Li, Y. Liu, C. Liu, C. Li, and H. Li, “Mechanism for the formation of Z-phase in 25Cr-20Ni-Nb-N austenitic stainless steel,” *Materials Letters*, vol. 233, pp. 16–19, 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.08.141.
- [47] C.-Y. Chung and Y.-C. Tzeng, “Effects of aging treatment on the precipitation behavior of ϵ -Cu phase and mechanical properties of metal injection molding 17-4PH stainless steel,” *Materials Letters*, vol. 237, pp. 228–231, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2018.11.107.
- [48] J. G. Jung, M. Jung, S.-M. Lee, E. Shin, H.-C. Shin, and Y.-K. Lee, “Cu precipitation kinetics during martensite tempering in a medium C steel,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 553, pp. 299–307, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.108.
- [49] W. Jiang and K. Zhao, “Effect of Cu on the Formation of Reversed Austenite in Super Martensitic Stainless Steel,” *Materials*, vol. 16, no. 3, pp. 1–14, 2023.
- [50] C. F. Jatozak, “Chester F. Jatozak,” in *Retained Austenite and Its Measurement by X-ray Diffraction*, 1980.
- [51] P. D. Bilmes, M. Solari, and C. L. Llorente, “Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals,”

- Materials Characterization*, vol. 46, no. 4, pp. 285–296, 2001, doi: 10.1016/S1044-5803(00)00099-1.
- [52] Y. R. Liu, D. Ye, Q. L. Yong, J. Su, K. Y. Zhao, and W. Jiang, “Effect of heat treatment on microstructure and property of Cr13 super martensitic stainless steel,” *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 18, no. 11, pp. 60–66, 2011, doi: 10.1016/S1006-706X(11)60118-0.
- [53] D. ning Zou, X. hua Liu, Y. Han, W. Zhang, J. Li, and K. Wu, “Influence of heat treatment temperature on microstructure and property of 00cr13ni5Mo2 supermartensitic stainless steel,” *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 21, no. 3, pp. 364–368, 2014, doi: 10.1016/S1006-706X(14)60056-X.
- [54] W. Liu, X. Wang, F. Guo, and C. Shang, “Carbides Dissolution in 5Cr15MoV Martensitic Stainless Steel and New Insights into Its Effect on Microstructure and Hardness,” *Materials*, vol. 15, no. 24, 2022, doi: 10.3390/ma15248742.
- [55] S. Prifiharni, H. Perdana, T. B. Romijarso, B. Adjiantoro, A. Juniarsih, and E. Mabururi, “The Hardness and Microstructure of The Modified 13Cr Steam Turbine Blade Steel in Tempered Conditions,” *International Journal of Engineering and Technology*, vol. 8, no. 6, pp. 2672–2675, 2016, doi: 10.21817/ijet/2016/v8i6/160806224.
- [56] B. A. R. S. Barbosa, “Influencia do Tratamento térmico de Revenido na Microestrutura e Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Supermartensítico 15%Cr,” p. 123, 2015.
- [57] B. A. R. S. Barbosa, S. S. M. Tavares, I. N. Bastos, M. R. Silva, and M. C. S. De Macedo, “Influence of heat treatments on microstructure and pitting corrosion resistance of 15%Cr supermartensitic stainless steel,” *Corrosion Engineering Science and Technology*, vol. 49, no. 4, pp. 311–315, 2014, doi: 10.1179/1743278214Y.0000000156.
- [58] G. F. Da Silva, S. S. M. Tavares, J. M. Pardal, M. R. Silva, and H. F. G. De Abreu, “Influence of heat treatments on toughness and sensitization of a Ti-alloyed supermartensitic stainless steel,” *Journal of Materials Science*, vol. 46, no. 24, pp. 7737–7744, 2011, doi: 10.1007/s10853-011-5753-8.
- [59] A. J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steel*.
- [60] S. S. M. Tavares, M. R. Silva, J. M. Pardal, M. B. Silva, and M. C. S. de Macedo, “Influence of Heat Treatments on the Impact Toughness of a Ti-stabilized

- 12%Cr,” *Ciencia e Tecnologia dos Materiais*, vol. 29, no. 1, pp. e1–e8, 2017, doi: 10.1016/j.ctmat.2016.03.004.
- [61] I. G. R. Santos, F. F. de Assis, R. Silva, G. Zepon, and C. A. D. Rovere, “Corrosion resistance of UNS S41426 stainless steel in acid media and its relation to chemical partition and austenite fraction,” *Corros Sci*, vol. 188, no. July 2020, p. 109519, 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109519.
- [62] Y. Y. Song, X. Y. Li, L. J. Rong, D. H. Ping, F. X. Yin, and Y. Y. Li, “Formation of the reversed austenite during intercritical tempering in a Fe-13%Cr-4%Ni-Mo martensitic stainless steel,” *Materials Letters*, vol. 64, no. 13, pp. 1411–1414, 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2010.03.021.
- [63] M. Magri and N. Alonso, “Interpretações para o surgimento do segundo máximo de corrente anódica durante a polarização do aço aisi 410,” in *Congresso Brasileiro de Corrosão*, Rio de Janeiro: ABRACO, 1993, pp. 129–139.
- [64] M. B. Rockel, “Interpretation of the second anodic current maximum on polarization curves of sensitized chromium steels in 1n h2so4,” *Corrosion*, vol. 27, no. 3, pp. 95–103, 1971.
- [65] S. S. M. Tavares, M. T. G. de Sampaio, G. Perez, B. B. de Almeida, and E. A. Ponzio, “DL-EPR and AFM study of sensitization of a 17%Cr multiphase stainless steel,” *Materials and Corrosion*, vol. 73, no. 6, pp. 866–875, 2022, doi: 10.1002/maco.202112814.
- [66] R. Silva *et al.*, “A comprehensive study of the pitting corrosion mechanism of lean duplex stainless steel grade 2404 aged at 475 °C,” *Corrosion Science*, vol. 191, no. July, p. 109738, 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109738.
- [67] J. W. Calderón-Hernández, D. Hincapie-Ladino, E. B. M. Filho, R. Magnabosco, and N. Alonso-Falleiros, “Relation between pitting potential, degree of sensitization, and reversed austenite in a supermartensitic stainless steel,” *Corrosion*, vol. 73, no. 8, pp. 953–960, 2017, doi: 10.5006/2311.
- [68] S. S. M. Tavares, M. R. Silva, J. M. Pardal, M. B. Silva, and M. C. S. de Macedo, “Influence of heat treatments on the sensitization of a supermartensitic stainless steel,” *Ciencia e Tecnologia dos Materiais*, vol. 29, no. 1, pp. e1–e8, 2017, doi: 10.1016/j.ctmat.2016.03.004.
- [69] P. Wang, W. Zheng, X. Dai, P. Zhang, and Y. Wang, “Prominent role of reversed austenite on corrosion property of super 13Cr martensitic stainless steel,”

- Journal of Materials Research and Technology*, vol. 22, pp. 1753–1767, 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.12.016.
- [70] X. Lei, Y. Feng, J. Zhang, A. Fu, C. Yin, and D. D. Macdonald, “Impact of Reversed Austenite on the Pitting Corrosion Behavior of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel,” *Electrochimica Acta*, vol. 191, pp. 640–650, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.094.