

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

**EFEITO DO REVENIMENTO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO
AÇO INOXIDÁVEL UNS S41426**

Ícaro Gabriel Rodrigues Santos

São Carlos-SP
2020

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

**EFEITO DO REVENIMENTO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO
AÇO INOXIDÁVEL UNS S41426**

Ícaro Gabriel Rodrigues Santos

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. Guilherme Zepon

Agência Financiadora: (CNPq - Processo: 166127/2018-3)

São Carlos-SP

2020

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Tecnológica Federal
do Paraná (2017).

**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

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Icaro Gabriel Rodrigues Santos, realizada em 28/02/2020:

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere
UFSCar

Profa. Dra. Andrea Madeira Kliauga
UFSCar

Prof. Dr. Anibal de Andrade Mendes Filho
UFABC

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, à Deus por ter me dado a vida e por ter colocado nela pessoas especiais, sem as quais eu certamente não teria vencido mais esta etapa de minha vida acadêmica.

Aos Profs. Dr. Carlos Alberto Della Rovere e Dr. Guilherme Zepon pela amizade construída, pelo apoio, confiança e conhecimento compartilhado durante a orientação deste trabalho.

À Jusseneide Santos Furtunato e Juscelino França Furtunato, por todo apoio dado, sendo essenciais para o desenvolvimento de minha vida pessoal e profissional durante estes dois anos de pós-graduação.

Aos meus avós, Francisco Pereira Santos (*in memoriam*) e Terezinha de Oliveira Santos, por terem dedicado grande parte de suas vidas e recursos para me tornar um indivíduo de sucesso.

À Luma de Cássia Pontes Mass, por toda dedicação, carinho e apoio dados nos momentos de grande necessidade.

Aos colegas de laboratório, Cristie Kugelmeier, Felipe Baroni, Guilherme Vacchi, Ricardo Marques, Rodrigo Silva, pela amizade e contribuições dadas para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSCar (PPGCEM -UFSCAR).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudos concedida (Processo: 166127/2018-3).

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 inoxidáveis supermartensíticos foram desenvolvidos durante a década de 90 como alternativas aos aços inoxidáveis duplex para fabricação de produtos tubulares para campo de petróleo. Em razão das variações microestruturais geradas durante o processo de revenimento, diferentes comportamentos de corrosão têm sido reportados para estes materiais, fazendo-se necessário um aprofundamento dos efeitos microestruturais na formação do filme passivo e na resistência à corrosão dos mesmos. A presente dissertação tem como objetivo o estudo do impacto da temperatura de revenimento na resistência à corrosão de um aço supermartensítico UNS S41426. O material foi solubilizado em 1050 °C por 1 hora e temperado ao ar, posteriormente, revenido por 2 horas em temperaturas de 550, 600, 650, 700 e 650 + 600 °C com resfriamento ao ar. A corrosão generalizada foi avaliada por ensaios de imersão em 0,5 M H₂SO₄. A resistência à corrosão intergranular e o grau de empobrecimento em Cr foram avaliados por ensaios de DL-EPR em 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN. Ensaios de polarização potenciodinâmica em 0,5 M H₂SO₄ e em 3,5 % NaCl foram utilizados, respectivamente, para analisar o comportamento passivo do material e a resistência à corrosão por pites. Os resultados mostram que os tratamentos de revenimento levam à formação de austenita reversa que aumenta o grau de empobrecimento em Cr e a corrosão intergranular do material. Além disso, a presença desta fase faz com que a passivação ocorra mais rapidamente em baixos potenciais em função do enriquecimento em Ni, diminuindo a corrosão generalizada. Entretanto, em meios mais oxidantes, o filme passivo formado sobre a fase austenítica apresenta menor caráter protetivo. Os potenciais de pite não apresentam variação conforme os tratamentos de revenimento estudados. Por fim, o revenimento simples em 650 °C parece ser o mais adequado para o AISM UNS S41426.

Palavras-chave: Aço inoxidável supermartensítico; Revenimento; Austenita reversa; Resistência à corrosão; Polarização.

ABSTRACT

TEMPERING EFFECT ON CORROSION BEHAVIOR OF UNS S41426 STAINLESS STEEL

Supermartensitic stainless steels were developed during the 1990s as an alternative to duplex stainless steels for manufacture of oil country tubular goods. As a result of microstructural variations caused during tempering process, different corrosion behaviors have been reported for supermartensitic steels, making necessary to deepen the knowledge of microstructural effects in the formation of the passive film and in the corrosion resistance of these materials. The present research aimed to study the impact of the tempering temperature on the corrosion resistance of a UNS S41426 supermartensitic steel. The material was solution treated at 1050 °C during 1 h and quenched in air, lately, tempered at 550, 600, 650, 700 and 650 + 600 °C for 2 h and air cooled. General corrosion was evaluated by immersion tests in 0.5 M H₂SO₄. The intergranular corrosion resistance and Cr-depletion degree was evaluated by DL-EPR tests in 0.5 M H₂SO₄ + 0.01 M KSCN. Potentiodynamic polarization in H₂SO₄ and 3.5% NaCl were used, respectively, to analyze the passive behavior of the material and the pitting resistance. The results shows that the tempering treatments leads to formation of reverse austenite that increases the Cr-depletion degree and the materials intergranular corrosion. In addition, the presence of this phase causes the quickly formation of passive film in lower potentials as result of the Ni enrichment, reducing the generalized corrosion. However, in more oxidizing environments, the passive film formed on the austenite has less protective character. The pitting potentials has no variation accordingly to the studied tempering treatments. Finally, tempering in 650 °C seems to be more adequate to the USN S41426 SMSS.

Keywords: Supermartensitic stainless steel; Tempering; Reverse austenite; Corrosion resistance; Polarization.

PUBLICAÇÕES

SANTOS, I. G. R.; SILVA, R.; VACCHI, G. S.; KUGELMEIER, C. L.; ROVERE, C. A. D. Tempering effect on corrosion behavior of an UNS S41426 supermartensitic stainless steel. 2019. In: *XVIII Brazilian Materials Research Society Meeting*. Anais... Balneário Camboriú – SC. Setembro, 2019.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivo Geral.....	3
1.1.2 Objetivos Específicos.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos.....	5
2.2 Aços Inoxidáveis Supermartensíticos.....	6
2.2.1 Metalurgia e Desenvolvimento.....	8
2.2.2 Tratamentos Térmicos e Propriedades Mecânicas.....	13
2.3 Corrosão.....	17
2.4 Corrosão nos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos.....	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 Material.....	28
3.2 Ensaios de Dilatometria.....	29
3.3 Simulação Termodinâmica.....	29
3.4 Tratamentos Térmicos.....	30
3.5 Caracterização Microestrutural.....	31
3.5.1 Microscopia.....	31
3.5.2 Difração de Raios-X.....	31
3.6 Ensaios de dureza Vickers.....	32
3.7 Ensaios Eletroquímicos.....	32

3.7.1	Polarização Potenciodinâmica em H_2SO_4	33
3.7.2	Polarização Anódica em 3,5% NaCl.....	34
3.7.3	Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo	35
3.7.4	Ensaio de Corrosão por Imersão.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1	Determinação das Temperaturas de Transformação.....	39
4.2	Caracterização Microestrutural	43
4.3	Ensaio de dureza Vickers	47
4.4	Polarização Potenciodinâmica em Meio Ácido 0,5 M H_2SO_4	49
4.5	Ensaio de Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo	54
4.6	Perda de Massa por Imersão em 0,5 M H_2SO_4	60
4.7	Polarização Anódica em Meio Salino 3,5% NaCl.....	68
5	CONCLUSÕES	75
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Composição nominal dos AISM (% em peso) [15].	7
Tabela 2.2 - Intervalos M_S - M_F para as diferentes classes de AISM [15].	12
Tabela 2.3 - Resultados encontrados por Lei et al. para as técnicas de polarização potenciodinâmica e polarização potencioestática. Adaptado de [40].	21
Tabela 3.1 - Composição química do AISM estudado (% em peso).	28
Tabela 3.2 - Propriedades mecânicas do VSM 13.	28
Tabela 3.3 - Tratamentos térmicos para as amostras de AISM.	30
Tabela 3.4 - Justificativa das Temperaturas de Revenimento Escolhidas.	30
Tabela 4.1 - Temperaturas de transformação de fase determinadas pelo ensaio de dilatométrica.	40
Tabela 4.2 - Fração volumétrica de fase γ de acordo com a análise de DRX..	47
Tabela 4.3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização potenciodinâmica em 0,5 M H_2SO_4	53
Tabela 4.4 - Densidade de carga e grau de empobrecimento em Cr para as amostras de AISM em meio de 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN....	55
Tabela 4.5 - Dias observados até a passivação.	63
Tabela 4.6 - Composição das fases α' e γ para as amostras R600, R650 e RD.	67
Tabela 4.7 - Valores médios de $E_{p_{ite}}$ (mV _{Ag/AgCl}) e E_{corr} (mV _{Ag/AgCl}) encontrados durante a polarização em solução 3,5% de NaCl.	71

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Efeito do C no sistema Fe-Cr. (a) C < 0,01%p e (b) 0,05%p.	8
Figura 2.2 - Efeito do teor de Ni sobre o campo austenítico de ligas Fe-Cr.	9
Figura 2.3 - Diagrama pseudo-binário para um sistema Fe-13Cr-5Ni obtido por Thermo-Calc. (a) Fe-5Ni-xCr com 13% de Cr delimitado pela linha tracejada e (b) Fe-13Cr-xNi com 5% de Ni delimitado pela linha tracejada [22].	10
Figura 2.4 - Efeito do Mo na corrosão de um aço martensítico 13Cr-0,025C-0,45Mn (% em peso). (a) Resistência à corrosão em ambiente contendo CO ₂ a 180 °C e (b) resistência à fragilização por sulfetos (NACE TM0177-90 Método A) [24].	11
Figura 2.5 - Influência de elementos de liga na estabilização de fases nos aços supermartensíticos. Adaptado de [2].	13
Figura 2.6 - Transformação de fase de acordo com a temperatura de revenimento nos AISM. Adaptado de [28].	15
Figura 2.7 - Efeito da temperatura de revenimento sobre os AISM. Influência sobre (a) fração de austenita retida; (b) resistência à tração e alongamento; (c) dureza [31].	16
Figura 2.8 - Efeito do tempo de revenimento a 600 °C sobre o teor de austenita retida, dureza e alongamento [31].	17
Figura 2.9 - Efeito do teor de Cr na taxa de corrosão em ambientes contendo CO ₂ [1].	19
Figura 2.10 - Efeito do teor de Mo na taxa de corrosão, (a) susceptibilidade à corrosão sob tensão e (b) resistência à corrosão localizada. Adaptado de [2].	19
Figura 2.11 - a) DRX onde A = γ e M = α' e (b) Polarização em 3,5% de NaCl para amostras como temperada (1), revenidas a 560 (2) e 620 (3) °C. Adaptado de [40].	20
Figura 2.12 - Grau de empobrecimento em Cr (DOS), Ep e fração de austenita conforme a temperatura de revenimento para um AISM 13%Cr-1,08Mo-0,1Nb [42].	23

Figura 2.13 - DL-EPR em H ₂ SO ₄ . (a) Metal de base, (b) anel de solda, (c) dissolução da fase α' em -180 mV _{SCE} e (d) dissolução da fase γ em -110 mV _{SCE} . Adaptado de [44].	24
Figura 3.1 - Etapas do projeto de pesquisa.	27
Figura 3.2 - Amostras de VSM 13.	28
Figura 3.3 - Célula eletroquímica utilizada. (a) Eletrodo de referência, (b) contra eletrodo e (c) eletrodo de trabalho (amostra de AISM).	33
Figura 3.4 - Curva de polarização padrão para um aço inoxidável em solução de H ₂ SO ₄ [2].	34
Figura 3.5 - Curva característica de polarização anódica para determinação do potencial de pite ($E_p = E_{\text{pite}}$) [34].	35
Figura 3.6 - Curva padrão do ensaio de DL-EPR. Adaptado de Wolynech [34].	36
Figura 3.7 - Ensaio de Imersão. (a) Esboço dos corpos de prova e (b) corpos imersos em solução de 0,5 M H ₂ SO ₄ .	37
Figura 4.1 - Razão $\Delta L/L_0$ vs temperatura para o AISM como recebido. ΔL_E = variação experimental e ΔL_T = variação teórica da dilatação térmica.	39
Figura 4.2 - a) Quantidade de fase em função da temperatura para o AISM estudado e b) magnificação em baixas quantidades de fase. Simulação em Thermo-Calc com base de dados TCFE7.	41
Figura 4.3 - Variação da composição química de Cr e Ni nas fases α e γ previstas pelo Thermo-Calc. f_γ = fração de austenita	42
Figura 4.4 - Temperatura M_s em função da composição prevista por Thermo-Calc para a fase γ nas diferentes temperaturas de revenimento.	43
Figura 4.5 - MO das amostras de AISM, após ataque com reagente de Vilella: (a) CT, (b) R550, (c) R600, (d) R650, (e) R700 e (f) RD.	44
Figura 4.6 - MO da amostra R700 após ataque com reagente de Vilella. (1) Partícula cuboide.	45
Figura 4.7 - Difratoograma das amostras de AISM tratadas termicamente.	46
Figura 4.8 - Variação da dureza em relação ao tratamento térmico realizado.	48
Figura 4.9 - Curvas de polarização para os diferentes tratamentos térmicos.	50
Figura 4.10 - Curvas de DL-EPR para os diferentes tratamentos térmicos.	54

Figura 4.11 - Microestrutura após o ensaio de DL-EPR das amostras CT (a,b) e R550 (c,d). Imagem em SE.....	56
Figura 4.12 - MEV da microestrutura das amostras R600 (a,b); R650 (c,d); R700 (e,f) e RD (g,h) após o ensaio de DL-EPR. Imagem em SE.	57
Figura 4.13 - Micrografias de MEV (SE) para os ataques potencioestáticos em (a) $-180\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (1,2) e (b) $-110\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (3,4) para a amostra R650. Destaque para os precipitados nanométricos.....	59
Figura 4.14 - Ataque potencioestático em $-230\text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para a amostra R600.	60
Figura 4.15 - Perda de massa em consequência aos dias de imersão.....	61
Figura 4.16 - Taxa de corrosão para o AISM tratado termicamente e imerso em solução de $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ em 24 dias.....	62
Figura 4.17 - MEV SE das amostras CT (a,b) com identificação das partículas de Ti; R550 (c,d) e R600 (e,f) após 24 dias de imersão.....	64
Figura 4.18 - MEV SE das amostras R650 (a,b); R700 (c,d) e RD (e,f) após 24 dias de imersão. Imagem em SE.	65
Figura 4.19 - Mapeamento elemental por EDS da amostra R650 após ensaio de imersão com destaque para as partículas de TiN.....	66
Figura 4.20 - Curvas de OCP e polarização anódica em $3,5\% \text{ NaCl}$ para as amostras do AISM tratadas termicamente.	69
Figura 4.21 - E_{pite} e E_{corr} para as amostras do AISM em função dos diferentes tratamentos térmicos.....	69
Figura 4.22 - MEV da superfície das amostras de AISM após polarização em $3,5\% \text{ NaCl}$. (a) CT, (b) R550, (c) R600, (d) R650, (e) R700 e (f) RD.....	73

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Ampére
A_{c1}	Temperatura de Transformação Inicial de Martensita em Austenita
A_{c3}	Temperatura de Transformação Final de Martensita em Austenita
A/cm²	Ampére por Centímetro Quadrado
AIM	Aços Inoxidáveis Martensíticos
AIMS	Aço Inoxidáveis Supermartensíticos
ASTM	American Standard for Testing of Materials
CALPHAD	Cálculo de Diagrama de Fases (do inglês: <i>Calculation of Phase Diagram</i>)
DL-EPR	Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo (do inglês: <i>Dual Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation</i>)
DOS	Grau de Sensitização / Grau de Empobrecimento em Cr (do inglês: <i>Degree of Sensitization</i>)
DRX	Difração de Raios-X
E_{corr}	Potencial de Corrosão
E_{ocp}	Potencial de Circuito Aberto = Potencial de Corrosão
E_{pite}	Potencial de Pite
E_{pp}	Potencial Primário de Passivação
HV	Dureza Vickers
i_{crit}	Densidade de Corrente Crítica
i_{pass}	Densidade de Corrente De Passivação
KSCN	Tiocianato de Potássio
M₂₃C₆	Carboneto de M (CFC)
MC	Carboneto de M
M(C,N)	Carbonitreto de M
M_F	Temperatura Final de Transformação Martensítica
M_S	Temperatura Inicial de Transformação Martensítica
M_S-M_F	Intervalo de Transformação Martensítica

mV_{Ag/AgCl}	Milivolts <i>versus</i> Potencial de Eletrodo de Ag/AgCl
TC_{MPY}	Taxa de Corrosão em Milipolegada por Ano
TTPS	Tratamentos Térmicos Pós-Soldagem
V	Volt
α	Ferrita alfa (CCC)
α'	Martensita
γ	Austenita (CFC)
δ	Ferrita delta (CCC)
χ	Fase Chi
\emptyset	Diâmetro

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos (AIM) apresentam teores de cromo (Cr) acima de 12% em peso e quantidade suficiente de carbono (C) para que ocorra a transformação martensítica durante o resfriamento (transformação de fase resultante de um resfriamento brusco que impede a decomposição da austenita por mecanismos difusivos). Importantes para a indústria de petróleo e gás, estas ligas apresentam boas propriedades mecânicas e moderada resistência à corrosão. No entanto, a baixa soldabilidade e a necessidade de tratamentos térmicos pré e pós soldagem (TTPS) são fatores limitantes a estes materiais, que encarecem seu custo de fabricação e dificultam sua aplicação em ambientes altamente corrosivos [1,2].

Em meados de 1990, visando melhorar a soldabilidade dos AIM e reduzir o custo dos produtos para indústria de petróleo e gás, uma nova classe de materiais foi proposta a partir de um aço martensítico contendo 13% de Cr. Nesta nova classe, a diminuição dos teores de C e aumento dos teores de níquel (Ni) e molibdênio (Mo) foram realizados para manter o campo austenítico durante a solubilização, evitar a formação de carbonetos e limitar a dureza em zonas termicamente afetadas durante o processo de soldagem [2,3]. Estes novos materiais foram denominados de aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) e classificados de acordo com os teores de elementos de liga, sendo amplamente aplicados na construção de linhas de extração de petróleo e gás devido suas boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão [3,4].

Para garantir as propriedades necessárias à aplicação em linhas de óleo e gás, os aços inoxidáveis supermartensíticos são submetidos a tratamentos de revenimento após a têmpera que geram na estrutura do material a formação de fase austenítica, denominada austenita reversa, garantindo o incremento da resistência ao impacto e à corrosão sob tensão. No entanto, em relação a corrosão por pites e corrosão intergranular, o efeito do teor de austenita ainda apresenta efeitos divergentes na literatura.

Sabe-se que a nucleação de austenita na estrutura dos AISM leva a partição química de elementos como Cr e Mo que são responsáveis pela

passividade dos aços inoxidáveis e, portanto, promove um decréscimo na resistência à corrosão por pites e intergranular. Por outro lado, trabalhos recentes têm mostrado que a formação de fase austenítica promove uma recuperação nas zonas empobrecidas em Cr adjacentes à carbonetos, aumentando a resistência à corrosão [5].

Adicionalmente, a adição de elementos estabilizadores como Ti e Nb, levam a um aumento na resistência mecânica e resistência à corrosão destes materiais [6], porém as adições de Ti, apesar de evitar a precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, são reportadas por formar regiões com segregação de Cr e núcleos catódicos em relação a matriz destes materiais [7].

Estas discrepâncias mostram que atualmente há a dificuldade de mensurar as contribuições independentes da partição de elementos químicos, precipitação de carbonetos e do teor de austenita reversa, em função dos tratamentos térmicos (TTs), na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas destes materiais.

Desta forma, o presente trabalho buscou analisar a influência destes fatores na resistência à corrosão dos AISM, em função dos tratamentos de revenimento, contribuindo para o desenvolvimento e entendimento destes materiais, uma vez que estes apresentam grande impacto sobre os custos e segurança dos poços de extração de petróleo e gás.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Analisar a influência de diferentes temperaturas de revenimento na resistência à corrosão do aço inoxidável supermartensítico 13%Cr (UNS S41426).

1.1.2 Objetivos Específicos

De maneira específica, pretende-se:

- I. Avaliar a influência das diferentes temperaturas de tratamento térmico na estabilização de fases e dureza da liga;
- II. Determinar o grau de empobrecimento em cromo da liga para diferentes temperaturas de tratamento térmico.
- III. Determinar o potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente (i_{corr}), taxa de corrosão (TC) e características do filme passivo em meio de ácido sulfúrico diluído para os diferentes tratamentos de revenimento;
- IV. Analisar o comportamento do material estudado frente à corrosão por pites em água do mar sintética;
- V. Correlacionar as alterações microestruturais em razão da temperatura de revenimento com o comportamento de corrosão generalizada, intergranular e localizada do material.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentado uma breve revisão da literatura e de conceitos fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Inicialmente, serão detalhados os aços inoxidáveis martensíticos e sua evolução metalúrgica para o desenvolvimento das ligas supermartensíticas. Em seguida, será apresentado uma revisão da influência dos elementos de liga, fases e tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas e, principalmente, na resistência à corrosão destes novos materiais.

2.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos

Os AIM são uma classe de aços inoxidáveis que apresentam transformação da austenita para martensita durante processos térmicos que envolvam um resfriamento suficientemente rápido, de forma que a decomposição da fase austenítica resulte de processos não difusionais, caracterizados pelo movimento coordenado de átomos [8,9].

Caracteristicamente, os aços martensíticos apresentam teores de Cr entre 12 e 17%, 0 e 4% de Ni e C entre 0,1 e 1%. Ainda, adições de Mo, vanádio (V), cobre (Cu), nitrogênio (N) e outros, são utilizados para garantir maior tenacidade, ductilidade, usinabilidade e resistência à corrosão [10].

As ligas martensíticas são normalmente utilizadas em situações onde há necessidade de boas propriedades mecânicas (*i.e.*, resistência à tração, dureza, resistência à fadiga, resistência à abrasão etc.) combinadas à uma moderada resistência à corrosão. Pás para turbinas, válvulas, facas industriais, rolamentos e componentes para indústria de petróleo e gás são algumas das principais aplicações dos AIM nas últimas décadas [8,10,11].

Por conta do baixo teor de Cr e de outros elementos de liga, os aços martensíticos apresentam um bom custo-benefício frente a outras ligas inoxidáveis. Entretanto, processos de soldagem ou temperaturas de trabalho entre 400 e 600 °C são fatores limitantes a esses materiais, pois provocam a degradação das propriedades mecânicas e resistência à corrosão em razão da precipitação de carbonetos [8,11].

Nestes materiais, a precipitação de carbonetos ocorre por causa da metaestabilidade da martensita que, submetida a suficiente energia térmica, se decompõe em produtos de maior estabilidade como a ferrita e carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ [1,12].

Como forma de contornar estes problemas e otimizar o custo-benefício desta família de aços para indústria de petróleo e gás, uma série de modificações foram realizadas durante a década de 90. Estas modificações, que tinham por objetivo melhorar a soldabilidade e resistência à corrosão de tubos para extração de petróleo, resultaram na classe hoje conhecida como aços inoxidáveis supermartensíticos ou Super 13Cr [13].

2.2 Aços Inoxidáveis Supermartensíticos

Os aços inoxidáveis supermartensíticos foram desenvolvidos para preencher a lacuna existente entre os aços inoxidáveis duplex e os aços carbono convencionais na indústria de petróleo e gás [2]. Pioneira no desenvolvimento destas ligas, a Equinor (Statoil) iniciou um projeto de modificação de ligas martensíticas devido a demanda de tubos soldáveis para os poços de Asgard e Gulfaks na Noruega [14].

Para melhorar a soldabilidade dos aços martensíticos e eliminar a necessidade de tratamentos térmicos pós-soldagem, os teores de C da liga em desenvolvimento foram reduzidos e limitados a 0,015% em peso. Também foram modificados os teores de Ni de forma a contrabalancear o efeito da redução de C, sendo aumentados para garantir completa austenitização do material. Ao mesmo tempo, adições de Mo foram utilizadas para melhorar a resistência à corrosão localizada e a resistência à fragilização por sulfetos [14,15].

Microestruturalmente, os AISM são compostos por martensita e teores de austenita retida e/ou reversa, podendo conter pequenos teores de ferrita- δ e carbonetos (MC , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, ...), resultantes de tratamentos térmicos e adições de elementos de liga. Em termos de classificação, estes materiais são subdivididos em três grupos distintos, baixa liga (*lean grade*), média liga

(“*mean grade*”) e alta liga (“*high grade*”), idealizados de forma a obter propriedades mecânicas análogas com diferentes graus de resistência à corrosão. Como exemplo, os aços supermartensíticos de baixa liga são designados para ambientes que contenham até 100000 ppm de cloretos e até 10 bar de CO₂ dissolvido (*sweet environment*), enquanto isso, os grupos de média e alta liga são indicados para ambientes mais agressivos, com a presença de 100000 ppm de cloretos, 20 a 30 bar de CO₂ e de 0,005 a 0,05 bar de H₂S (*sour environment*) [15,16].

A Tabela 2.1 apresenta, segundo Dufrane [15], a composição nominal dos principais elementos de liga para os diferentes grupos de AISM. Apesar de não apresentados na Tabela 2.1, a literatura recente mostra que elementos como Ti e Nb são componentes necessários aos AISM, utilizados para melhora nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão [17,18].

Tabela 2.1 - Composição nominal dos AISM (% em peso) [15].

Elementos de Liga	Grupos		
	Baixa Liga (11Cr 2Ni)	Média Liga (12Cr 4,5Ni 1,5Mo)	Alta Liga (12Cr 6Ni 2,5Mo)
Cr	10,5 – 11,5	11,0 - 13,0	11,0 - 13,0
Ni	1,5 - 2,5	4,5 - 5,0	6,0 - 7,0
Mo	0,1	1,0 - 2,0	2,0 - 3,0
Mn	2,0	2,0	2,0
Si	0,4	0,4	0,4
Cu	0,2 - 0,6	0,2 - 0,6	0,2 - 0,6
C	0,015	0,015	0,015
N	0,012	0,012	0,012
P	0,030	0,030	0,030
S	0,002	0,002	0,002

2.2.1 Metalurgia e Desenvolvimento

Conforme descrito anteriormente, os aços inoxidáveis supermartensíticos surgiram através da redução de C e aumento dos teores de Ni e Mo nos aços inoxidáveis martensíticos.

A redução de C em torno de 0,01% em peso, promoveu um decréscimo na dureza e minimizou a precipitação de carbonetos durante tratamentos térmicos e processos de soldagem, evitando a sensitização do material. Contudo, o C é um elemento intersticial fortemente austenizante e sua redução altera significativamente o equilíbrio de fases em sistemas do tipo Fe-Cr [8,17].

O diagrama da Figura 2.1 apresenta o efeito do teor de C sobre o campo austenítico no sistema citado. Com a redução de C de 0,05% (Figura 2.1b) para 0,01% (Figura 2.1a), o campo austenítico é limitado para teores próximos a 11% de Cr, ao mesmo tempo em que o campo $\delta + \gamma$ é restringido à teores de 11 a 14% de Cr, favorecendo a estabilização de ferrita- δ [19].

A ferrita- δ é conhecida por apresentar efeitos deletérios para as propriedades mecânicas e resistência à corrosão quando presente na estrutura dos aços inoxidáveis, sendo normalmente evitada através de tratamentos térmicos ou adição de elementos gamagênicos (estabilizadores de γ) [20,21].

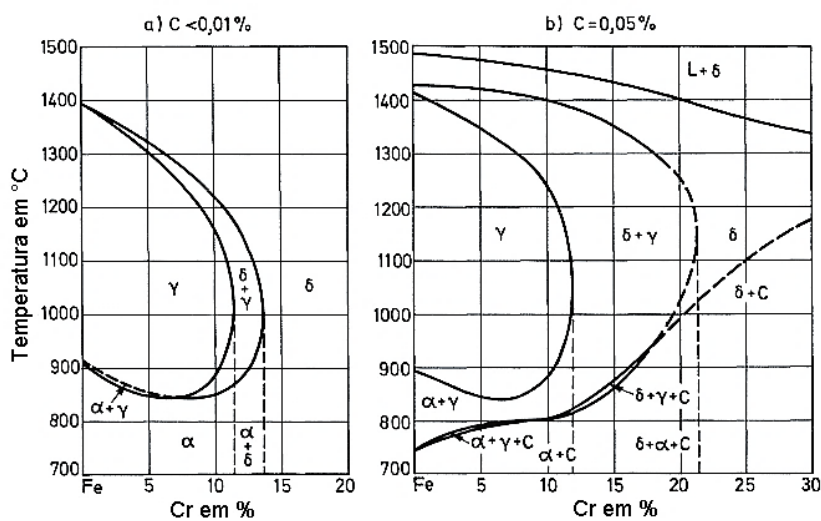


Figura 2.1 - Efeito do C no sistema Fe-Cr. (a) C < 0,01%p e (b) 0,05%p.

Adaptado de [19].

Como os aços inoxidáveis de estrutura martensítica necessitam que a fase austenítica seja completamente estável às temperaturas de solubilização (950 °C a 1050 °C), os teores de C são comumente maiores que para outros aços inoxidáveis. Além disso, a presença de outros elementos gamagênicos, e.g. Ni, N e Mn, promove a estabilização da austenita e possibilita a existência de aços martensíticos contendo de 12 a 17% em Cr [11,17].

Dentre os elementos de liga existentes, o Ni é o principal elemento de natureza substitucional capaz de estabilizar a fase austenítica e, ao contrário de elementos intersticiais como o C, sua adição tende a não aumentar drasticamente a dureza da fase martensítica após o processo de têmpera [22]. De acordo com a Figura 2.2, o aumento do teor de Ni em ligas Fe-Cr permite que o campo austenítico sofra uma expansão para maiores teores de Cr e para menores temperaturas de A_{C1} (transformação de γ para α), evitando sobretudo a formação de ferrita- δ .

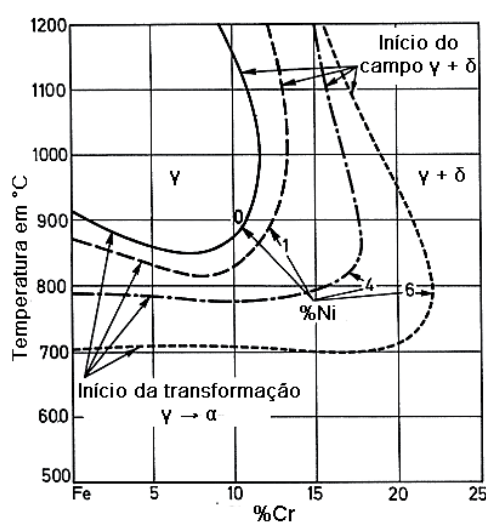


Figura 2.2 - Efeito do teor de Ni sobre o campo austenítico de ligas Fe-Cr.

Adaptado de [19].

Durante a solidificação dos AISM, a ferrita- δ é a primeira fase a se formar a partir do líquido, em uma faixa de temperaturas entre 1500 e 1250 °C. Dependendo da relação Cr:Ni da liga, a nucleação de ferrita- δ pode acontecer em faixas muito mais estreitas, como a faixa de 1450 a 1400 °C para o caso de ligas com relação 2:1 [21,22].

De acordo com o diagrama de equilíbrio (Figura 2.3), durante o resfriamento, a ferrita- δ solidifica a partir do líquido e se transforma em fase γ , sendo subsequentemente transformada em ferrita- α . Entretanto, resfriamentos comuns à engenharia são normalmente realizados fora do equilíbrio e, neste caso, a ferrita- δ solidifica com maiores concentrações de elementos ferritizantes no interior dos seus grãos, em um processo conhecido como *coring*. Com o avanço do resfriamento, a nucleação de austenita é iniciada nos contornos de grão da ferrita- δ , em razão da baixa concentração de elementos ferritizantes, e seu crescimento é controlado pelo processo de difusão de elementos como Cr e Ni [21,22].

Contudo, em função da taxa de resfriamento elevada, o processo de difusão durante a solidificação é limitado, fazendo com que o crescimento da fase γ seja impedido com o tempo. Assim, ao se resfriar totalmente o material à temperatura ambiente, a austenita presente sofre o processo de transformação martensítica, enquanto que os núcleos de ferrita- δ permanecem retidos na estrutura dos AISM [21,22].

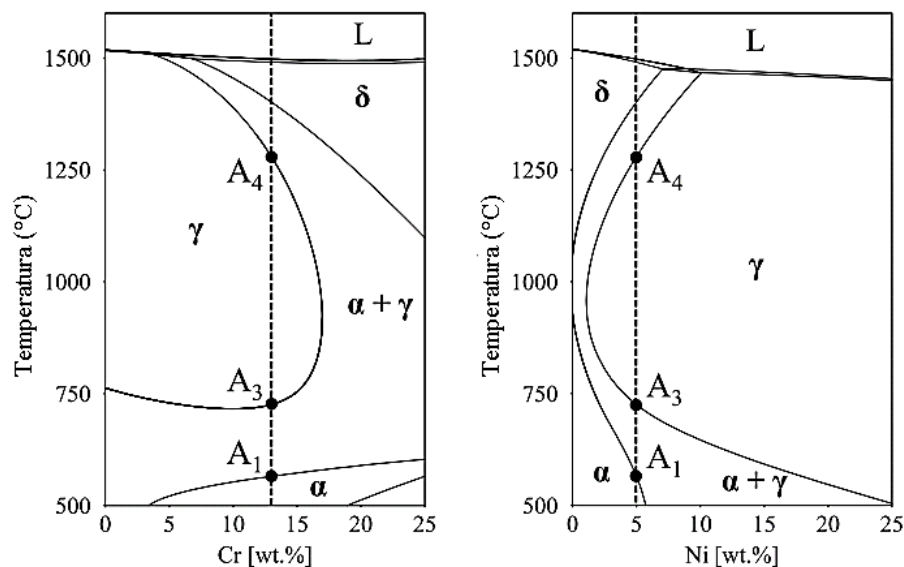


Figura 2.3 - Diagrama pseudo-binário para um sistema Fe-13Cr-5Ni obtido por Thermo-Calc. (a) Fe-5Ni-xCr com 13% de Cr delimitado pela linha tracejada e (b) Fe-13Cr-xNi com 5% de Ni delimitado pela linha tracejada [22].

A presença de ferrita- δ na estrutura dos AISM é responsável pela redução da resistência mecânica e tenacidade, além de aumentar localmente o tamanho de grão e a temperatura de transição dúctil-frágil [20–23]. Conseqüentemente, a adição de Ni é fundamental para balancear o efeito da redução de C e principalmente impedir a formação de ferrita- δ na estrutura do material [1].

Apesar de estabilizar o campo austenítico em altas temperaturas, a adição de Ni influi diretamente no campo de transformação martensítica (M_S - M_F), que se desloca para menores temperaturas com o aumento do teor deste elemento. Em aços supermartensíticos com teores excessivos de Ni, por exemplo, a temperatura de transformação martensítica final (M_F) está localizada próxima ou abaixo da temperatura ambiente, gerando retenção de parte da fase austenítica após o resfriamento [2].

Além do Cr, outro elemento de extrema importância quando se trata da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é o Mo. Como mostrado pela Figura 2.4, a adição de Mo em ligas martensíticas de baixo C resulta na redução da taxa de corrosão localizada em ambientes contendo CO_2 e altas temperaturas, além de ser responsável por diminuir a susceptibilidade à fragilização por sulfetos [24].

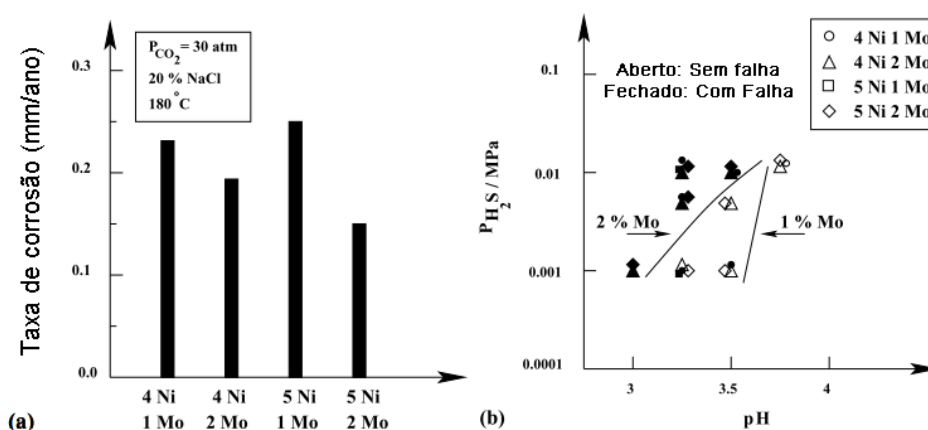


Figura 2.4 - Efeito do Mo na corrosão de um aço martensítico 13Cr-0,025C-0,45Mn (% em peso). (a) Resistência à corrosão em ambiente contendo CO_2 a 180 °C e (b) resistência à fragilização por sulfetos (NACE TM0177-90 Método A) [24].

No entanto, o Mo é conhecido por ser um elemento fortemente ferritizante (estabilizador de ferrita) e capaz de promover um decréscimo na temperatura de início da transformação martensítica (M_s). Desta forma, a adição deste elemento às ligas supermartensíticas, promove uma melhora na resistência à corrosão, porém, diminui o intervalo de transformação martensítica, contribuindo para retenção de austenita após o resfriamento [2].

Dufrane [15], buscando estabelecer uma relação entre propriedades e processos metalúrgicos, encontrou intervalos de M_s - M_F para os diferentes grupos de AISM através de ensaios de dilatométrica. Os valores, apresentados pela Tabela 2.2, mostram que com o aumento do teor de elementos de liga, as temperaturas de transformação martensítica diminuem até valores muito próximos à temperatura ambiente, como é o caso dos AISM de alta liga.

Tabela 2.2 - Intervalos M_s - M_F para as diferentes classes de AISM [15].

Temperatura	Grupo		
	Baixa Liga (11Cr 2Ni)	Média Liga (12Cr 4,5Ni 1,5Mo)	Alta Liga (12Cr 6Ni 2,5Mo)
M_s (°C)	360	250	150
M_F (°C)	220	120	30

Como forma de prever a temperatura M_s , Gooch [25] desenvolveu uma equação com base nos elementos de liga dos aços inoxidáveis supermartensíticos (equação 1.1), onde pode ser notado o efeito dos teores de Ni e Mo nestes materiais.

$$M_s = 540 - 497*(\%C) - 6,3*(\%Mn) - 36,3*(\%Ni) - 10,8*(\%Cr) - 46,6*(\%Mo) \quad (1.1)$$

Por fim, Kondo et al. [2] sumarizaram os efeitos de Cr, Ni e Mo para estabilização da fase martensítica em um AISM após a austenitização em 1050 °C. O diagrama, apresentado na Figura 2.5, mostra a região onde é possível obter total transformação martensítica, sem a presença de ferrita- δ ou austenita

retida, com a garantia de boas propriedades mecânicas e adequada resistência à corrosão.

A ferrita- δ , como mencionado, é uma fase deletéria e conseqüentemente indesejável nos AISM, por sua vez, a presença de austenita retida (γ_1) tem sido reportada como um fator decisivo na manutenção das propriedades mecânicas e resistência à corrosão destes materiais [1,16].

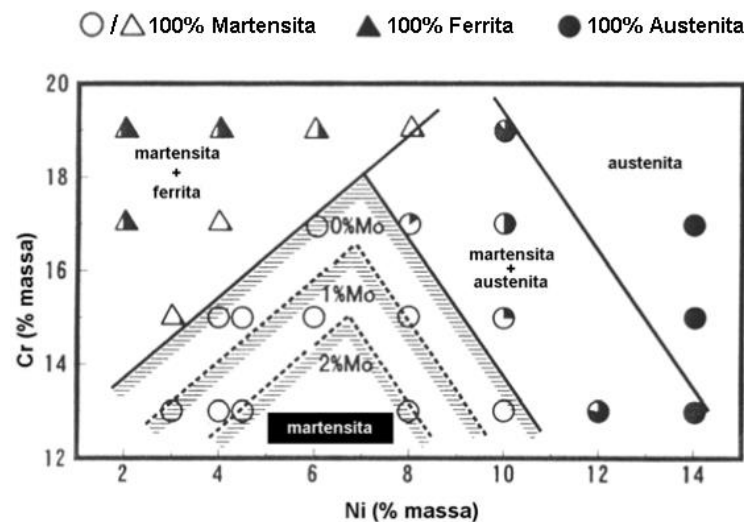


Figura 2.5 - Influência de elementos de liga na estabilização de fases nos aços supermartensíticos. Adaptado de [2].

2.2.2 Tratamentos Térmicos e Propriedades Mecânicas

Os AISM normalmente não apresentam uma boa relação entre resistência mecânica e tenacidade em um estado pós conformação. Em consequência disso, tratamentos de têmpera e revenimento são utilizados para promover refino de grão e amaciamento, conferindo maior conformabilidade e aplicabilidade às ligas [15].

Os tratamentos de solubilização, aos quais os AISM são submetidos, são realizados através do aquecimento e manutenção do material dentro do campo austenítico (950 °C a 1050 °C), seguido de um rápido resfriamento para promover a total transformação martensítica. Em razão da alta susceptibilidade dos AISM em formar trincas e fraturas tardias, o processo de têmpera é

realizado ao ar e o endurecimento é garantido pelos teores de Cr presentes na liga [2].

Apesar da ferrita- δ ser suprimida após o processo de solubilização e têmpera, os AISM não apresentam valores aceitáveis de tenacidade e dureza para aplicações em Produtos Tubulares para Campo de Petróleo (PTCPs). Em um estado como temperado, a dureza destes materiais situa-se em valores próximos à 310 HV, no entanto, a norma NACE MR0175 especifica um nível de 250 HV para aplicações em ambientes altamente corrosivos ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$), como forma de evitar a fragilização por sulfetos [14,26,27].

Com o intuito de diminuir a dureza excessiva e garantir um aumento de tenacidade, os AISM são submetidos a tratamentos de revenimento simples ou duplos próximos a linha A_{C1} (580 ~ 650 °C) [16].

O digrama da Figura 2.6 apresenta a estabilidade das fases com a variação da temperatura de revenimento para um AISM de alta liga sem teores de austenita retida (γ_1). Ao realizar o tratamento de revenimento acima da linha A_{C1} há, além do alívio de tensões da estrutura martensítica, o surgimento de uma fase austenítica metaestável conhecida como austenita reversa (γ_2). Esta austenita metaestável nucleia finamente dispersa entre as ripas martensíticas, normalmente em regiões adjacentes à carbonetos, e permanece retida em temperatura ambiente devido a concentração local de elementos gamagênicos [28].

Quando as temperaturas de tratamento atingem temperaturas muito além de A_{C1} , a difusão facilitada dos elementos estabilizadores de γ faz com que a nucleação da fase ocorra tanto nos contornos quanto no interior dos grãos martensíticos, aumentando consideravelmente a fração de austenita na estrutura do material. Com o crescimento excessivo desta fase, a distribuição destes elementos gamagênicos aumenta e a austenita formada nestas temperaturas (γ_3) sofre o processo de transformação martensítica durante o resfriamento, gerando frações de martensita não revenida na microestrutura dos AISM [1].

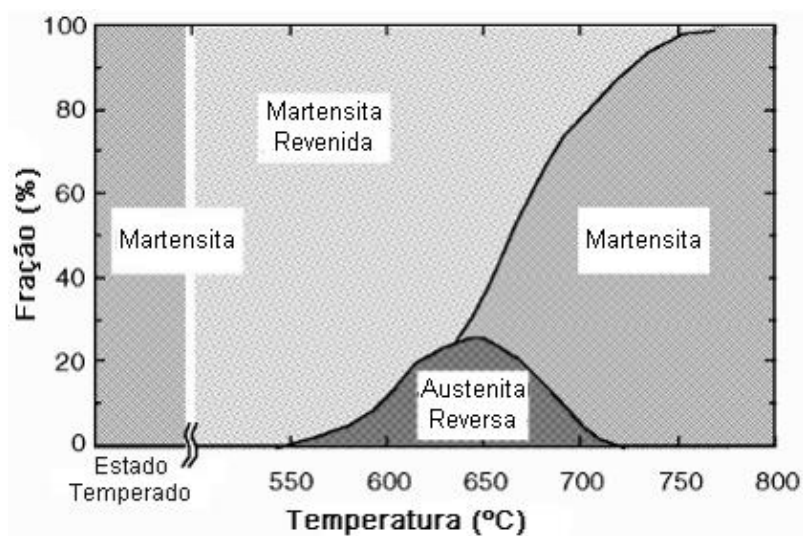


Figura 2.6 - Transformação de fase de acordo com a temperatura de revenimento nos AISM. Adaptado de [28].

Além da formação de austenita reversa, os AISM podem apresentar a formação de precipitados do tipo $M_{23}C_6$, durante o processo de revenimento entre 500 e 900°C, mesmo com os baixos teores de C [29]. Desta forma a adição de elementos como Ti e Nb, têm sido sugerida como forma de estabilizar estes materiais e promover a formação de carbonetos do tipo MC, que diferentemente dos carbonetos $M_{23}C_6$ normalmente ricos em Cr, não possuem um impacto tão negativo na resistência à corrosão. Adicionalmente, a formação de carbonetos do tipo MC, nos AISM limitam o tamanho de grão austenítico formado e têm sido reportados como benéficos para aumento da energia de impacto.

As transformações de fases durante o revenimento são controladas por diversos fatores como temperatura, tempo de manutenção e taxa de resfriamento, além de apresentarem um importante efeito nas propriedades mecânicas dos aços supermartensíticos [29,30].

Zou et al. [31], estudando a relação entre as propriedades mecânicas e os tratamentos de revenimento para uma liga com 13% Cr, 4% Ni, 1% Mo e 0,022% C, mostraram que a quantidade de austenita retida na microestrutura do material aumenta proporcionalmente com a temperatura de revenimento. Além disso, as propriedades mecânicas podem ser relacionadas com a

variação da quantidade de austenita e carbonetos presentes, como mostra a Figura 2.7.

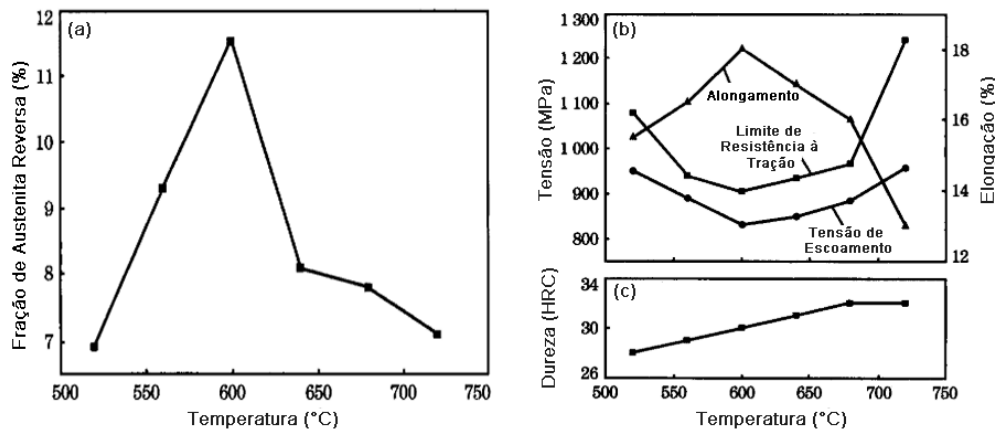


Figura 2.7 - Efeito da temperatura de revenimento sobre os AISM. Influência sobre (a) fração de austenita retida; (b) resistência à tração e alongamento; (c) dureza [31].

Em síntese, 4 efeitos foram encontrados pelos autores durante o tratamento de revenimento. Entre 520 e 560 °C a formação de austenita reversa e alívio de tensões levaram à redução na resistência à tração e aumento do alongamento do material. Em segundo lugar, o revenimento de 560 a 600 °C promoveu um aumento da fase austenítica e perda mais branda de resistência mecânica, em virtude da precipitação de carbonetos. A partir de 600 °C, a austenita reversa tornou-se instável e os efeitos subsequentes foram de aumento da resistência à tração e diminuição do alongamento por conta da transformação martensítica. Adicionalmente, a dureza apresentou um aumento contínuo de 28 a 32 HRC, tornando-se constante a partir de 680 °C que, segundo os autores, também é explicado pela precipitação de carbonetos em temperaturas mais baixas e pelo efeito sinérgico de precipitação de carbonetos e de transformação martensítica que ocorreram durante e após os revenimentos em temperaturas mais altas. Entretanto, quando o tratamento térmico foi realizado durante temperatura constante de 600 °C e tempos crescentes de revenimento, a dureza apresentou um pequeno decréscimo, enquanto que o alongamento novamente aumentou (Figura 2.8) [31].

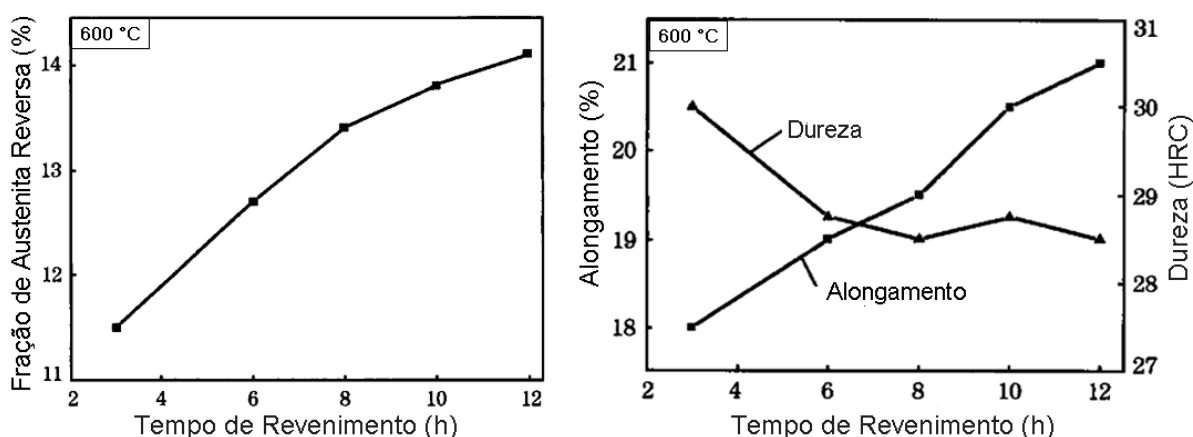


Figura 2.8 - Efeito do tempo de revenimento a 600 °C sobre o teor de austenita retida, dureza e alongamento [31].

De maneira similar, Liu et al. [32], compararam as propriedades mecânicas de duas ligas de AISM com e sem adições de tungstênio (W) e Cu. Os autores perceberam que o teor de austenita reversa foi maior para temperaturas de tratamento próximas à A_{C1} e as variações das propriedades mecânicas foram similares as encontradas por Zou et al. [31], com a redução da resistência à tração e aumento do alongamento proporcionais ao aumento do teor de austenita reversa.

Neste contexto, é possível notar que o efeito causado pela austenita reversa nas propriedades mecânicas dos AISM está bem estabelecido na literatura, todavia o mesmo não ocorre para a resistência à corrosão eletroquímica, em função de diversos fatores que serão abordados a seguir.

2.3 Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração das propriedades de um material quando este interage com o ambiente à que é exposto. Em ligas metálicas, a corrosão é entendida como uma metalurgia extrativa reversa, onde o metal tende a retornar ao seu estado natural de mais baixa energia [33].

De forma majoritária, a corrosão é governada por mecanismos eletroquímicos, onde há a passagem de corrente elétrica por uma distância finita, maior que a distância interatômica, como resultado da formação e

movimentação de íons e/ou elétrons. O meio aquoso é o mais comum dentre as situações existentes para o transporte de íons porém, diversos eletrólitos, líquidos ou sólidos, podem garantir a natureza eletroquímica da corrosão [34].

Em ligas metálicas e metais puros, a corrosão eletroquímica pode ocorrer como um processo de degradação uniforme de toda a superfície, conhecido como corrosão generalizada ou, para materiais que formam filmes passivos protetores, através da quebra localizada do filme passivo gerando corrosão por pites, corrosão intergranular, corrosão por frestas, corrosão sob tensão entre outras [35].

Como forma de investigar e propor soluções para o controle e mitigação da corrosão, diversos ensaios eletroquímicos são utilizados para avaliar a degradação de ligas metálicas. As técnicas como polarização linear em meios oxidantes para determinação da taxa de corrosão e estudo da passividade ou a polarização anódica em meio de cloretos para medida de resistência à formação de pites, são apenas alguns dos exemplos existentes [1].

No meio industrial, o estudo da corrosão é de grande importância em razão do detrimento das propriedades dos materiais e da redução do tempo de vida de equipamentos. Diversas catástrofes têm sido reportadas como resultados de processos corrosivos não controlados, levando à despesas exorbitantes de manutenção, remediação do ambiente e perda de produção [36].

2.4 Corrosão nos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos

Modificados com o intuito de mitigar a corrosão em ambientes de baixa e média agressividade, os AISM apresentam resistência à corrosão de 10 a 20 vezes maior que aços martensíticos convencionais, sendo atualmente, a escolha mais comum para fabricação de produtos aplicados à sistemas de extração de petróleo e gás natural [1,37].

A redução de C durante o desenvolvimento destas ligas ocasionou um aumento no teor de Cr efetivo em solução sólida, aumentando a estabilidade do filme passivo formado e diminuindo a taxa de corrosão em meios de cloretos

e CO_2 (Figura 2.9). Aliado a isto, a adição de Mo promoveu a correção de defeitos no filme passivo do material, resultando em um aumento da resistência à corrosão localizada e da resistência à fragilização por sulfetos em ambientes com baixas concentrações de H_2S e altas temperaturas (Figura 2.10) [2,38,39].

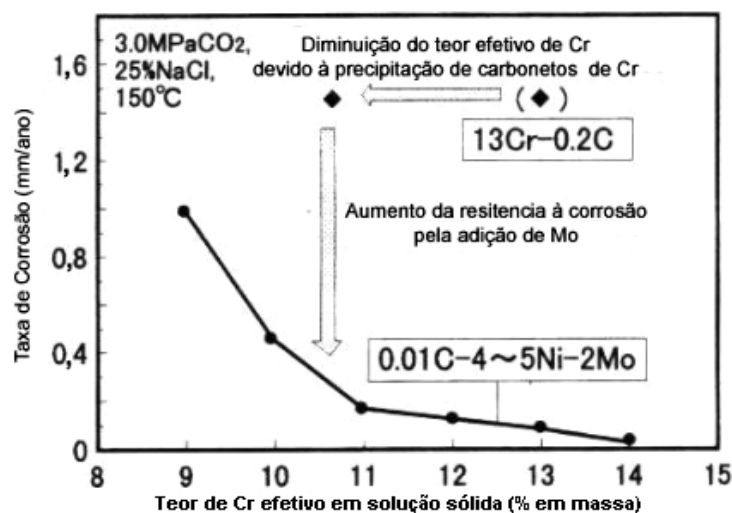


Figura 2.9 - Efeito do teor de Cr na taxa de corrosão em ambientes contendo CO_2 [1].

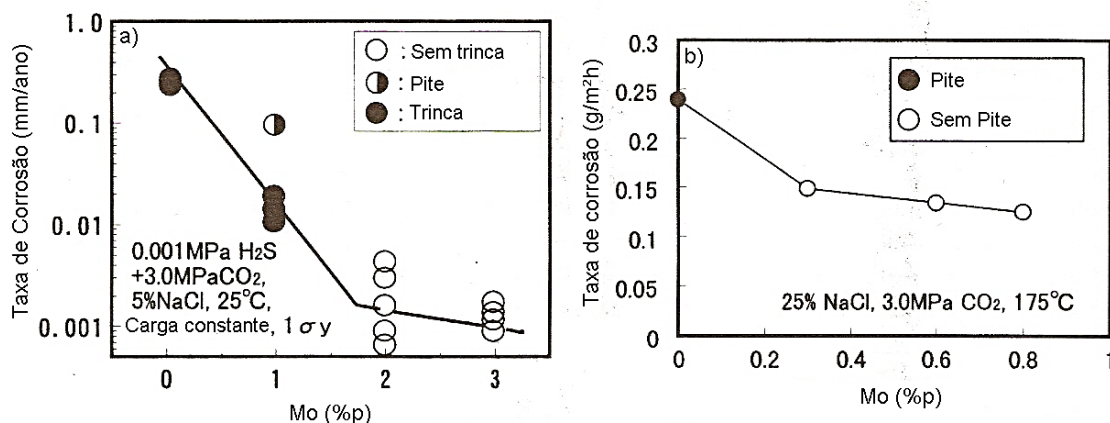


Figura 2.10 - Efeito do teor de Mo na taxa de corrosão, (a) susceptibilidade à corrosão sob tensão e (b) resistência à corrosão localizada. Adaptado de [2].

A literatura mostra que os autores têm buscado entender os mecanismos pelos quais os AISM sofrem corrosão eletroquímica com o aumento do teor de fase γ , uma vez que os tratamentos térmicos, assim como

para as propriedades mecânicas, têm forte influência na resistência à corrosão destes materiais.

A exemplo, Lei et al. [40], avaliaram a resistência à corrosão localizada, em solução aquosa com 3,5% de NaCl em peso, de um aço supermartensítico contendo 0,027% C, 12,87% Cr, 5,32% Ni, 2,20% Mo, 0,18% Si, 0,47% Mn, 0,022% P e 0,004% S, revenido a 560 e 620 °C por 2 horas. A presença de fase γ na estrutura do material foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios-X (DRX), sendo relatada nas amostras revenidas a 620 °C (Figura 2.11a).

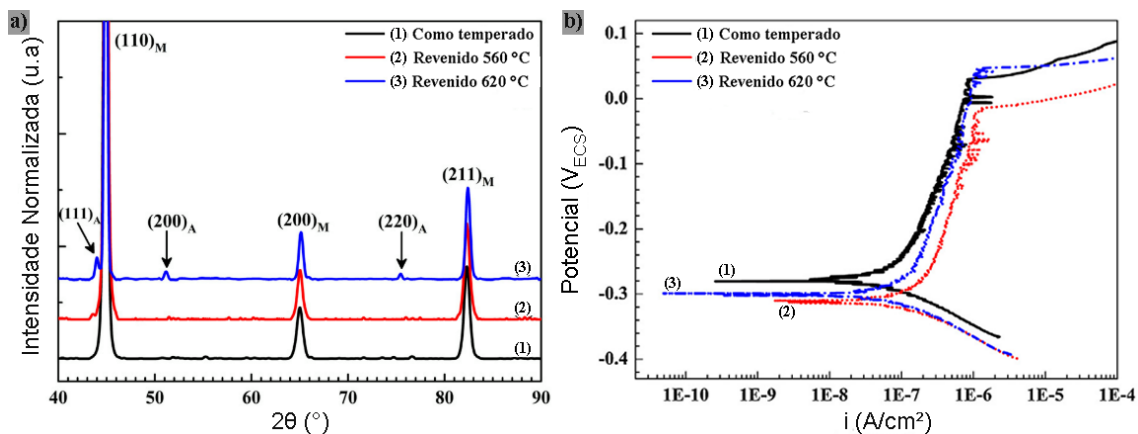


Figura 2.11 - a) DRX onde A = γ e M = α' e b) Polarização em 3,5% de NaCl para amostras como temperada (1), revenidas a 560 (2) e 620 (3) °C. Adaptado de [40].

As medidas eletroquímicas realizadas pelos autores mostraram que as amostras que continham fase γ apresentaram maior potencial de pite (E_{pite}) e menor densidade de corrente passiva (Figura 2.11b). Ainda, as amostras revenidas a 560 °C apresentaram maior quantidade de picos de corrente durante a polarização potencioestática em -100 mV, característicos da constante nucleação e repassivação de pites metaestáveis. Uma análise mais profunda realizada pelos autores mostrou que a quantidade total de pites metaestáveis (N_t), nucleados na superfície das amostras em 7200 segundos, era maior para as amostras revenidas a 560 °C, seguidas pelas amostras revenidas a 620 °C e como temperada, corroborando os resultados anteriores. A Tabela 2.3

sumariza os resultados encontrados por Lei et al. durante os ensaios de corrosão [40].

Tabela 2.3 - Resultados encontrados por Lei et al. para as técnicas de polarização potenciodinâmica e polarização potenciostática. Adaptado de [40].

Amostra	E_{ocp}	E_{pite}	N_t
Como Temperada	-268 mV	31 mV	51 pites/cm ²
560 °C	-310 mV	-17 mV	210 pites/cm ²
620 °C	-299 mV	47 mV	98 pites/cm ²

Como forma de entender o mecanismo pelo qual as amostras revenidas a 620 °C apresentaram maior resistência à corrosão generalizada e localizada, os autores utilizaram a técnica de MET e análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para evidenciar os contornos de grãos martensíticos. Desta forma, os autores concluíram que as zonas austeníticas nuclearam adjacentes à carbonetos e apresentaram maiores teores de Ni, Mo e C, sendo, portanto, responsáveis por balancear a zonas empobrecidas em Cr devido ao consumo de C, e aumentar a estabilidade do filme passivo [40].

Apesar das análises de MET, EDS e DRX, os autores não apresentaram uma caracterização quantitativa do teor de austenita retida na estrutura do material após os tratamentos térmicos. Além do mais, apesar de as técnicas eletroquímicas convergirem para a conclusão apresentada, as regiões preferenciais para nucleação de pites, o comportamento das fases presentes durante o processo de corrosão, e o grau de empobrecimento em Cr das amostras em função dos TTs, não foram avaliados.

Em outros trabalhos, Bilmes et al. [41] e Gervasi et al. [5], em busca de caracterizar a resistência à corrosão por pites de um aço 13CrNiMo0,03C, mostraram que os tratamentos de revenimento duplo causam um aumento na resistência à corrosão destes materiais. Os resultados de DRX mostraram que em um primeiro momento (revenimento a 670 °C por 2 horas) houve a

formação de austenita reversa e martensita temperada na estrutura da liga. Com o subsequente tratamento à 600 °C por 2 horas, a nova martensita transformou-se em martensita revenida e o teor de austenita reversa aumentou para valores próximos a 20%. Além disto, esta austenita formada após o tratamento duplo apresentou melhor distribuição elementar e um enriquecimento em Ni, C e N. Adicionalmente, os autores relatam que as amostras submetidas a um segundo revenimento de 600 °C durante 8 horas, sofreram um aumento no teor de fase γ e refinamento de carbonetos em consequência ao processo difusional, diminuindo as regiões empobrecidas em Cr, e resultando em um deslocamento do E_{pite} e do potencial de repassivação (E_{rp}) para valores mais nobres.

Em contraste aos resultados dos trabalhos anteriores, Calderón-Hernandez et al. [42], mostraram que uma liga de AISI 13,35Cr-5,10Ni-1,08Mo-0,008C-0,1Nb revenida a 525, 550, 575, 600, 625, 650 e 700 °C, apresentou menor E_{pite} com o aumento de fase γ , ou seja, a resistência à formação de pites diminuiu com o aumento do teor de fase austenítica no material. Segundo os autores, a austenita formada continha menor concentração de Cr e Mo que a matriz martensítica, ocasionando regiões de maior susceptibilidade a este tipo de corrosão.

Adicionalmente, através da comparação de técnicas de polarização em NaCl e DL-EPR em H_2SO_4 , os autores apontaram uma estreita relação entre o grau de empobrecimento em Cr e o E_{pite} destes materiais. Onde as amostras que apresentaram maior grau de empobrecimento em Cr tiveram maior susceptibilidade a formação de pites (Figura 2.12) [42].

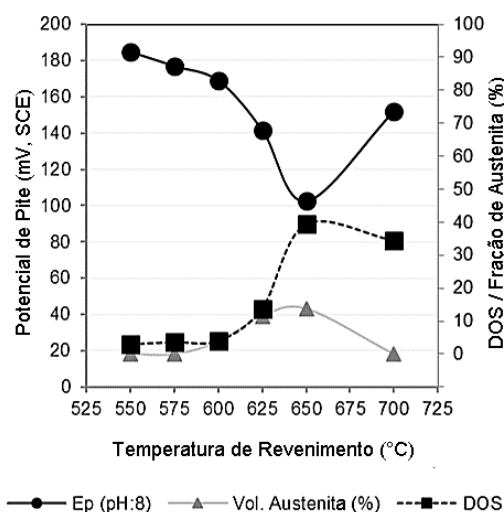


Figura 2.12 - Grau de empobrecimento em Cr (DOS), Ep e fração de austenita conforme a temperatura de revenimento para um AISM 13%Cr-1,08Mo-0,1Nb [42].

A diferença entre os resultados apresentados por Lei et al. [40] e Calderón-Hernandez et al. [42], por exemplo, pode estar associada à ausência de carbonetos de Cr na estrutura da liga 13,35Cr-5,10Ni-1,08Mo-0,008C-0,1Nb, o que contribuiu para um menor empobrecimento de Cr na matriz, fazendo com que a nucleação e crescimento de fase γ seja responsável pela desestabilização do filme passivo devido a partição de Cr e Mo. Esta diferença de pontos de vista na literatura demonstra a necessidade de estudos mais detalhados buscando identificar o efeito da precipitação de austenita reversa no comportamento de corrosão eletroquímica. Além disso, as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica (MO) realizadas por Calderón-Hernandez et al. [42] após a técnica de DL-EPR, mostraram um ataque severo em função do teor de austenita reversa nos contornos de grãos martensíticos, contudo o teor de elementos químicos e o comportamento das fases durante a corrosão eletroquímica não foram analisados de forma a corroborar os resultados encontrados pelo autores.

Silva et al. [43] analisando o grau de empobrecimento em Cr por DL-EPR de um AISM de alta liga, com 0,027% C e estabilizado com 0,28% de Ti, reportaram que para amostras submetidas a duplo revenimento, o aumento no teor de austenita na estrutura do material permitiu um maior empobrecimento

em Cr. Ao mesmo tempo, de acordo com os autores, o teor de Ti não foi suficiente para evitar a formação de carbonetos de Cr, que podem precipitar de maneira nanométrica entre as ripas martensíticas.

Além disso, Silva et al. [43] mostraram que as amostras que foram revenidas em temperaturas de 625, 650 °C ou que sofreram tratamentos duplos de revenimento, apresentaram dois picos de reativação durante os ensaios de DL-EPR. Estes dois picos também foram encontrados por Della Rovere et al. [44], durante a análise do metal de base de uma junta de tubos de aço supermartensítico UNS S41426 soldados por fricção radial, como mostra a Figura 2.13. Segundo os autores, o pico de caráter mais nobre (-100 mV) é correspondente à dissolução da fase austenítica, enquanto que o pico de maior atividade está ligado a dissolução da fase martensítica (-180 mV). Ainda, o fenômeno encontrado é explicado pelos autores como resultado do enriquecimento em Ni da fase austenítica, uma vez que o anel de solda, que continha mesma composição química e fração de austenita que o metal de base, apresentou um único pico durante o ensaio de reativação [44].

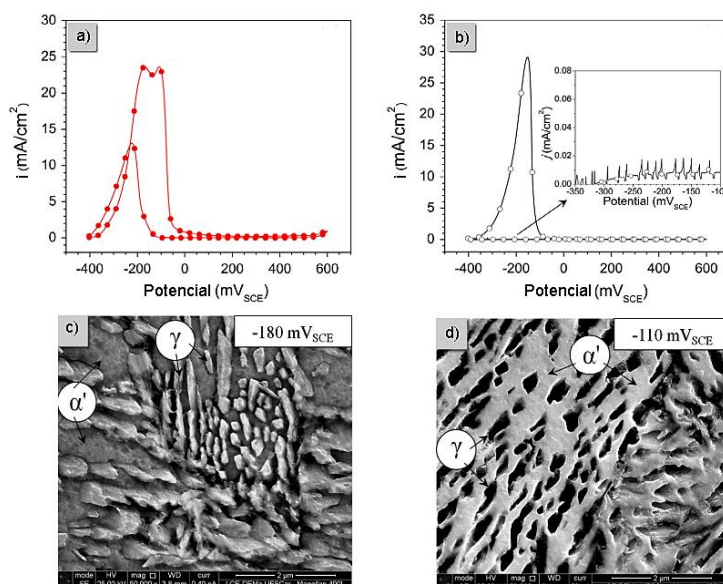


Figura 2.13 - DL-EPR em H₂SO₄. (a) Metal de base, (b) anel de solda, (c) dissolução da fase α' em -180 mV_{SCE} e (d) dissolução da fase γ em -110 mV_{SCE}. Adaptado de [44].

Diversos outros trabalhos têm reportado na literatura que os parâmetros de tratamentos térmicos e as fases presentes influenciam diretamente nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AISM [45–54]. No entanto, a revisão bibliográfica aqui apresentada mostra que apesar disso, não há dentro da comunidade científica um consenso sobre a influência dos tratamentos térmicos sobre a resistência à corrosão eletroquímica destes materiais, em consequência da influência combinada do teor de austenita reversa, da partição de elementos químicos e da precipitação de carbonetos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os materiais e procedimentos que foram utilizados para a realização desse trabalho. O fluxograma da Figura 3.1 resume as etapas principais dessa dissertação.

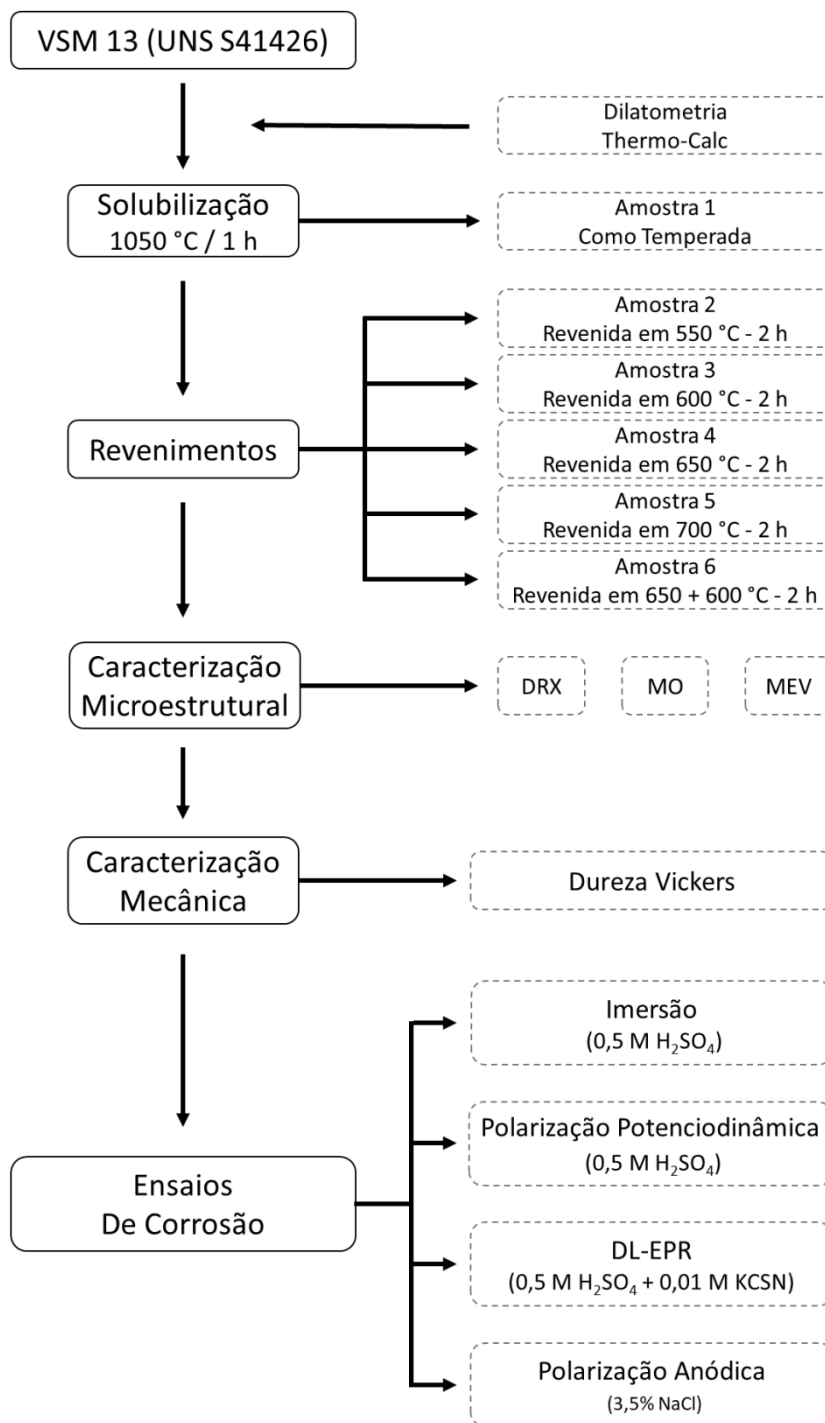


Figura 3.1 - Etapas do projeto de pesquisa.

3.1 Material

O AISM 13%Cr foi cedido pela Villares Metals (VSM 13) na forma de barras laminadas a quente (Figura 3.2), com dimensões de 16,2 mm de diâmetro e aproximadamente 250 mm de comprimento.



Figura 3.2 - Amostras de VSM 13.

A análise química mostra que a liga possui especificação similar a UNS S41426 [55] e, segundo o fabricante, atende as normas API 5CT Grade L80 e ASTM DS-56E em um estado revenido. A Tabela 3.1 sumariza os valores de composição química e a Tabela 3.2 as principais propriedades mecânicas de acordo com o fabricante.

Tabela 3.1 - Composição química do AISM estudado (% em peso).

Elemento	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	N	Ti
Teor (%)	78,33	12,67	6,06	2,02	0,47	0,28	0,022	0,012	0,13

Tabela 3.2 - Propriedades mecânicas do VSM 13.

Propriedades Mecânicas	
Limite de Escoamento (σ_e)	655 MPa
Limite de Resistência a Tração ($\sigma_{m\acute{a}x}$)	724 MPa
Alongamento	18%
Redução de Área	40%
Dureza	27-32 HRC
Resistência ao Impacto (-60 °C)	40 J

3.2 Ensaios de Dilatometria

Réplicas de 25 mm de comprimento foram cortados da barra de AISI e usinados em cilindros de Ø6 mm. Após foram submetidos à ensaios de dilatometria utilizando-se um dilatômetro Netzsch-Dil 402C disponível no Laboratório de Transformação de Fases do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP).

Os corpos de prova foram submetidos ao aquecimento até 1050 °C, em uma taxa de 5 °C/min, e mantidos nesta temperatura por 30 minutos. Após, deu-se início ao resfriamento até 150 °C com taxa de 10 °C/min. A atmosfera do ensaio foi controlada com gás argônio em uma vazão de 50 mL/min, de forma a mitigar a oxidação superficial das amostras.

As temperaturas de início e fim das transformações de fases foram determinadas pela regra da alavanca, com base na extrapolação das curvas teóricas de cada fase formada, conforme mostra a equação 3.1 [56]:

$$f_{\varphi} = \Delta L_E / \Delta L_T \quad (3.1)$$

Onde:

f_{φ} = fração de fase φ ;

ΔL_E = diferença entre ΔL medido e ΔL da fase austenítica;

ΔL_T = diferença entre ΔL da fase martensítica e ΔL da fase austenítica.

3.3 Simulação Termodinâmica

Simulações termodinâmicas por método CALPHAD [57] foram realizadas utilizando-se o software Thermo-Calc com base de dados TCFE7 [58]. Através desta simulação foram calculados os equilíbrios de fase, frações de fase e suas composições relativas às temperaturas de tratamento térmico escolhidas.

3.4 Tratamentos Térmicos

Corpos de prova com 6 mm de espessura foram retirados da barra laminada e submetidos ao processo de solubilização à 1050 °C por 1h em um forno mufla da EDG, modelo 1800 3P-S, seguido de têmpera ao ar.

Adicionalmente, foram realizados tratamentos de revenimento simples e duplo, variando entre quatro temperaturas distintas, com resfriamento ao ar, como mostra a Tabela 3.3.

As temperaturas foram determinadas com base nos ensaios de dilatométrica e nas simulações termodinâmicas, buscando-se avaliar os efeitos das alterações microestruturais ocorridas, conforme mostra a Tabela 3.4. Adicionalmente, amostras do material como temperado foram utilizadas como padrões para comparação.

Tabela 3.3 - Tratamentos térmicos para as amostras de AISM.

Amostras	Solubilização / Têmpera	Revenimento / Resfriamento
CT	1050 °C (1 hora) / Ao Ar	-
R550	1050 °C (1 hora) / Ao Ar	550 °C (2 horas) / Ao Ar
R600	1050 °C (1 hora) / Ao Ar	600 °C (2 horas) / Ao Ar
R650	1050 °C (1 hora) / Ao Ar	650 °C (2 horas) / Ao Ar
R700	1050 °C (1 hora) / Ao Ar	700 °C (2 horas) / Ao Ar
RD	1050 °C (1 hora) / Ao Ar	650 °C + 600 °C (2 horas) / Ao Ar

Tabela 3.4 - Justificativa das Temperaturas de Revenimento Escolhidas.

Revenimento	Efeito Esperado
550 °C	Precipitação de $M_{23}C_6$
600 °C	Precipitação de $M_{23}C_6 + \gamma$
650 °C	Precipitação ($M_{23}C_6 + \text{Chi}$) + γ
700 °C	γ
650 + 600 °C	Precipitação ($M_{23}C_6 + \text{Chi}$) + Altos teores de γ

3.5 Caracterização Microestrutural

A caracterização das ligas foi composta por análises de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios-X, que são descritos a seguir.

3.5.1 Microscopia

As superfícies das amostras foram preparadas através de lixamento até lixa 1200, seguido de polimento com alumina 1 μm . Posteriormente, foram atacadas seguindo-se a norma ASTM E407, com reagente de Vilella (5 mL HCl + 1 g ácido pícrico + 100 mL etanol 95%) para revelar a microestrutura [59,60]. As imagens foram obtidas utilizando uma câmera Infinity 1 da Lumenera Corporation acoplada ao microscópio óptico Olympus BX41M-LED.

Através do Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL-30 FEG, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutura (LCE) da UFSCar, foram realizadas imagens da microestrutura após os ensaios eletroquímicos. Realizou-se também análise química por EDS (Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva) para identificar a potencial partição de elementos químicos de acordo com os tratamentos térmicos realizados.

3.5.2 Difração de Raios-X

As amostras foram preparadas metalograficamente até polimento final com alumina 1 μm , assim como para os ensaios de microscopia. O difratograma foi obtido através do equipamento Bruker D8 Advance ECO pertencente ao LCE do DEMa-UFSCar, com varredura de 5 a 90°, passo de 0,02° e radiação Cu-K α (1,5418 Å).

A identificação dos picos cristalinos foi realizada através do software Diffrac EVA 4.2.1, sendo posteriormente comparados com a literatura [61]. A fração de austenita reversa foi estimada qualitativamente através da relação

entre os picos (110) da martensita e (111) da austenita, como mostra a equação 3.2.

$$f_V = I_{V(111)} / (I_{V(111)} + I_{\alpha(110)}) \quad (3.2)$$

Onde:

f_V = fração de austenita reversa

$I_{V(111)}$ = intensidade máxima do pico austenítico 111

$I_{\alpha(110)}$ = intensidade máxima do pico martensítico 110

3.6 Ensaios de dureza Vickers

Para correlacionar a dureza com as fases formadas após os tratamentos térmicos, foram realizados testes de microindentação Vickers sobre a superfície polida das amostras com carga de 300 gf, magnificação de 500x e tempo de carregamento de 15 segundos. Os valores médios de dureza e de desvio padrão foram obtidos através de 15 impressões aleatórias, obedecendo-se os requisitos da norma ASTM E92 [62].

3.7 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram utilizados para comparar a resistência à corrosão do AISM em função dos tratamentos térmicos. As células eletroquímicas (Figura 3.3) foram montadas com contra eletrodo de platina (área $\approx 2 \text{ cm}^2$) e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata/solução saturada de cloreto de potássio (Ag/AgCl). Os eletrodos de trabalho foram os corpos de prova de AISM com área delimitada de $0,196 \text{ cm}^2$.

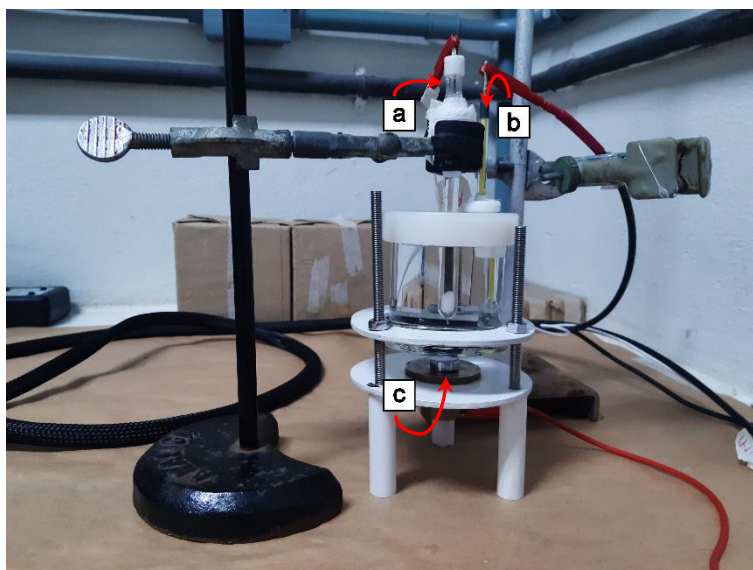


Figura 3.3 - Célula eletroquímica utilizada. (a) Eletrodo de referência, (b) contra eletrodo e (c) eletrodo de trabalho (amostra de AISI).

Para cada eletrodo de trabalho, realizou-se o ensaio eletroquímico no mínimo em triplicata (*i.e.* em três réplicas), buscando-se minimizar os erros e garantir a reprodutibilidade dos resultados. Adicionalmente, o potencial de corrosão para os ensaios foi definido após uma hora em potencial de circuito aberto (E_{ocp}).

3.7.1 Polarização Potenciodinâmica em H_2SO_4

Para avaliação do comportamento de corrosão em meio ácido, foi realizado a varredura de potenciais no sentido anódico em solução de 0,5 M H_2SO_4 , com taxa de 1,0 mV/s. O potencial inicial foi de 300 mV abaixo do potencial de corrosão e o ensaio finalizado em 1600 mV_{Ag/AgCl}. As medidas foram realizadas em um potenciostato da Solartron, modelo 1287. Para aquisição e análise dos dados foram utilizados os softwares Corrware e Corview, respectivamente.

A curva padrão (Figura 3.4) mostra que ao efetuar a varredura no sentido anódico a partir do potencial de corrosão (E_{corr}), ocorre um aumento na densidade de corrente até um valor máximo, chamado de densidade de corrente crítica (i_{crit}), que ocorre no potencial de passivação primário (E_{pp}). A

partir deste ponto, há uma redução no valor da densidade de corrente em razão da formação do filme passivo (i_{pass}). Com o aumento da polarização para valores elevados de potencial, o material atinge o potencial de transpassivação (E_t) e a corrente volta a aumentar devido à dissolução do filme passivo em íons CrO_4^{2-} para a solução [1,2].

Desta forma, será possível determinar a influência da microestrutura resultante dos diferentes tratamentos térmicos no intervalo de passivação e na estabilidade do filme passivo do material estudado [1,2].

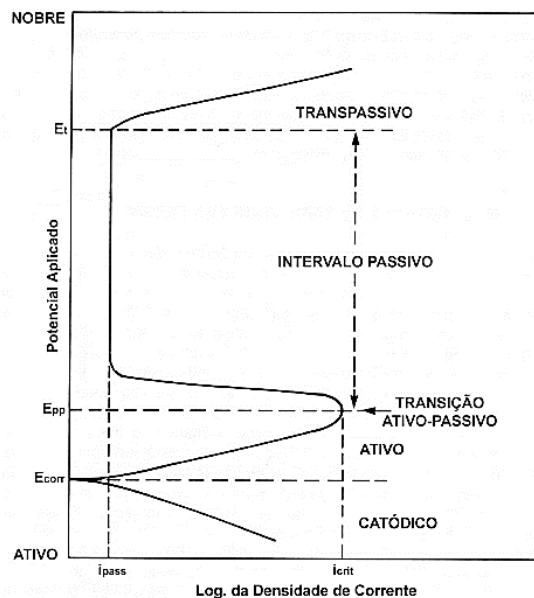


Figura 3.4 - Curva de polarização padrão para um aço inoxidável em solução de H_2SO_4 [2].

3.7.2 Polarização Anódica em 3,5% NaCl

A polarização foi realizada no sentido anódico, em solução de NaCl 3,5% em peso, com taxa de 1,0 mV/s. O equipamento utilizado foi um potenciostato PAR VersaSTAT 3 com auxílio do software VersaStudio para aquisição dos dados. Antes de cada polarização, o potencial de circuito aberto (E_{ocp}) foi mensurado durante 1 hora, conforme recomendado pela norma ASTM G61 [63].

O E_{pite} foi então definido através da intersecção de duas retas extrapoladas a partir da região passiva do material e a partir da região com aumento brusco ou contínuo de corrente, como mostra a Figura 3.5 [34].

O ensaio foi interrompido quando a corrente atingiu valores de 1×10^{-4} A/cm². A superfície das amostras após os ensaios foi analisada por microscopia eletrônica de varredura para caracterizar a morfologia dos pites formados. Por fim, o valor médio do E_{pite} foi tomado através de 6 curvas experimentais.

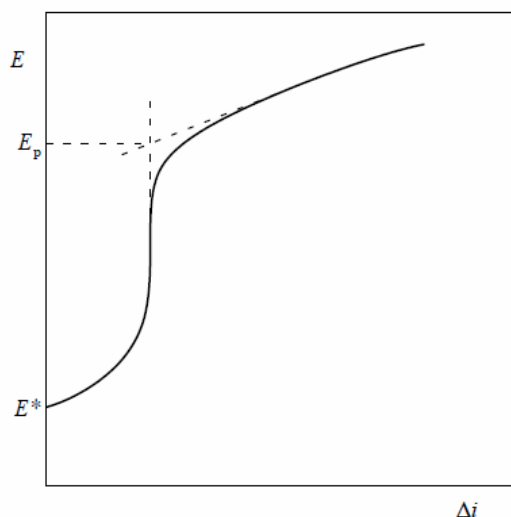


Figura 3.5 - Curva característica de polarização anódica para determinação do potencial de pite ($E_p = E_{\text{pite}}$) [34].

3.7.3 Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo

A reativação potencionética de ciclo duplo (DL-EPR) foi realizada em solução de 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 KCSN [64], com potencial inicial de -300 mV_{OCP}. A varredura foi realizada a uma taxa de 0,167 mV/s no sentido anódico e revertida, em 300 mV_{Ag/AgCl}, para o sentido catódico até que o potencial inicial fosse atingido.

Após o ensaio, a microestrutura resultante de cada amostra foi avaliada por MEV e o grau de empobrecimento em Cr decorrente dos tratamentos

térmicos pôde ser avaliado relacionando-se as áreas sob as curvas de ativação e reativação de acordo com a equação 3.3.

$$\text{Grau de Empobrecimento em Cr} = (Q_R / Q_A) \times 100 \quad (3.3)$$

Segundo Wolynech [34], a densidade de carga Q que passa sobre a superfície do material é dada pela integral da curva no intervalo do pico de ativação e reativação, conforme mostra a Figura 3.6.

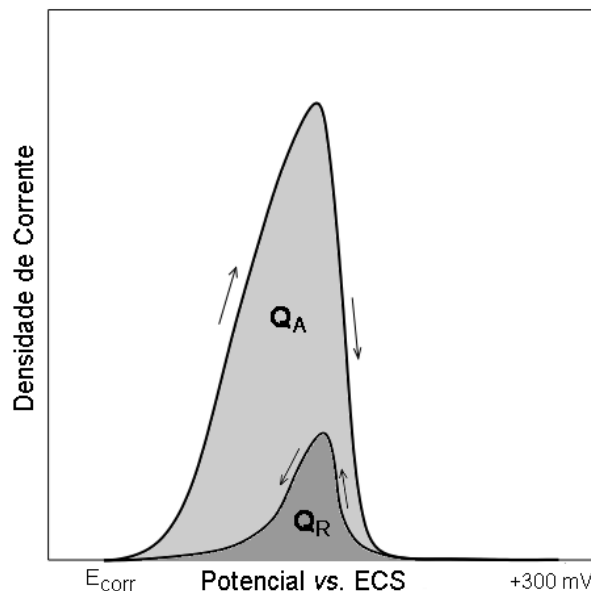


Figura 3.6 - Curva padrão do ensaio de DL-EPR. Adaptado de Wolynech [34].

3.7.4 Ensaio de Corrosão por Imersão

Como forma de avaliar a taxa de corrosão das diferentes amostras, ensaios de imersão em meio ácido foram realizados por 24 dias em acordo com norma ASTM G31 [65]. Após os tratamentos térmicos, triplicatas do AISM foram cortados por eletroerosão em dimensões de 2 x Ø16 mm com um furo interno de Ø2 mm e imersas em 500 mL de solução de 0,5 M H₂SO₄, como mostra a Figura 3.7. O intervalo de aferição de perda de massa foi de 72 horas, sendo que antes da pesagem as amostras foram limpas com uma escova de *nylon* para retirada dos produtos de corrosão aderidos à superfície.

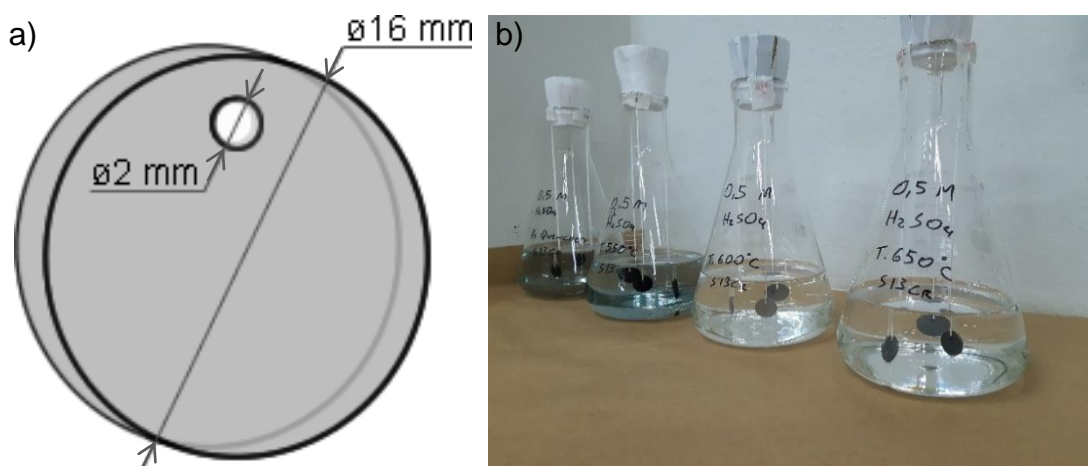


Figura 3.7 - Ensaio de Imersão. (a) Esboço dos corpos de prova e (b) corpos imersos em solução de 0,5 M H_2SO_4 .

Anteriormente à imersão, as superfícies de cada amostra foram lixadas até lixa 1200, lavadas em água e desengorduradas em acetona. As dimensões de cada amostra foram mensuradas por um paquímetro digital para cálculo da área de exposição e a massa medida em uma balança semi-analítica Shimadzu AY220.

Após 12 dias de ensaio a solução de todos os balões de Erlenmeyer foi substituída, de forma a garantir o potencial do meio corrosivo. A taxa de corrosão foi calculada com base na perda de massa de cada amostra, seguindo-se a equação 3.4 dada pela norma ASTM G31 [65]:

$$TC_{MPY} = (3,4 \times 10^6) \times (\Delta m / (A \times t \times \rho)) \quad (3.4)$$

Onde:

TC_{MPY} = taxa de corrosão em milésimo de polegada por ano;

Δm = perda de massa em g;

A = área em cm^2 ;

t = tempo em horas;

ρ = densidade da liga em razão da composição química: $7,861 \text{ g/cm}^3$.

Por fim, considerou-se que a partir de uma perda de massa constante as amostras se encontravam em um estado passivo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta os resultados encontrados durante o desenvolvimento desta pesquisa. Primeiramente será retratado a análise termodinâmica, seguida da avaliação da microestrutura e sua relação com as temperaturas de tratamento térmico. Por fim, será discutido o comportamento de corrosão em meio ácido e meio salino.

4.1 Determinação das Temperaturas de Transformação

A Figura 4.1 mostra o ensaio de dilatometria realizado para o AISM como recebido, sendo possível notar o comportamento do material frente ao aumento de temperatura. Durante o aquecimento, o material sofre uma transformação de fase que promove decréscimo de volume e, por consequência, uma redução da razão $\Delta L/L_0$ em uma faixa de 550 °C à 750 °C. Este decréscimo de volume está relacionado com a mudança na estrutura cristalina do material, proveniente da transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ presente nos AISM.

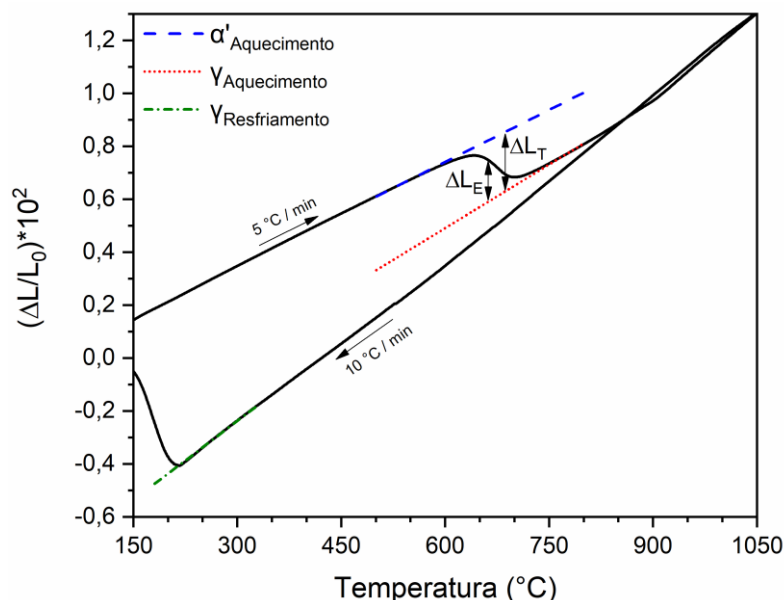


Figura 4.1 - Razão $\Delta L/L_0$ vs temperatura para o AISM como recebido. ΔL_E = variação experimental e ΔL_T = variação teórica da dilatação térmica.

Após a manutenção da temperatura de 1050 °C, uma terceira mudança na curva dilatométrica pode ser observada durante o processo de resfriamento, existindo um aumento da razão $\Delta L/L_0$ que ocorre em razão da transformação martensítica e consequente expansão de volume [66].

As temperaturas A_{C1} , A_{C3} e M_S foram determinadas pelo método da regra da alavanca ($\Delta L_E/\Delta L_T$), para quando as porcentagens de fase formada fossem, respectivamente, de 1% de austenita, 99% de austenita e 1% de martensita, sendo apresentadas pela Tabela 4.1 [56,67]. É possível observar que a formação de fase γ durante os tratamentos térmicos ocorre em um intervalo de 195 °C, com início em 566 °C (A_{C1}) e término em 763 °C (A_{C3}). Acima de A_{C3} , toda a estrutura do material encontra-se na fase austenítica, que permanece estável mesmo durante o resfriamento até que a transformação martensítica ocorra a partir de 214 °C. Vale destacar que através das análises realizadas, a temperatura final de transformação martensítica (M_F) não pôde ser determinada, pois esta ocorre abaixo do limite do equipamento utilizado (150 °C).

Tabela 4.1 - Temperaturas de transformação de fase determinadas pelo ensaio de dilatométrica.

	A_{C1}	A_{C3}	M_S
Ensaio 01	554,6	765,6	214,7
Ensaio 02	577,5	761,5	214,5
Média	566,1	763,6	214,6
Desvio	16,2	2,9	0,1

A análise termodinâmica realizada pelo software Thermo-Calc (Figura 4.2) mostra que para tratamentos realizados no equilíbrio, o material apresenta à temperatura ambiente uma microestrutura composta por fases $\alpha + \gamma$, com precipitados de fase χ , $M_{23}C_6$ e $Ti(C,N)$. Ainda, nota-se que para a composição estudada, um aumento de temperatura acima de 650 °C leva à completa solubilização de precipitados do tipo $M_{23}C_6$ e acima de 800 °C da fase χ , tendo

posteriormente a nucleação de ferrita- δ (CCC) acima de 1200 °C e formação de líquido em 1450 °C.

Verifica-se também que a fase γ apresenta uma fração estável em baixas temperaturas e, portanto, A_{C1} não pôde ser determinada pela simulação termodinâmica. No entanto, a temperatura A_{C3} , caracterizada pela total transformação de α em γ , acontece em 710 °C e a partir desta temperatura o material é composto por fase γ , χ e precipitados do tipo Ti(C,N).

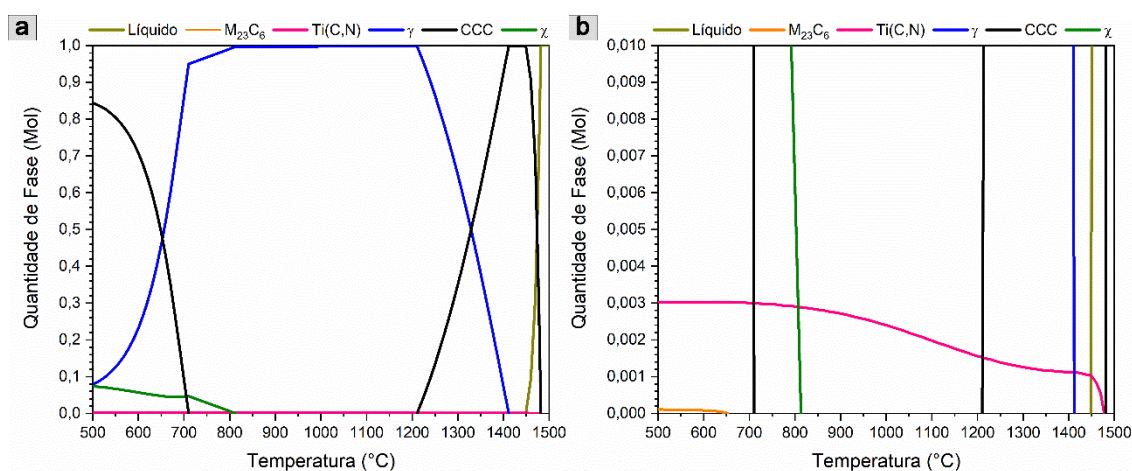


Figura 4.2 - a) Quantidade de fase em função da temperatura para o AISM estudado e b) magnificação em baixas quantidades de fase. Simulação em Thermo-Calc com base de dados TCFE7.

Uma análise mais aprofundada em relação a composição química das fases α e γ foi realizada de acordo com as temperaturas de tratamento térmico, como mostra a Figura 4.3. Conforme a análise, a presença de duas fases termodinamicamente estáveis na estrutura do material, gera uma partição química, principalmente de Cr e Ni, que tende a diminuir com o aumento da temperatura.

Adicionalmente, o teor de Cr nas fases mencionadas aumenta levemente com o aumento de temperatura, o que está diretamente ligado a dissolução de precipitados de fase χ e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Analisando os teores de Ni em ambas as fases, nota-se uma variação inversamente proporcional à fração de austenita no material, que é consideravelmente maior na fase γ do que na fase α , indicando que a austenita apresenta maior

estabilidade química quando formada em baixas temperaturas. É importante ressaltar que nos AISM, a estabilidade da fase γ formada durante os tratamentos de revenimento não está ligada apenas com a composição química, mas também com a morfologia da fase, tamanho de grão e nível de distorção da matriz adjacente [22].

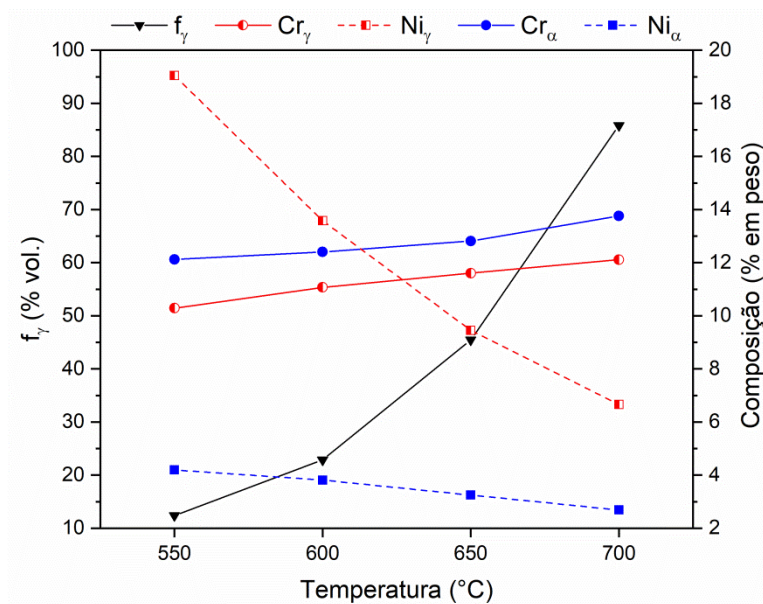


Figura 4.3 - Variação da composição química de Cr e Ni nas fases α e γ previstas pelo Thermo-Calc. f_γ = fração de austenita

A partir da composição determinada pelo Thermo-Calc para a fase γ nas diferentes temperaturas de tratamento, pôde-se calcular a temperatura M_S em acordo com a equação 1.1 dada por Gooch [25].

Percebe-se, pela Figura 4.4, que com o aumento da temperatura e redução do teor de Ni, a temperatura inicial de transformação martensítica progride de temperaturas criogênicas para temperaturas próximas ou acima da temperatura ambiente, ocasionando a instabilidade da fase austenítica presente em temperaturas acima de 650 °C durante o resfriamento. Ainda, pela análise realizada para a condição de solubilização (1050 °C), o valor de M_S calculado é de 75 °C e não se aproxima dos 214 °C encontrado pelos ensaios dilatométricos.

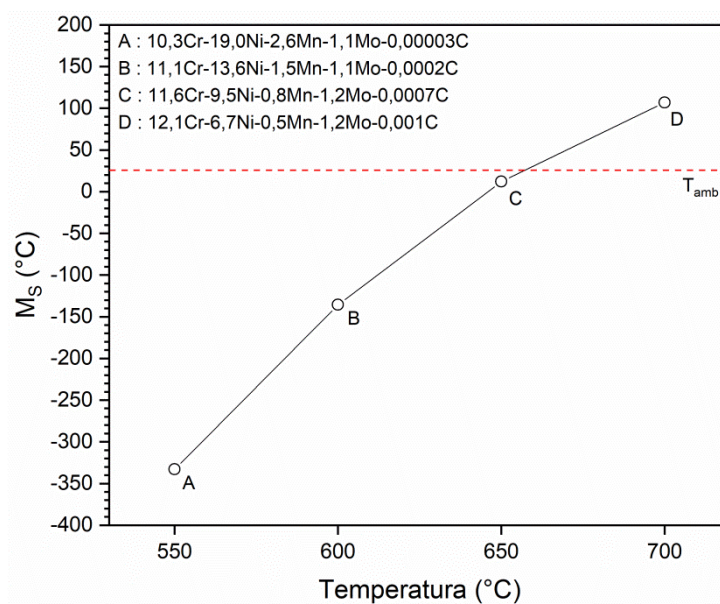


Figura 4.4 - Temperatura M_s em função da composição prevista por Thermo-Calc para a fase γ nas diferentes temperaturas de revenimento.

Por fim, vale ressaltar que as análises termodinâmicas previstas por Thermo-Calc tratam de processos no equilíbrio e, desta forma, as composições e frações de fases previstas podem variar das situações reais. Contudo, esses resultados são interessantes em relação as fases estáveis durante as temperaturas de revenimento e auxiliam no entendimento dos resultados obtidos, uma vez que as fases formadas durante os tratamentos térmicos tendem ao equilíbrio termodinâmico.

4.2 Caracterização Microestrutural

Após os tratamentos térmicos de solubilização e revenimento, as microestruturas dos diferentes corpos de prova foram avaliadas utilizando-se microscopia óptica e ataque com reagente de Vilella, conforme mostra a Figura 4.5. Verifica-se que para todas condições de tratamento, o material é composto por uma matriz martensítica contendo pequenas partículas em formato cuboide (indicadas pelas setas), que podem estar associadas com a presença de $Ti(C,N)$ advindos do processo de solidificação e previstos pela simulação em Thermo-Calc.

Adicionalmente, em função dos tratamentos térmicos acima de A_{C1} , as amostras R600, R650 e RD apresentam uma matriz de martensita revenida, partículas cuboides e possivelmente fase γ , que segundo a literatura se encontra finamente dispersa entre as ripas de martensita e podem ser observadas apenas por MET [1,19]. Em contrapartida, as amostras R700 apresentam martensita revenida, partículas cuboides, fase γ e certo teor de martensita como temperada, que ocorre em razão de parte da austenita presente em alta temperatura sofrer o processo de transformação martensítica durante o resfriamento (Figura 2.6).

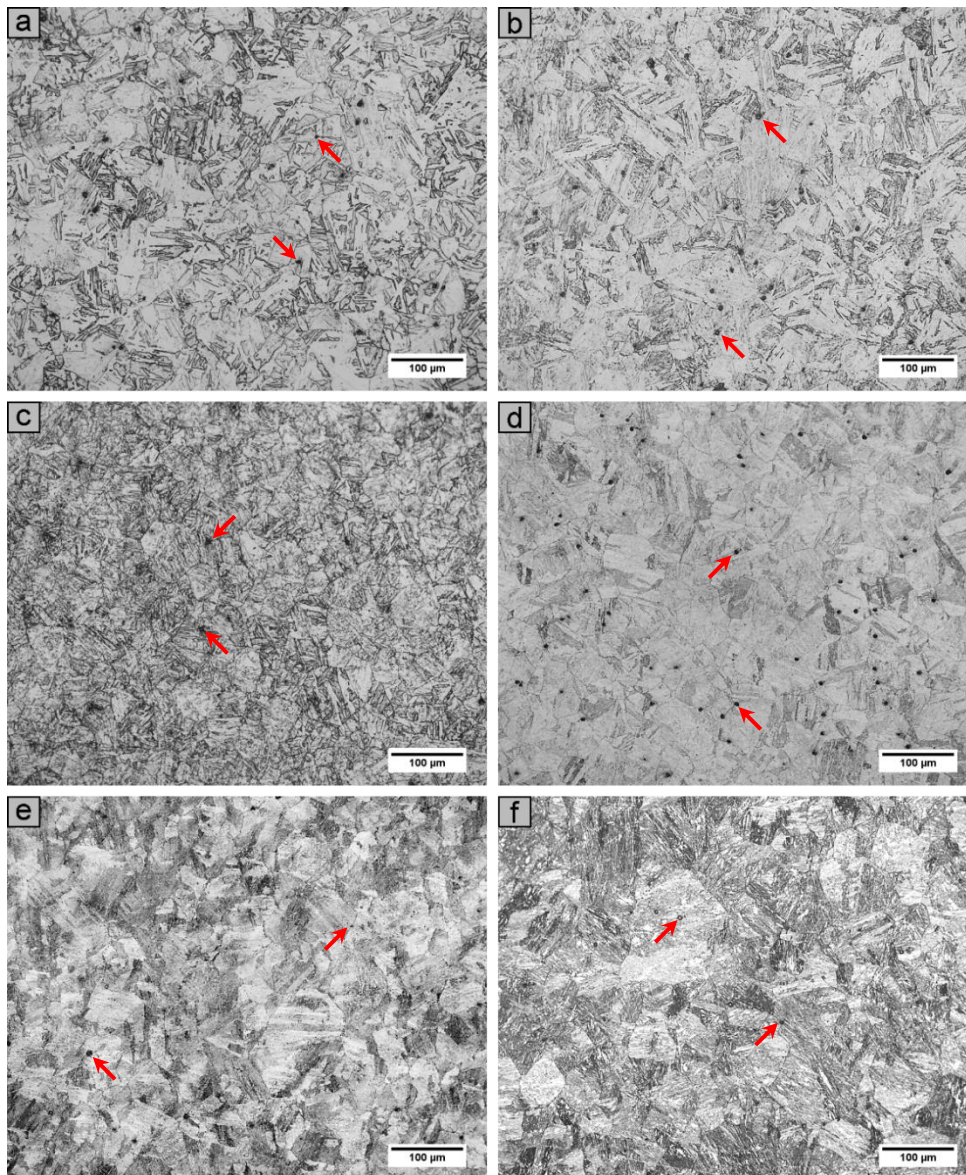


Figura 4.5 - MO das amostras de AISM, após ataque com reagente de Vilella:

(a) CT, (b) R550, (c) R600, (d) R650, (e) R700 e (f) RD.

A Figura 4.6 mostra com maiores detalhes a micrografia da amostra R700, com enfoque para as partículas cuboides presentes na microestrutura. Estas partículas parecem estar distribuídas principalmente, mas não exclusivamente, em contornos de grão do material e são associadas com os precipitados do tipo $Ti(C,N)$ que se formam durante o processo de solidificação dos AISM estabilizados [7].

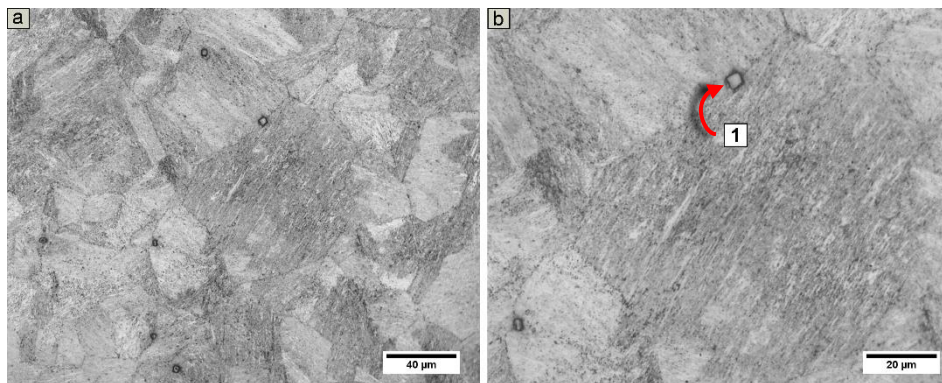


Figura 4.6 - MO da amostra R700 após ataque com reagente de Vilella. (1) Partícula cuboide.

O difratograma de DRX, Figura 4.7, mostra as fases presentes nos diferentes corpos de prova, no qual as amostras CT e R550 apresentam apenas martensita como fase estável, enquanto que as amostras R600, R650, R700 e RD contêm teores de austenita reversa em sua estrutura. Nota-se também que apesar de se observar partículas cuboides nas microestruturas, o difratograma não apresenta picos característicos de outras fases, indicando que estas partículas possuem baixa fração volumétrica quando comparada com as fases α' e γ .

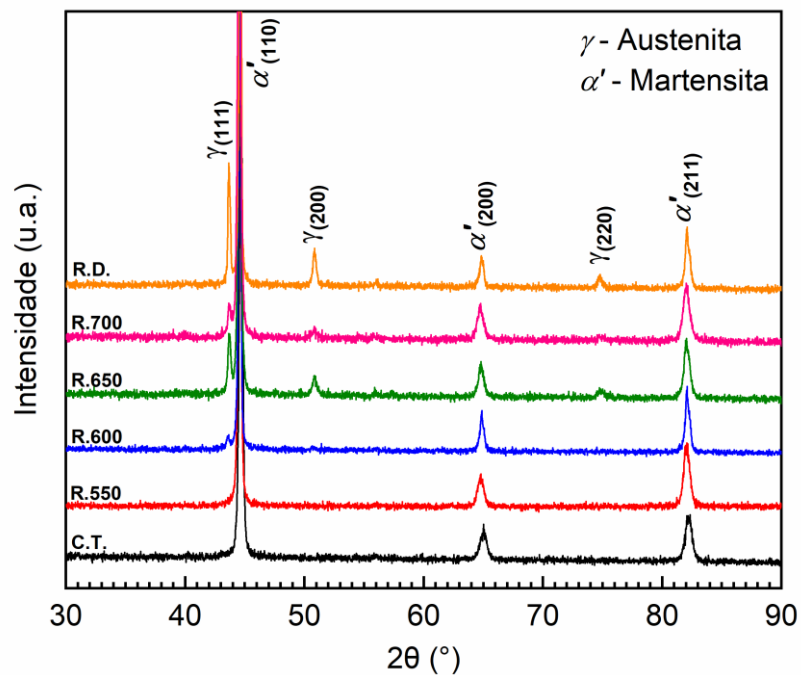


Figura 4.7 - Difratoograma das amostras de AISM tratadas termicamente.

Através da relação entre as intensidades dos picos 110 de α' e 111 de γ , os teores de austenita de cada amostra foram estimados qualitativamente pela equação 3.2 e são apresentados na Tabela 4.2. Pode ser observado que a fração de fase γ aumenta proporcionalmente à temperatura de revenimento. Por outro lado, em temperaturas muito altas como 700 °C, há um decréscimo do teor de austenita que está intimamente ligado com a formação de martensita durante o resfriamento. Isso pode ser suportado pelas análises de Thermo-Calc que mostram que, em uma situação de equilíbrio, as amostras revenidas nesta temperatura apresentam M_s acima da temperatura ambiente. Resultados semelhantes foram encontrados por outros autores em revenimentos próximos a A_{C3} em que, devido aos menores teores de Ni na fase γ , parte dessa fase se torna instável e se transforma em martensita durante o resfriamento, justificando a menor fração volumétrica de austenita encontrada para a amostra R700 [31,42,68,69].

Tabela 4.2 - Fração volumétrica de fase γ de acordo com a análise de DRX.

Amostra	Fração γ (% vol.)
CT	-
R550	-
R600	5
R650	13
R700	9
RD	20

No caso das amostras tratadas termicamente por revenimento duplo, o teor de austenita sofre um leve incremento em razão de o primeiro ciclo de revenimento promover a nucleação e crescimento de fase γ . Em consequência, durante o segundo aquecimento próximo à temperatura A_{C1} , regiões adjacentes a fase γ apresentam teores de Ni levemente acima dos teores encontrados para matriz revenida que, portanto, facilitam o crescimento da fase, uma vez que a temperatura A_{C1} diminui com o aumento do teor deste elemento [43,70].

4.3 Ensaio de dureza Vickers

Como forma de correlacionar os teores de austenita presentes em cada amostra e as modificações sofridas pela estrutura, ensaios de dureza Vickers foram realizados para cada temperatura de revenimento. A Figura 4.8 mostra que a dureza do material como temperado é de 309 ± 6 HV e que as amostras R600, R650, R700 e RD apresentam um decréscimo, respectivamente, de 2, 8, 6 e 13% nos valores de dureza. Em contrapartida, a amostra revenida em 550 °C apresentou um incremento de 9%, atingindo valores de 337 ± 7 HV.

A redução nos valores de dureza está relacionada com o aumento da fase γ conforme o aumento da temperatura de tratamento, além disso, a menor redução observada para o revenimento à 700 °C ocorre devido ao incremento de martensita como temperada após o resfriamento e a consequente distorção da estrutura cristalina gerada, o que leva ao aumento de resistência à

deformação plástica localizada. Este resultado está em acordo com os reportados na literatura para os aços supermartensíticos submetidos à tratamentos de revenimento [29,31].

Liu et al., por exemplo, obtiveram variações semelhantes de dureza em razão dos tratamentos térmicos de revenimento, onde as amostras revenidas abaixo de A_{C1} apresentaram um endurecimento em relação as amostras como temperada, e as amostras que continham teores de fase γ apresentaram um decréscimo nos valores de dureza. Ao mesmo tempo, em revenimentos com temperaturas maiores que $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, os autores mostram que a dureza apresentou um incremento em razão do surgimento de zonas martensíticas não revenidas [32].

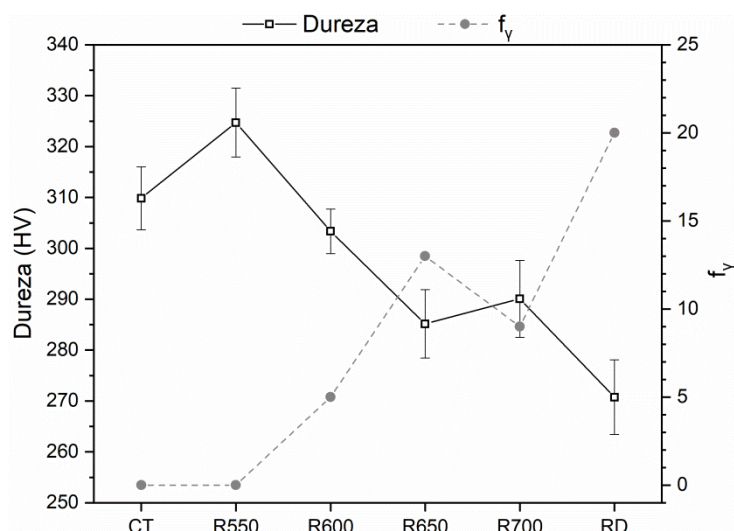


Figura 4.8 - Variação da dureza em relação ao tratamento térmico realizado.

f_{γ} = fração de austenita

No presente estudo, os menores valores de dureza são encontrados para as amostras RD em razão do alto teor de austenita formado durante o tratamento duplo de revenimento, conforme mostra a Figura 4.8.

Por fim, o efeito de endurecimento presenciado em $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser explicado conforme mostra a literatura, em que tratamentos de revenimento em temperaturas entre $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e A_{C1} podem gerar a precipitação de carbonetos em aços martensíticos que causam um efeito secundário de endurecimento. A exemplo, Silva et al. [43] encontraram efeitos semelhantes para um AISM com

0,28% de Ti e A_{C1} de 607 °C, em que além do aumento de dureza, as amostras revenidas entre 400 e 550 °C apresentaram uma redução na energia de impacto a temperatura ambiente e, em ensaios realizados a -46 °C, as superfícies de fratura apresentaram aspecto frágil e presença de microtrincas.

Os AISM apresentam uma baixa tendência à precipitação de carbonetos em razão dos baixos teores de C. Contudo, conforme há o aquecimento em temperaturas acima de 500 °C após completa solubilização e têmpera do material, os processos de difusão permitem que o C dissolvido na matriz migre para regiões de contornos, ocasionando a formação de carbonetos nanométricos entre as ripas martensíticas e contornos de fase [44]. Desta forma, os valores de dureza encontrados para a amostra R550 podem estar associados à presença de carbonetos nanométricos do tipo $Cr_{23}C_6$, que apesar de não serem observados durante a análise de microscopia óptica, são previstos em pequenas frações pelas análises termodinâmicas em tratamentos realizados nestas temperaturas.

4.4 Polarização Potenciodinâmica em Meio Ácido 0,5 M H_2SO_4

A Figura 4.9a apresenta as curvas de polarização em meio de ácido sulfúrico 0,5 M para comparação do comportamento do material de acordo com os diferentes tratamentos térmicos realizados.

Observa-se que o material apresenta uma curva com regiões de transição ativo-passivo, com trechos catódicos similares para todos os tratamentos realizados e potencial de corrosão (E_{corr}) variando entre -355 $mV_{Ag/AgCl}$ e -300 $mV_{Ag/AgCl}$. No entanto, o comportamento anódico das amostras apresenta diferenças evidentes em relação a densidade de corrente crítica (i_{crit}) e ao potencial primário de passivação (E_{pp}), conforme mostra a Figura 4.9b.

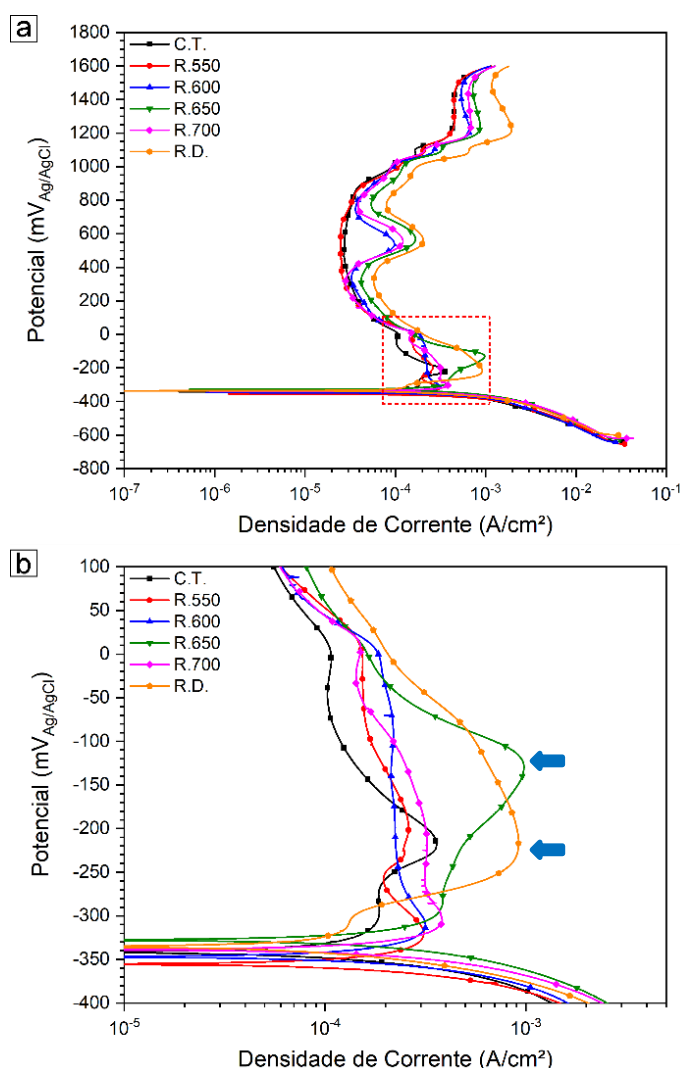


Figura 4.9 - Curvas de polarização para os diferentes tratamentos térmicos.

(a) Aspecto geral e (b) destaque da transição ativo-passivo.

É possível perceber que a densidade de corrente passiva está na ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e que as amostras R600, R650, R700 e RD apresentam um incremento no valor de corrente em potenciais próximos a $400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Este aumento de corrente pode estar relacionado com a fase austenítica presente nestas amostras, uma vez que apenas as amostras contendo fase γ apresentam esta característica.

Uma análise minuciosa na região de transição ativo-passivo mostra que o material apresenta mais de um pico máximo de corrente, que segundo a literatura pode ser explicado por um dos seguintes efeitos: (i) enriquecimento em níquel da superfície, (ii) oxidação de hidrogênio adsorvido, (iii) surgimento

de zonas empobrecidas em cromo e (iv) efeitos relacionados a microestrutura e composição [71].

Especificamente para o presente trabalho, o enriquecimento em Ni e o surgimento de zonas empobrecidas em Cr chamam atenção em razão da presença de fase austenítica no material. Observa-se pela Figura 4.9b que as amostras R650 e RD apresentam picos secundários de ativação (setas azuis) de maior densidade de corrente quando comparados com as outras amostras. Ainda, por apresentarem maior quantidade de fase γ , os resultados indicam que o enriquecimento em níquel da superfície durante o processo corrosivo seja responsável pelo aparecimento do pico de caráter mais nobre. Entretanto, a literatura mostra que apesar do aumento do teor de níquel ser responsável pelo aumento na resistência à corrosão em meio ácido [11], o aparecimento de um segundo pico de ativação em função do enriquecimento de Ni da superfície ocorre apenas em aços inoxidáveis imersos por longos períodos de tempo na solução de estudo [72].

Desta forma, os múltiplos picos de ativação das amostras de AISM estudadas parecem estar ligados ao surgimento de zonas empobrecidas em Cr que deslocam o pico de passivação para potenciais mais nobres, uma vez que o aumento nos teores de Cr de aços inoxidáveis fazem com que o E_{pp} , em meio ácido, seja deslocado na direção catódica/mais ativa [73].

Rockel [74], estudando a formação deste segundo pico anódico durante a polarização em meio ácido de aços inoxidáveis tratados termicamente, mostra que a presença de um segundo pico ocorre em função das zonas empobrecidas em Cr. E, segundo o autor, a quantidade de carga trocada entre a superfície das amostras e o meio corrosivo (altura do pico) está intimamente ligada com a extensão destas zonas. Adicionalmente, o autor conclui que a curva de polarização contendo dois picos anódicos pode ser entendida como a soma de duas curvas de polarização distintas, sendo uma referente às zonas empobrecidas em Cr e outra referente à matriz do material.

Para as amostras R550, a possível formação de pequenas frações de carbonetos (vide dureza e análise por ThermoCalc) promove um empobrecimento em Cr nas regiões adjacentes à estas partículas, que faz com

que a passivação destas regiões ocorra de maneira tardia em relação ao restante da matriz do material, justificando o aparecimento de um segundo pico anódico.

Com o tratamento de revenimento em 600 °C, o AISM estudado apresenta pequenos teores de fase austenítica e, segundo a Figura 4.9b, uma leve diminuição no segundo pico de ativação. Estudos relacionados à formação de austenita reversa nos AISMs [22,75] mostram que a formação da fase γ ocorre primariamente em regiões adjacentes às partículas de carbonetos devido a partição de elementos químicos como Cr e Ni. Além disso, a formação da fase γ dificulta o crescimento destes carbonetos, sendo responsável por suavizar o empobrecimento em Cr em regiões adjacentes as partículas precipitadas. Assim, a redução do segundo pico de ativação da amostra R600 pode estar intimamente ligada com a nucleação de austenita reversa na estrutura do material.

Contudo, o efeito do teor de austenita reversa deve ser visto com cuidado. Nas amostras R650 e RD, com altos teores de austenita reversa, o segundo pico de ativação sofre um incremento proporcional a fração de fase γ , indicando que o aumento desta fase favorece a separação dos picos de ativação. Com base na simulação termodinâmica realizada (Figura 4.3), fica evidente que a fase austenítica formada apresenta diferente composição da matriz martensítica, especialmente uma redução nos valores de Cr. Desta forma, o segundo pico de ativação observado nas curvas de polarização do AISM estudado, pode estar associado com a extensão das zonas austeníticas de menores teores de Cr que a matriz, apresentando, portanto, uma passivação tardia e um deslocamento do E_{pp} para potenciais mais nobres.

Em adição, as amostras R700 apresentam uma redução do pico secundário, mostrando que apesar das disparidades químicas nos teores de Cr, o processo difusivo nestas temperaturas é capaz de homogeneizar o material e recuperar os teores de Cr da fase austenítica para valores próximos ao da matriz martensítica.

A Tabela 4.3 sumariza os valores encontrados para o E_{corr} , i_{crit} , E_{pp} e i_{pass} de cada amostra. Ressalta-se que devido ao aumento de corrente sofrido pelas

amostras que contém fase γ próximo a 400 mV_{Ag/AgCl}, a i_{pass} foi determinada como a densidade de corrente em 300 mV_{Ag/AgCl}. Ainda, o E_{corr} foi tomado como o E_{OCP} em 3600 segundos e o i_{crit} como a maior densidade de corrente de ativação.

Tabela 4.3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização potenciodinâmica em 0,5 M H₂SO₄.

Amostra	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	E_{pp} (mV _{Ag/AgCl})	i_{crit} (μ A/cm ²)	i_{pass} (μ A/cm ²)
CT	-345 ± 1	-217 ± 3	414 ± 140	33 ± 1
R550	-356 ± 4	-318 ± 2	299 ± 61	31 ± 10
R600	-343 ± 2	-311 ± 2	318 ± 9	38 ± 4
R650	-324 ± 2	-131 ± 2	1061 ± 220	54 ± 14
R700	-321 ± 3	-305 ± 2	391 ± 55	34 ± 7
RD	-300 ± 2	-220 ± 4	933 ± 13	60 ± 3

Pode ser observado que conforme há o aumento da temperatura de revenimento, o E_{corr} das amostras sofre um pequeno enobrecimento, inferindo que as amostras revenidas em maiores temperaturas apresentam um incremento da resistência à corrosão. Além disso, nota-se que para o E_{pp} a variação não segue o mesmo comportamento, porém o teor de austenita reversa estável na estrutura do material leva à um retardamento do início da passivação, tendo as amostras R650 e RD maiores valores de E_{pp} e também de i_{crit} .

Por fim, conforme há o incremento das frações de fase γ no material, a curva de polarização se desloca para maiores valores de corrente e, com a redução do teor desta fase em R700, há uma leve recuperação da densidade de corrente para valores próximos aos encontrados para as amostras CT e R550. Adicionalmente, o aumento no i_{pass} é de até 20 μ A/cm² para as amostras contendo fase γ , o que indica que a presença desta fase na estrutura do material promove a maior troca de corrente entre material e solução em meio

ácido, degradando a resistência do filme passivo formado sobre a superfície do material.

4.5 Ensaios de Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo

A Figura 4.10 apresenta as curvas de DL-EPR realizadas em meio de 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN e os respectivos resultados do grau de empobrecimento em Cr.

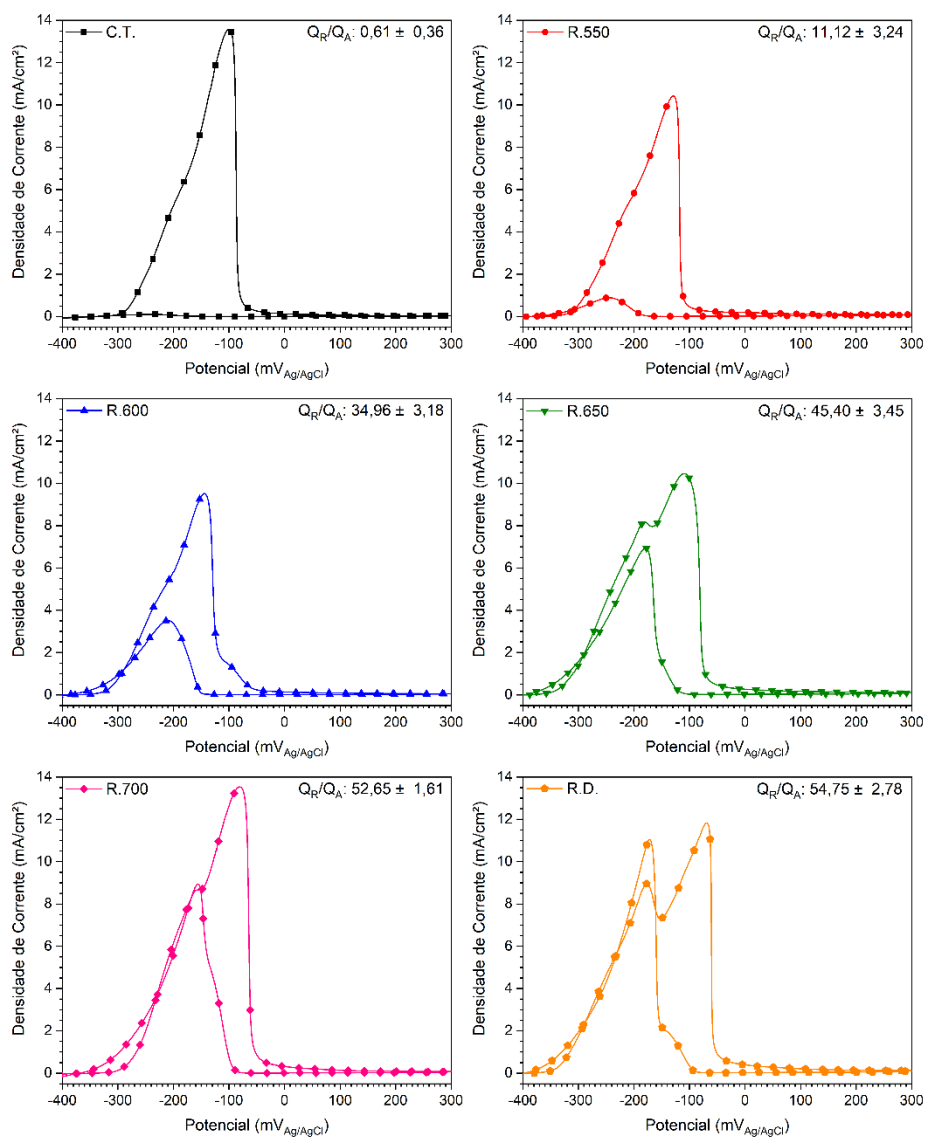


Figura 4.10 - Curvas de DL-EPR para os diferentes tratamentos térmicos.

Pela Figura 4.10 é possível visualizar que os tratamentos térmicos de revenimento provocam alteração na formação do filme passivo do AISM, gerando filmes passivos de maior instabilidade, pois apresentam regiões empobrecidas que sofrem ruptura durante a varredura de reativação e permitem a dissolução do metal. Ainda, observa-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico provoca um incremento significativo do pico de reativação e conseqüentemente do grau de empobrecimento em Cr (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 - Densidade de carga e grau de empobrecimento em Cr para as amostras de AISM em meio de 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN.

Amostra	Q _A [J/(s.cm ²)]	Q _R [J/(s.cm ²)]	(Q _R /Q _A)x100
CT	1,35x10 ⁻³ ± 7,00x10 ⁻⁵	8,38x10 ⁻⁶ ± 5,06x10 ⁻⁶	0,61 ± 0,36
R550	1,04x10 ⁻³ ± 3,21x10 ⁻⁵	1,15x10 ⁻⁴ ± 3,07x10 ⁻⁵	11,12 ± 3,24
R600	1,04x10 ⁻³ ± 2,52x10 ⁻⁵	3,65x10 ⁻⁴ ± 4,21x10 ⁻⁵	34,96 ± 3,18
R650	1,56x10 ⁻³ ± 6,03x10 ⁻⁵	7,06x10 ⁻⁴ ± 3,73x10 ⁻⁵	45,40 ± 3,45
R700	1,68x10 ⁻³ ± 1,62x10 ⁻⁴	8,88x10 ⁻⁴ ± 1,11x10 ⁻⁴	52,65 ± 1,61
RD	1,71x10 ⁻³ ± 1,72x10 ⁻⁴	9,40x10 ⁻⁴ ± 1,29x10 ⁻⁴	54,75 ± 2,78

A Figura 4.11 mostra o aspecto superficial da microestrutura após os ensaios de DL-EPR para as amostras CT e R550. Observa-se que a amostra CT apresenta um leve ataque nos blocos de martensita, além de regiões preferencialmente atacadas no interior dos grãos. Na amostra R550 este ataque é mais proeminente e ocorre de forma generalizada sobre toda superfície. Ainda, percebe-se que os contornos de grãos da austenita prévia são regiões preferencialmente atacadas na amostra R550, o que pode estar associado a formação de carbonetos de Cr nanométricos na estrutura do material que empobrecem a matriz adjacente em Cr e permitem a quebra do filme passivo nestas regiões.

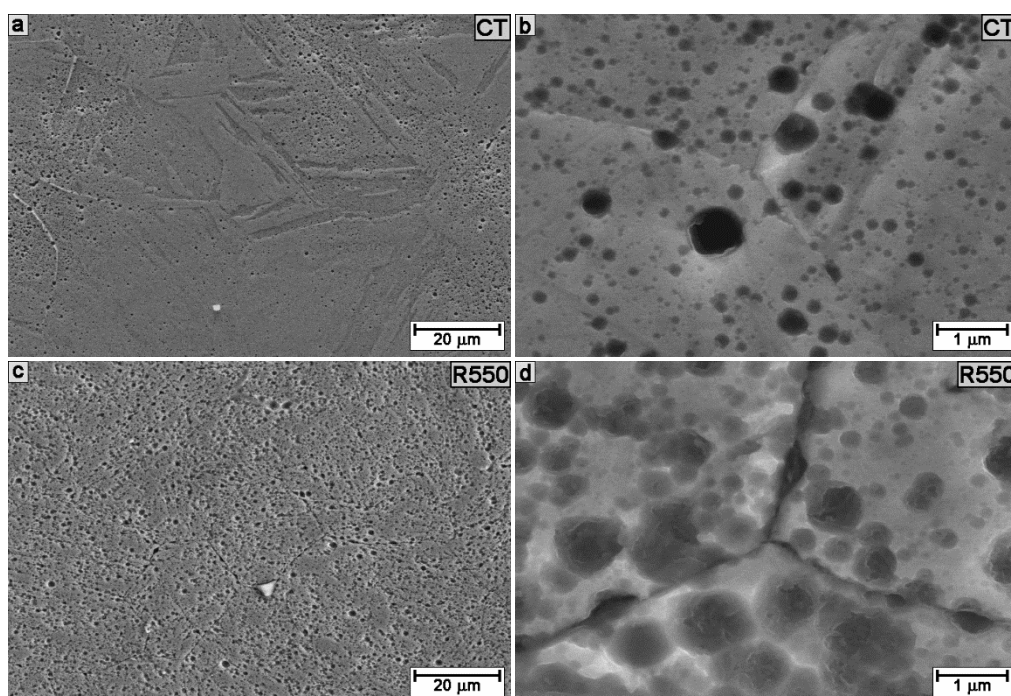


Figura 4.11 - Microestrutura após o ensaio de DL-EPR das amostras CT (a,b) e R550 (c,d). Imagem em SE.

Com o aumento do teor de austenita reversa e do grau de empobrecimento em Cr nota-se, pela Figura 4.12, que o padrão de ataque após os ensaios de DL-EPR acentua-se. Além disso, percebe-se que em temperaturas mais baixas de revenimento com formação de fase γ , como 600 °C, o ataque ocorre ao redor de partículas finamente precipitadas, que em razão de seu tamanho não foram possíveis de serem quantificadas por EDS.

Para revenimentos acima de 600 °C, a morfologia do ataque muda de um aspecto aleatório no interior dos grãos para um ataque que parece ocorrer preferencialmente em regiões de contornos de grão, como também ao redor das ripas martensíticas, conforme visto para as microestruturas das amostras R600, R650 e RD. Por outro lado, a amostra R700 apresenta um ataque generalizado que parece apenas ocorrer ao redor das ripas de martensita.

Tavares et al. [53] e Calderón-Hernandez et al. [42] observaram resultados similares para amostras de AISM revenido em diferentes temperaturas. De acordo com os autores, o aumento do grau de empobrecimento em Cr encontrado ocorre em razão do empobrecimento em Cr e Mo da fase γ que acaba por enfraquecer o filme passivo em regiões de

formação desta fase. Desta forma, os resultados de DL-EPR indicam que a estabilidade do filme passivo diminui com o aumento da temperatura de revenimento e que, em razão da presença de precipitados possivelmente de Cr_{23}C_6 e fase γ finamente dispersos entre as ripas martensíticas e contornos de grão, o material apresenta maior grau de empobrecimento em cromo.

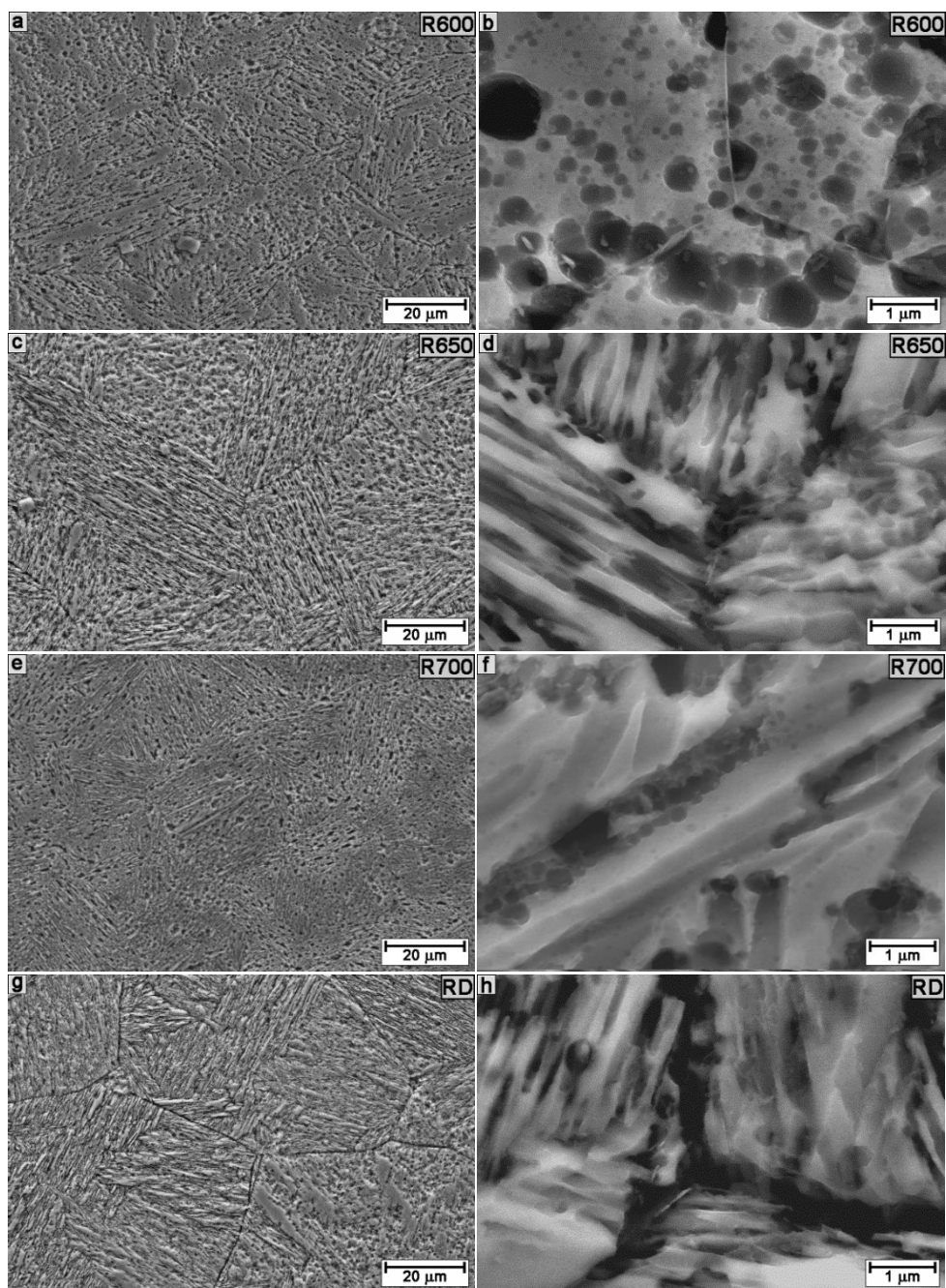


Figura 4.12 - MEV da microestrutura das amostras R600 (a,b); R650 (c,d); R700 (e,f) e RD (g,h) após o ensaio de DL-EPR. Imagem em SE.

Além do aumento do grau de empobrecimento em Cr, verifica-se que a presença de fase γ no material leva à formação de um segundo pico durante a varredura anódica das amostras R600, R650, R700 e RD. Segundo a literatura, estes efeitos foram previamente encontrados para os AIM e para os próprios AISM, nos quais o aparecimento de dois picos ocorre em razão da presença e da diferença entre as composições das fases γ e α' [44,76]. Por apresentar maior teor de Cr que a fase γ , a fase α' apresenta maior facilidade em se passivar, fazendo com que sua passivação ocorra previamente à passivação da fase γ formada durante os tratamentos térmicos.

As microscopias da Figura 4.13 apresentam os ataques potencioestáticos realizados por 5 minutos nos potenciais encontrados em cada pico de ativação da amostra R650 ($-180\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $-110\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), sendo possível notar que os ataques correspondem respectivamente à dissolução da matriz de α' e a dissolução de fase γ . Resultados semelhantes em relação a dissolução seletiva das fases conforme o potencial foram encontrados por Della Rovere [44] para um tubo de AISM.

A presença de KSCN na solução do ensaio de DL-EPR é responsável por evitar a formação do filme passivo durante a varredura anódica e promover a quebra localizada durante o processo de reativação [77]. Além disso, o aumento da concentração deste agente depassivante promove o aumento da corrosão generalizada durante a ativação do material [78]. Deste modo, apesar da presença de tiocianato de potássio (KSCN) na solução de ensaio, o resultado de DL-EPR apresentado pela Figura 4.13 mostra que a fase austenítica apresenta uma passivação tardia em relação a matriz martensítica em uma ambiente mais agressivo à formação do filme passivo, corroborando a teoria prévia de que o filme passivo no AISM leva maior tempo para estabilização sobre a superfície da fase γ em razão aos menores teores de Cr da fase.

Apesar da dissolução da matriz ou da dissolução de fase γ , é possível notar a presença de precipitados de tamanhos nanométricos em formatos de finas lamelas na estrutura do material, principalmente em regiões de interface

α'/γ e α'/α' (destaque na Figura 4.13). Estes precipitados, podem estar associados à formação de fase χ prevista por ThermoCalc.

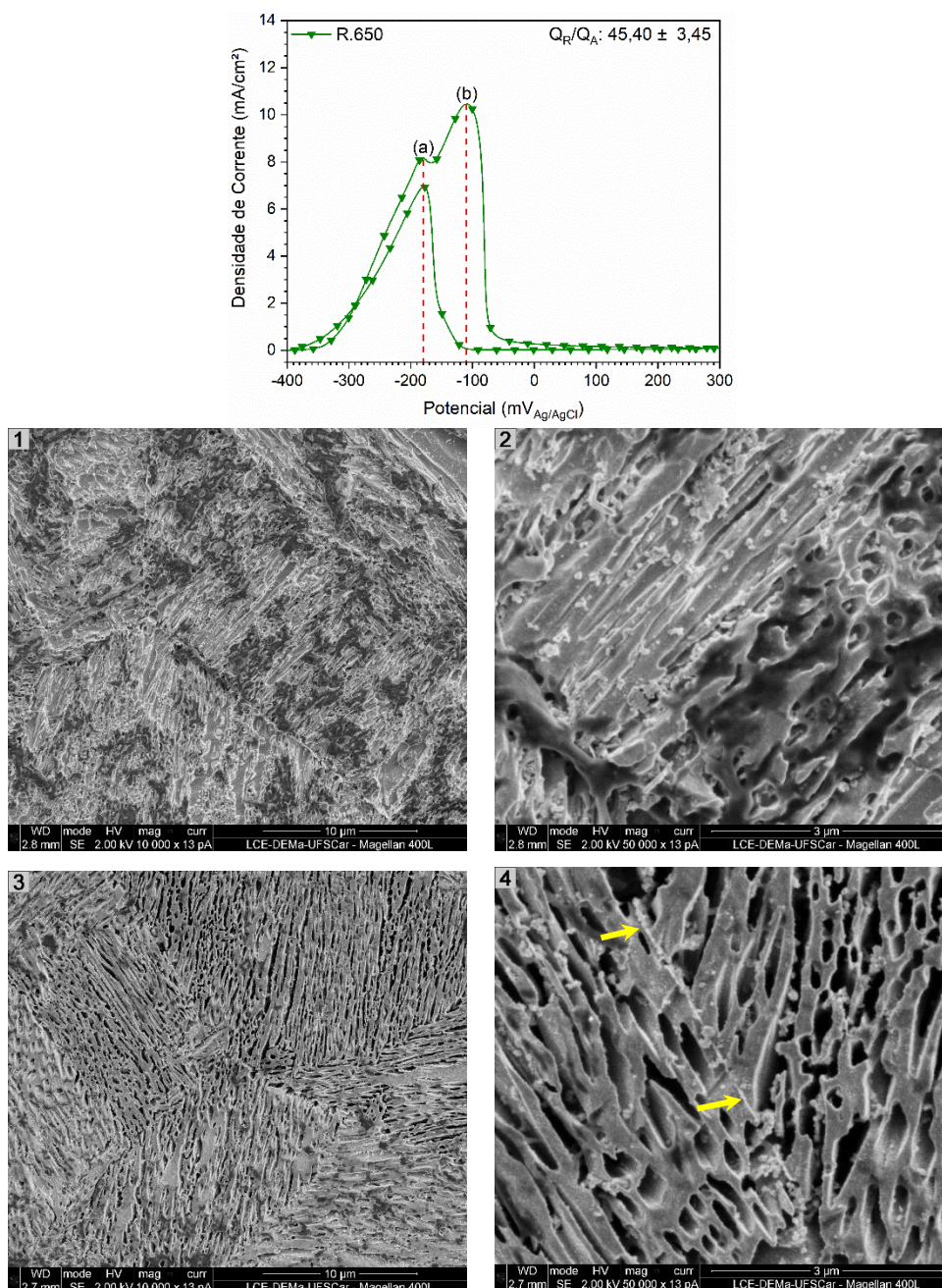


Figura 4.13 - Micrografias de MEV (SE) para os ataques potencioestáticos em (a) $-180\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ (1,2) e (b) $-110\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ (3,4) para a amostra R650. Destaque para os precipitados nanométricos.

Outro comportamento observado após o ataque potencioestático no potencial de reativação do material, pode ser visto pela Figura 4.14 para a

amostra R600 no potencial de $-230 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, na qual as regiões atacadas condizem com as interfaces e contornos de grão. Destaca-se também que o ataque ocorre ao redor de precipitados que devido ao tamanho necessitam de análises com maior resolução para serem caracterizados, como microscopia eletrônica de transmissão.

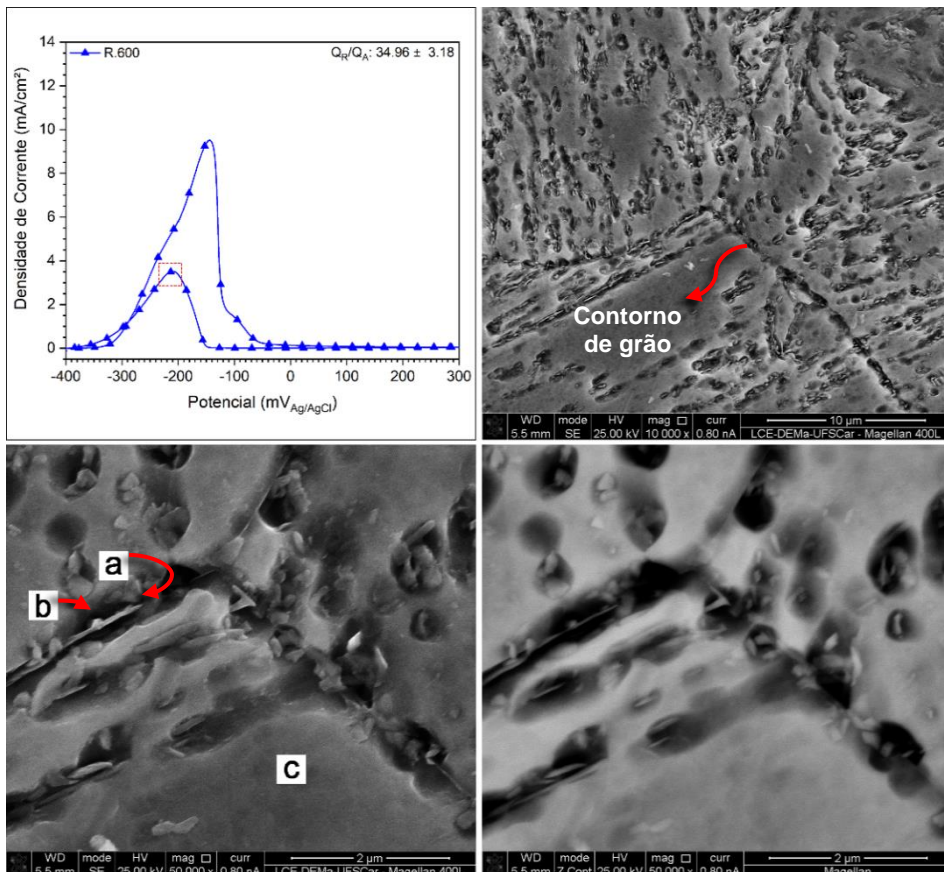


Figura 4.14 - Ataque potencioestático em $-230 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para a amostra R600.

(a) Precipitado lamelar, (b) precipitado esférico e (c) matriz α' .

4.6 Perda de Massa por Imersão em $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

A Figura 4.15 exibe as curvas de perda de massa em relação aos dias de imersão para os diferentes tratamentos térmicos realizados. Percebe-se que o comportamento de corrosão durante a imersão dos materiais é influenciado pelos tratamentos térmicos realizados.

As amostras R650 e RD apresentam nos tempos iniciais de imersão os menores valores de perda de massa, sendo seguidas pelas amostras R600 e R700 que apresentam, respectivamente, 9% e 5% de fase γ . Por outro lado, as amostras R550 possuem a maior perda de massa em até 3 dias de ensaio, tendo inclusive perdas superiores as amostras CT.

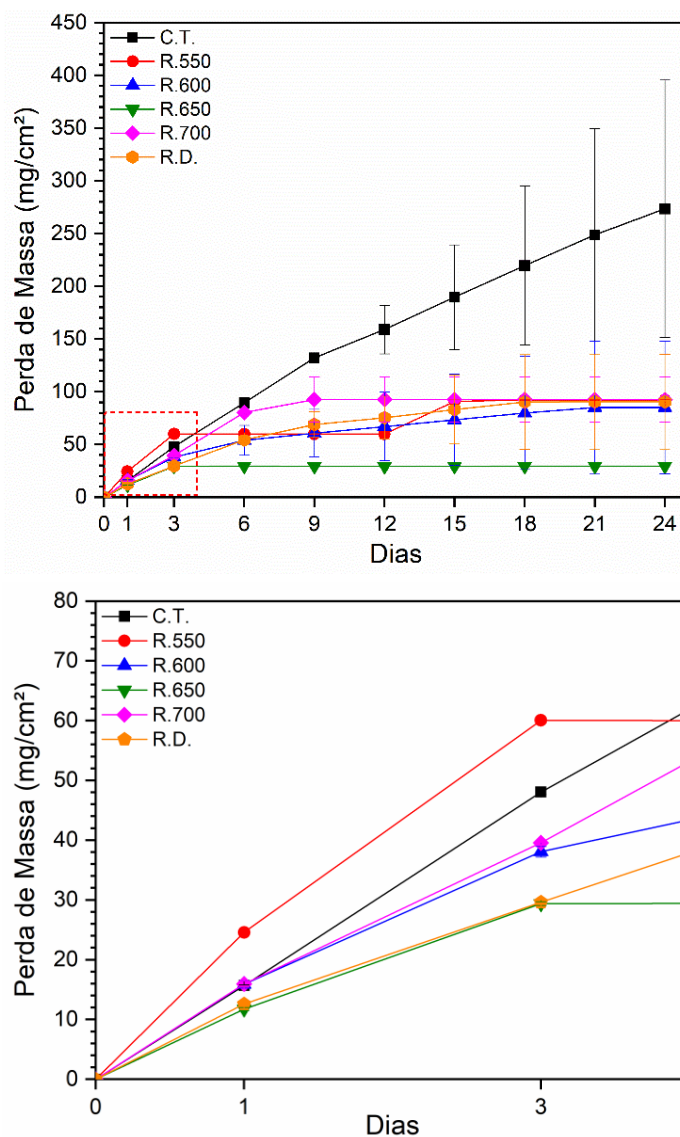


Figura 4.15 - Perda de massa em consequência aos dias de imersão.

A taxa de corrosão (TC_{MPY}) medida pela curva de perda de massa para as amostras em 24 dias de ensaio é apresentada pela Figura 4.16. Verifica-se que com o aumento do teor de austenita até 650 °C, a taxa de corrosão das amostras sofre um decréscimo acentuado, atingindo valores quase 10 vezes menores que para amostra CT. Com o posterior aumento da temperatura de revenimento, a taxa de corrosão apresenta um incremento, no entanto, este valor é muito menor do que os observados para as amostras CT.

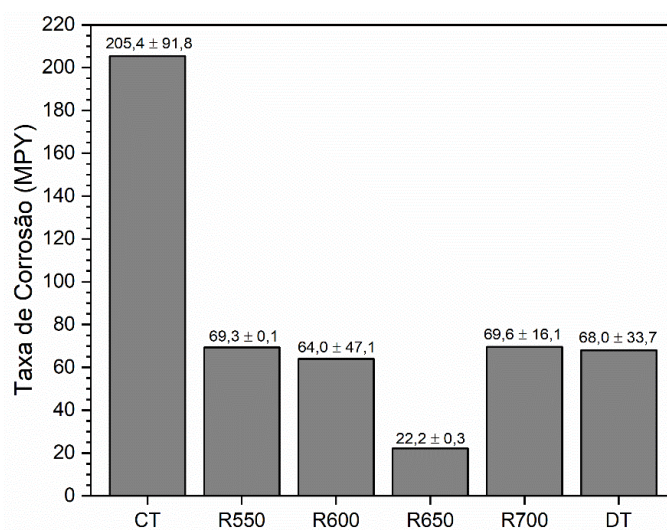


Figura 4.16 - Taxa de corrosão para o AISM tratado termicamente e imerso em solução de 0,5 M H_2SO_4 em 24 dias.

Como a diferença entre as amostras tratadas termicamente reside no aumento de fração de austenita com o aumento da temperatura de revenimento, fica evidente que a menor perda de massa observada para as amostras R650, que possuem um teor intermediário de fase γ , não está somente ligado com a fração desta fase. Uma outra explicação para a diferença no comportamento de corrosão das amostras revenidas pode ser relacionada com o tempo observado para a passivação de cada material durante o ensaio de imersão. A Tabela 4.5 apresenta a quantidade de dias observados para que a taxa de corrosão dos materiais não sofresse alteração.

Tabela 4.5 - Dias observados até a passivação.

Amostra	Dias	Perda de Massa (mg/cm²)
CT	-	-
R550	6*	60,0 ± 0,50
R600	24	85,3 ± 62,8
R650	6	29,5 ± 0,20
R700	12	92,8 ± 21,4
RD	21	90,5 ± 44,8

*Aumento da perda de massa presenciado no 15º dia após a troca de solução.

Constata-se que a amostra revenida em 650 °C apresenta um comportamento de passivação muito maior que para os outros tratamentos térmicos, uma vez que a partir de 6 dias de imersão a perda de massa é de apenas 29,5 mg/cm² e segue constante até o fim da análise realizada. Em contrapartida, as amostras CT apresentam a maior taxa de corrosão durante o tempo total de ensaio e a formação de um filme aderente e protetor na superfície do material não foi observado após 24 dias de imersão.

Nas amostras R550, apesar de ser notado uma perda de massa relativamente acentuada durante os estágios iniciais (3 dias), um comportamento relativamente rápido de passivação pode ser notado a partir do 6º dia de imersão.

Para as amostras R600, R700 e RD o comportamento parece ser similar em relação a perda de massa total, conforme visto pela Figura 4.16. No entanto, existe uma diferença no tempo de imersão necessário para que a perda de massa destas amostras se torne constante. Como mostrado na Tabela 4.5, as amostras R700 demoram 12 dias para alcançar a passividade, enquanto que as amostras RD levam 18 dias para passivar, já nas amostras R600 este comportamento somente é evidenciado após 21 dias de imersão, indicando que a formação de um filme protetor sobre a superfície destas amostras em tempos mais curtos de ensaio ocorre em detrimento de uma taxa de corrosão elevada.

A Figura 4.17 e a Figura 4.18 apresentam o aspecto da superfície das amostras após 24 dias de imersão, onde pode ser visto um ataque generalizado com grande variação entre os diferentes tratamentos térmicos.

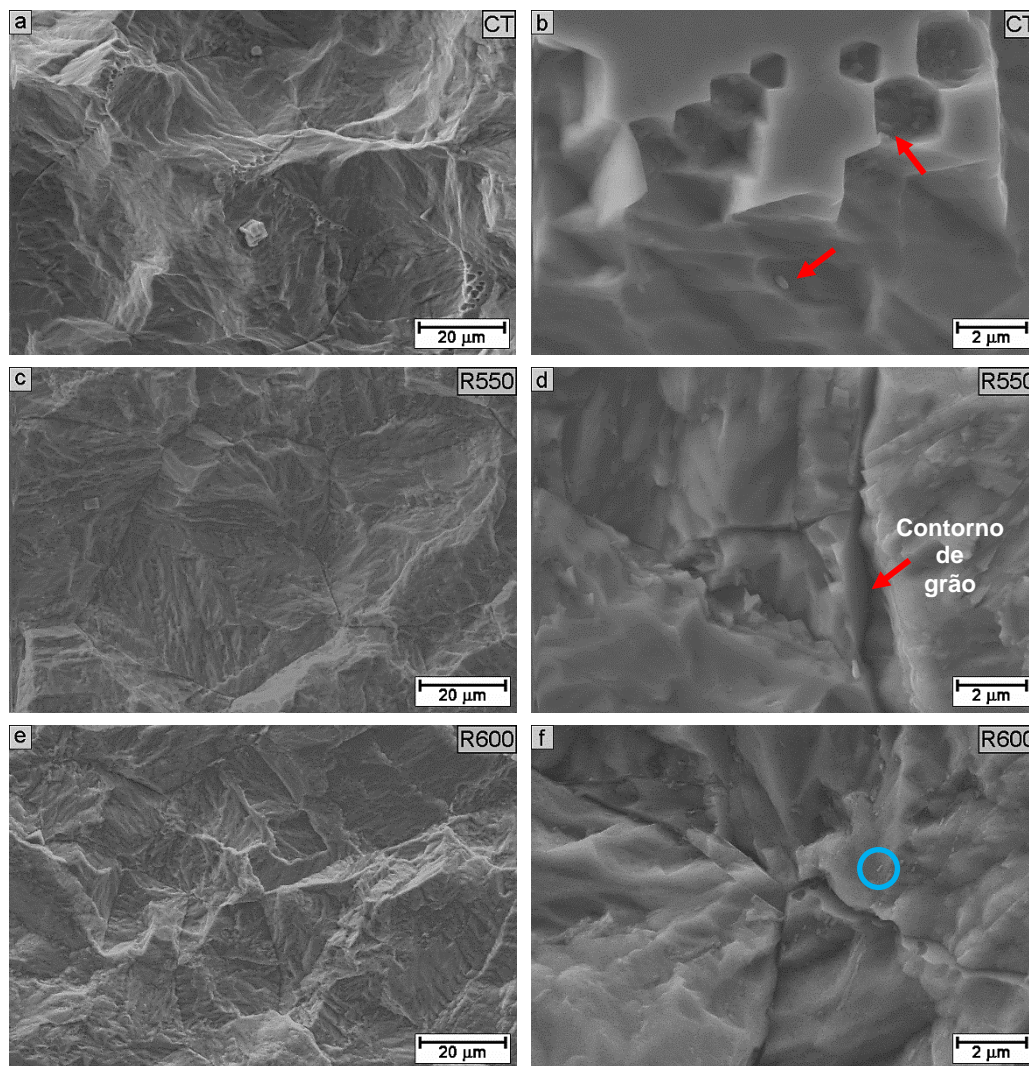


Figura 4.17 - MEV SE das amostras CT (a,b) com identificação das partículas de Ti em vermelho; R550 (c,d) e R600 (e,f) após 24 dias de

As amostras CT apresentam uma superfície composta por crateras que não obedecem um padrão específico de ataque em relação a microestrutura. Nota-se que o ataque ocorre nos contornos de grão e ao redor de finas partículas de Ti que, apesar de não mostrado, foram mapeadas qualitativamente por EDS (Figura 4.17b).

Em contrapartida à formação de crateras, as amostras R550 (Figura 4.17c) apresentam além de um ataque acentuado nos contornos de grão, regiões direcionalmente atacadas, que podem ser associados a fase martensítica.

Para as amostras R600 (Figura 4.17e), além da corrosão generalizada, um ataque de menor intensidade do que nas amostras sem frações de fase γ (R550 e CT) é percebido nos contornos de grão. Este comportamento também é verificado para as amostras R650 e RD (Figura 4.18), indicando que com o aumento da temperatura de revenimento ocorre uma recuperação da resistência à corrosão destas regiões.

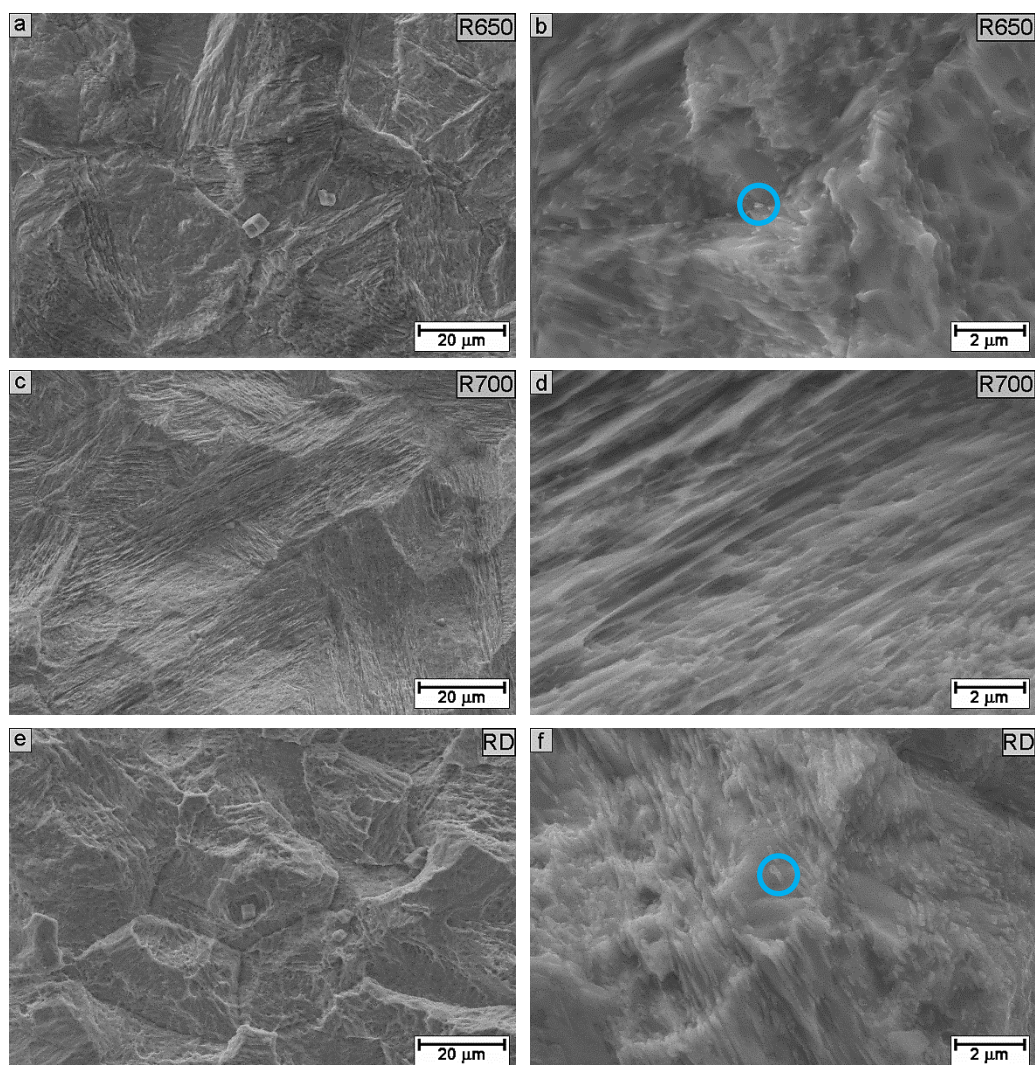


Figura 4.18 - MEV SE das amostras R650 (a,b); R700 (c,d) e RD (e,f) após 24 dias de imersão. Imagem em SE.

Nas amostras R700 (Figura 4.18c) a superfície após imersão apresenta características assimilares às outras amostras. Apesar do ataque generalizado, nenhum ataque aos contornos de grão do material é observado. Ainda, percebe-se que o ataque ocorre de forma consoante com as direções das ripas de martensita.

Outro aspecto observado a partir dos ensaios de imersão é que independentemente das variações microestruturais, o ataque corrosivo ocorre ao redor das partículas de Ti, causando o destacamento destas partículas em todas as amostras estudadas. Conforme exibe a Figura 4.19, as partículas de Ti presentes no material analisado são compostas principalmente por Ti (69,21% em peso) e N (23,67% em peso), o que difere levemente da previsão por Thermo-Calc. Resultados semelhantes foram reportados por Tavares et al. [53] e segundo os autores, este ataque adjacente as partículas de TiN pode estar associado à segregação de Cr nas regiões adjacentes, que por consequência promovem a formação de um filme passivo menos estável e mais susceptível ao ataque corrosivo.

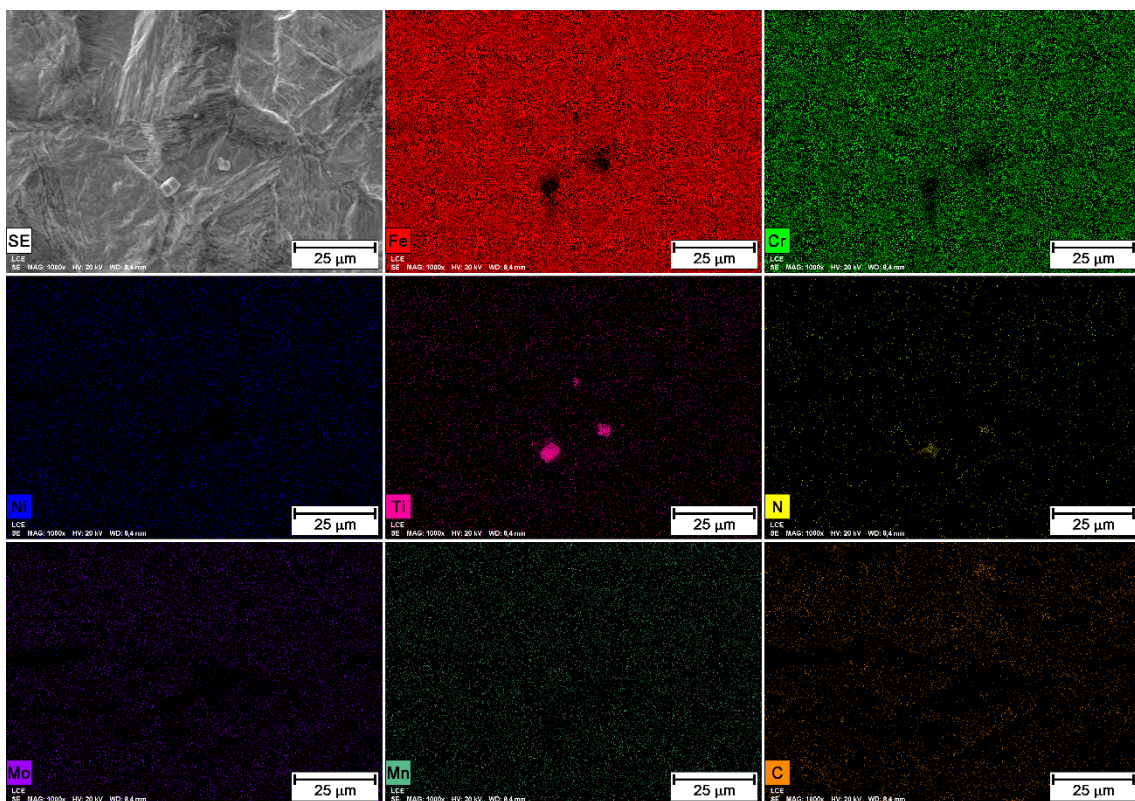


Figura 4.19 - Mapeamento elemental por EDS da amostra R650 após ensaio de imersão com destaque para as partículas de TiN.

Por fim, as amostras R600, R650 e RD apresentam em sua superfície finos precipitados em formatos globulares que aumentam em quantidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico (partículas indicadas em azul na Figura 4.17f, Figura 4.18b e Figura 4.18f). Em razão à sua periodicidade e organização, presume-se que estes precipitados são pequenas partículas de fase γ que, conforme visto pela análise da superfície após ensaio de imersão, possuem uma dissolução menos acentuada que a matriz martensítica.

A análise pontual de EDS realizada nestas regiões é apresentada na Tabela 4.6, sendo possível notar um leve enriquecimento em Ni em relação a matriz martensítica. Contudo, em razão ao tamanho desta fase, as composições apresentadas não são completamente precisas em função do tamanho da bolha de interação do feixe de EDS e a quantidade de sinal adquirido pelo detector.

Tabela 4.6 - Composição das fases α' e γ para as amostras R600, R650 e RD.

Composição Química	R600		R650		RD	
	α'	γ	α'	γ	α'	γ
Fe (%p)	76,92	76,47	78,27	78,87	80,09	78,48
Cr (%p)	13,24	13,42	12,97	12,61	13,12	13,11
Ni (%p)	5,97	6,36	6,04	6,39	4,73	6,06
Mo (%p)	2,65	2,51	2,14	1,66	1,85	1,66
Mn (%p)	0,97	1,08	0,14	0,17	0,00	0,42
Si (%p)	0,25	0,17	0,22	0,14	0,21	0,26

Deste modo, os resultados apresentados mostram que o comportamento de corrosão em meio ácido do AISM é estritamente dependente da microestrutura formada. Em temperaturas mais baixas de revenimento (550 °C), a redução da resistência à corrosão destes materiais pode ser associada à precipitação de carbonetos de Cr nanométricos que gera empobrecimento no filme passivo e propicia um intenso ataque intergranular durante os ensaios de

imersão e reativação, tornando também o material mais ativo durante os ensaios de polarização.

Ressalta-se que a adição de Ti nos AISM tem sido reconhecida por não ser eficaz para completa estabilização do material. Uma vez que, de forma semelhante aos aços AISI 321, a cinética de formação dos carbonetos de Cr do tipo Cr_{23}C_6 é notadamente maior que para os carbonetos do tipo TiC em baixas temperaturas e, portanto, apesar dos tratamentos de solubilização promoverem a dissolução de Ti e C na matriz, os tratamentos de revenimento em 550 °C propiciam à rápida formação de carbonetos do tipo Cr_{23}C_6 que são deletérios a resistência à corrosão destes materiais [43,79].

Com o aumento da temperatura de revenimento, ocorre a formação de fase γ entre as ripas martensíticas e ao redor de possíveis inclusões de Cr_{23}C_6 nos contornos de grão da austenita prévia. Entretanto, o aumento da temperatura favorece à segregação de Cr, promovendo o aumento do grau de empobrecimento em Cr que pode ser verificado pelo intenso ataque corrosivo entre as interfaces α'/γ e α'/TiN .

Com relação aos ensaios de imersão, a formação de núcleos ricos em Ni promovem a maior facilidade na formação do filme passivo sobre a superfície do material, gerando um aumento da resistência à corrosão em baixos potenciais devido ao rápido crescimento e cristalização do filme de Cr_2O_3 [80,81]. Com o aumento do potencial, a presença de duas fases quimicamente distintas na estrutura do material promove um aumento de densidade de corrente que pode estar associado à formação de microcélulas galvânicas [47,71].

4.7 Polarização Anódica em Meio Salino 3,5% NaCl

A Figura 4.20 apresenta as curvas representativas do OCP e polarização anódica em solução de 3,5% NaCl para cada tratamento térmico realizado. É possível verificar que o material apresenta uma curva com intervalo passivo bem definido e densidade de corrente de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Após uma hora em circuito aberto, nota-se que o potencial de corrosão tende a estabilização, entretanto,

conforme apresentado pela curva representativa de OCP das amostras R600, neste estágio ocorre a formação de pites metaestáveis na superfície do material, inferindo que o filme passivo formado apresenta defeitos e/ou instabilidades.

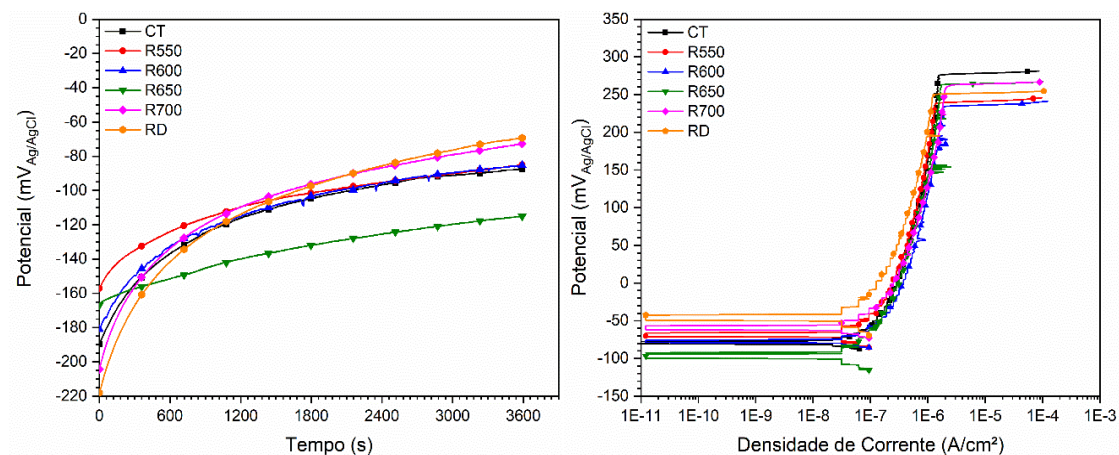


Figura 4.20 - Curvas de OCP e polarização anódica em 3,5% NaCl para as amostras do AISM tratadas termicamente.

A Figura 4.21 apresenta os potenciais de corrosão e de pite (E_{pite}) para cada amostra de AISM. Observe que com o revenimento a 550 °C ocorre um leve decréscimo no E_{pite} e E_{corr} , indicando que o tratamento nesta temperatura não promove alterações microestruturais que impactam severamente na estabilidade e homogeneidade do filme passivo formado.

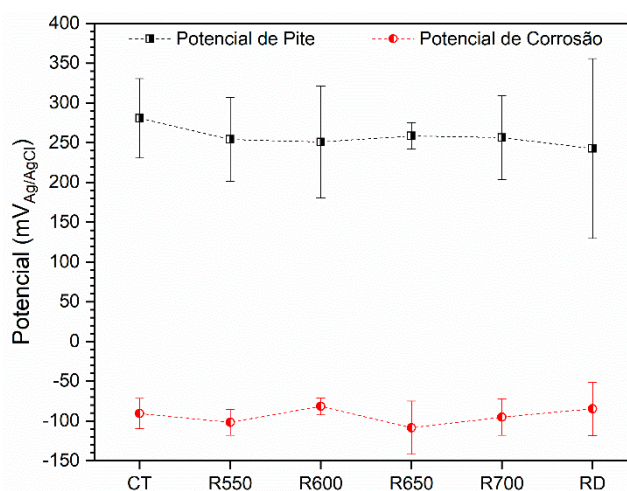


Figura 4.21 - E_{pite} e E_{corr} para as amostras do AISM em função dos diferentes tratamentos térmicos.

Conforme discutido anteriormente, em 550 °C pode ocorrer a precipitação de carbonetos de Cr, originando regiões empobrecidas neste elemento ao redor destes precipitados e conseqüentemente uma redução na resistência à corrosão do material.

Conforme mencionado na revisão bibliográfica deste trabalho, Lei et al. [40] comprovaram, via microscopia eletrônica de transmissão, que revenimentos em temperaturas próximas a 550 °C geram precipitados do tipo Cr_{23}C_6 que empobrecem a matriz em Cr e diminuem a resistência aos pites. Entretanto, quando os tratamentos ocorrem acima de A_{C1} , a fase γ nucleia adjacente a estes carbonetos e causa uma concorrência por C, uma vez que este elemento tende a particionar para a fase austenítica. Com o consumo de C durante o seu crescimento, a fase austenítica inibe a precipitação e coalescimento dos carbonetos de Cr, reduzindo as regiões de empobrecimento em Cr e aumentando, conseqüentemente, a resistência à nucleação e crescimento de pites nestas regiões.

Contudo, os erros associados as medidas aqui realizadas trazem grandes dúvidas em relação à expressividade do efeito da fase γ na resistência à corrosão por pites, uma vez que considerando o erro associado à cada amostra, parece não haver diferença significativa entre os potenciais necessários para quebra do filme passivo do material nas diferentes condições de revenimento simples.

Analisando o comportamento das amostras RD nota-se que o E_{pite} médio apresenta um decréscimo em relação as outras amostras e, conseqüentemente, um pior comportamento frente à corrosão por pites. No entanto, conforme a Tabela 4.7 que apresenta os potenciais encontrados para cada curva de polarização realizada, percebe-se que apesar de ter um E_{pite} médio de 243 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, as amostras RD possuem grande variação no potencial encontrado, tendo uma tendência para formação de pites em potenciais mais altos e próximos a 300 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

Tabela 4.7 - Valores médios de E_{pite} (mV_{Ag/AgCl}) e E_{corr} (mV_{Ag/AgCl}) encontrados durante a polarização em solução 3,5% de NaCl.

	Ensaio	1	2	3	4	5	6	Média
CT	E_{pite}	246	268	277	217	352	324	281 ± 50
	E_{corr}	-74	-64	-87	-113	-109	-95	-91 ± 19
R550	E_{pite}	197	298	293	226	198	312	254 ± 53
	E_{corr}	-94	-82	-113	-110	-123	-87	-102 ± 16
R600	E_{pite}	327	315	170	234	289	171	251 ± 70
	E_{corr}	-86	-60	-87	-85	-85	-86	-82 ± 11
R650	E_{pite}	254	269	229	263	260	277	258 ± 17
	E_{corr}	-76	-88	-107	-116	-94	-171	-109 ± 33
R700	E_{pite}	296	333	216	192	263	239	257 ± 52
	E_{corr}	-112	-100	-119	-106	-73	-62	-95 ± 23
RD	E_{pite}	83	313	110	316	313	320	243 ± 113
	E_{corr}	-125	-100	-99	-35	-95	-53	-84 ± 34

No caso de tratamentos duplos de revenimento, Bilmes et al. mostraram que a formação de austenita reversa por tratamentos desta natureza levam além do consumo de C, ao aumento de regiões enriquecidas em Ni e N, que por consequência apresentam maior resistência à formação de pites devido à formação de filmes passivos mais estáveis [11]. Apesar do teor de N nas fases γ e α' não terem sido analisadas, nota-se pela Tabela 4.6 que as amostras RD apresentam maior enriquecimento em Ni na fase γ que outros tratamentos térmicos, o que infere uma maior resistência à formação de pites em razão da maior propensão ao coalescimento de filmes protetores de Cr_2O_3 em superfícies enriquecidas neste elemento [80].

A Figura 4.22 mostra as imagens de MEV da morfologia dos pites formados, nas quais pode ser visto que o tamanho dos pites varia em razão dos tratamentos térmicos realizados. As amostras R700 apresentam o maior tamanho de pite, seguidos pelas amostras CT, R600, R650, RD e R550. Apesar desta variação não seguir uma relação com a variação microestrutural do material, observa-se que a nucleação dos pites ocorre em proximidade aos contornos de grão e às partículas de TiN. O ataque localizado próximo à essas partículas, indica que estas são deletérias para a resistência à corrosão dos AISM em meio salino e podem ter um efeito proeminente em relação as transformações microestruturais que ocorrem durante os tratamentos de revenimento.

Trabalhos recentes têm mostrado que as partículas de TiN nos AISM se comportam como pequenos sítios catódicos em diversos ambientes corrosivos, promovendo a formação de microcélulas galvânicas que desestabilizam o filme passivo e causam a formação de pites metaestáveis durante os ensaios de polarização. Além disso, em razão das disparidades microestruturais, as interfaces TiN/ α' são preferencialmente atacadas em razão da quebra facilitada do filme passivo [7,82,83]. Desta maneira, a formação dos pites no AISM estudado parece ser majoritariamente influenciada pela presença das partículas intermetálicas de TiN advindas do processo de solidificação.

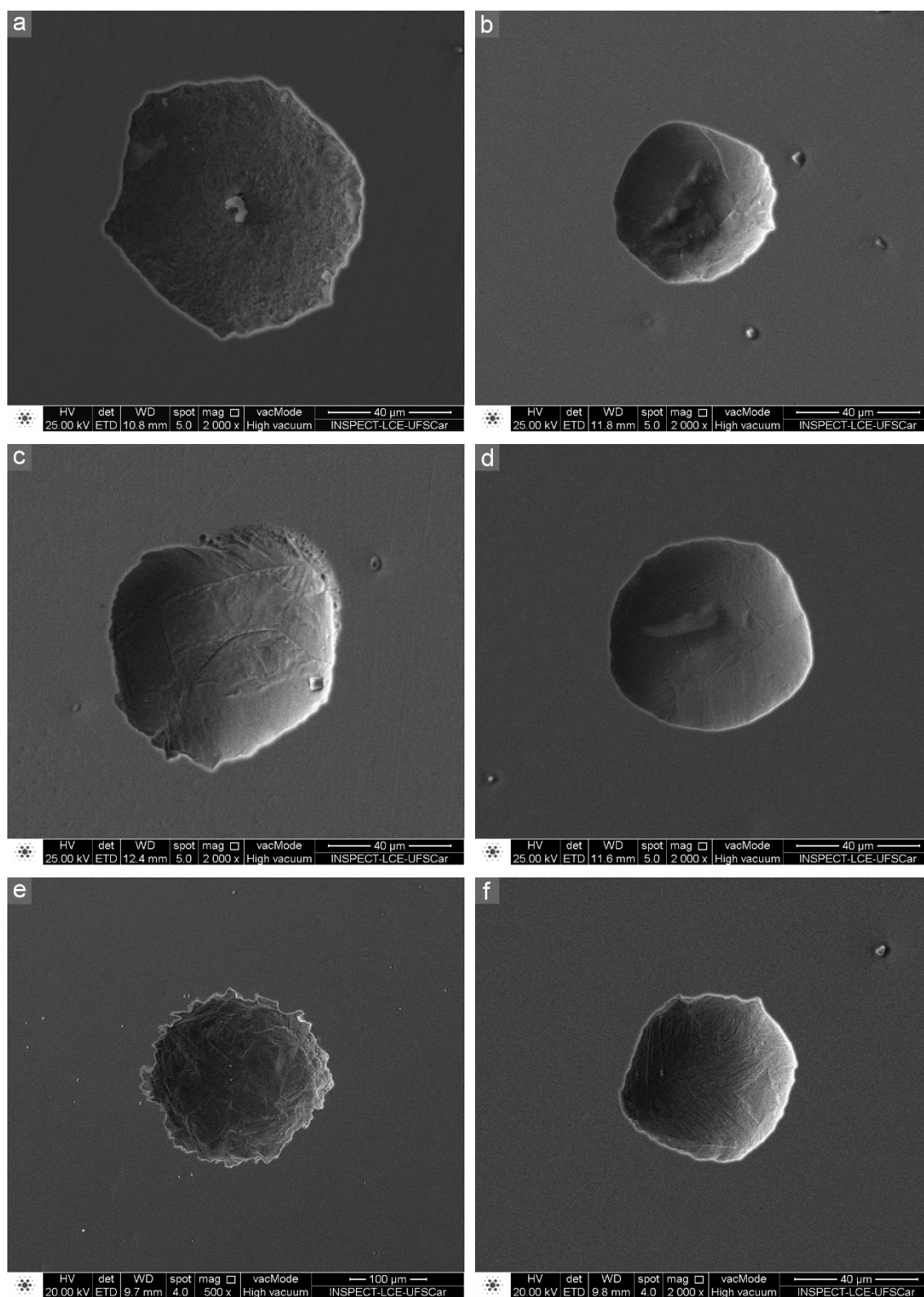


Figura 4.22 - MEV da superfície das amostras de AISM após polarização em 3,5% NaCl. (a) CT, (b) R550, (c) R600, (d) R650, (e) R700 e (f) RD.

5 CONCLUSÕES

De acordo com as análises realizadas durante este trabalho, pode-se concluir que:

1. O tratamento térmico de revenimento em 550 °C promove um incremento na dureza e redução da resistência à corrosão dos AISM.
2. Com a nucleação de fase γ acima de 600 °C, a dureza da liga diminui proporcionalmente à fração volumétrica desta fase.
3. O grau de empobrecimento em Cr em acordo com o ensaio de DL-EPR em 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN aumenta em função do aumento da temperatura de revenimento;
4. A formação de austenita na estrutura do material favorece a nucleação e crescimento de filme passivo, reduzindo a taxa de corrosão durante a imersão em 0,5 M de H_2SO_4 .
5. Em condições mais oxidantes a troca de corrente entre material e solução aumenta em razão da quantidade de fase γ no material;
6. Tratamentos térmicos em temperaturas muito próximas a A_{C3} promovem a recuperação do teor de austenita e a redução dos seus efeitos, com exceção à corrosão intergranular que tende a aumentar;
7. O E_{pite} não apresenta variação significativa de acordo com a fração de austenita na estrutura dos AISM;
8. As interfaces TiN/α' parecem ser as principais zonas de nucleação de pites nos AISM;
9. O AISM revenido em 650 °C aparenta ser o mais indicado para ambientes levemente ácidos e de água do mar sintética.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar a estabilidade do filme passivo formado nos diferentes meios de corrosão por ensaios de impedância eletroquímica e análise de Mott-Schottky;
2. Avaliar o perfil de concentração do filme passivo formado em correlação aos tratamentos térmicos por análises de XPS;
3. Analisar o comportamento de corrosão das fases presentes por medidas microeletroquímicas como análise de SVET ou microscopia de potencial de superfície (*Kelvin Probe Microscopy*);
4. Avaliar o comportamento de corrosão dos AISM temperado e revenido em soluções com CO₂ dissolvido para aproximação do ambiente real de aplicação;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DELLA ROVERE, C. A. **Avaliação eletroquímica de juntas soldadas por fricção radial de aços inoxidáveis supermartensíticos**. 2007. 96 f. Universidade Federal de São Carlos. 2007.
- [2] KONDO, K. et al. **Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1)**. Supermartensitic Stainless Steels '99. **Anais...**Brussels: Belgian Welding Institute, 1999
- [3] ZEPON, G. **Desenvolvimento do aço inoxidável supermartensítico resistente ao desgaste por conformação por spray para aplicação em “risers”**. 2013. 96 f. Universidade Federal de São Carlos. 2013.
- [4] KVAALE, P. E.; OLSEN, S. **Experience with supermartensitic stainless steels in flowline applications**. Stainless Steel World 99 Conference. **Anais...**KCI Publishing BV, 1999
- [5] GERVASI, C. A. et al. Analysis of the impact of alloy microstructural properties on passive films formed on low-C 13CrNiMo martensitic stainless steels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, n. 1–2, p. 178–182, mar. 2011.
- [6] CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W. et al. **Efeito da Adição de Nb e da Temperatura de Revenimento Sobre a Resistência à Corrosão por Pite e Sobre o Grau de Sensitização de Aço Inoxidável Supermartensítico 13Cr5Ni2Mo***. 71º Congresso Anual da ABM - Internacional. **Anais...**Rio de Janeiro: 2016
- [7] SOARES, R. B. **Corrosion and tribocorrosion resistance of supermartensitic stainless steels used in petroleum and gas industry**. 2016. 139 f. Universidade Federal de Minas Gerais. 2016.
- [8] LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability Of Stainless Steels**. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

- [9] NISHIYAMA, Z. **Martensitic Transformation**. 1. ed. New York: Elsevier Science, 1978.
- [10] DALMAU, A.; RICHARD, C.; IGUAL – MUÑOZ, A. Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: Wear, corrosion and tribocorrosion appraisal. **Tribology International**, v. 121, p. 167–179, 2018.
- [11] SEDRIKS, J. A. **Corrosion of Stainless Steels**. Second ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 1996.
- [12] BONAGANI, S. K.; BATHULA, V.; KAIN, V. Influence of tempering treatment on microstructure and pitting corrosion of 13 wt.% Cr martensitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 131, p. 340–354, 2018.
- [13] ROGNE, T. et al. **Corrosion Performance of 13Cr stainless steels**. Corrosion. **Anais...Orlando: NACE International, 2000**Disponível em: <<http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=NACE-00629>>
- [14] VAN DER WINDER, H.; TOUSSAINT, P.; COUDREUSE, L. **Past , present and future of weldable supermartensitic alloys**. Supermartensitic Stainless Steels 2002. **Anais...Brussels: Belgian Welding Institute, 2002**
- [15] DUFRANE, J. J. **Metallurgical basis for the development of weldable martensitic stainless steel**. Supermartensitic Stainless steels '99. **Anais...Brussels: Belgian Welding Institute, 1999**
- [16] TOUSSAINT, P.; DUFRANE, J.-J. **Advances in the making and base material properties of supermartensitic stainless steels (SMSS)**. Supermartensitic Stainless Steels 2002. **Anais...Brussels: Belgian Welding Institute, 2002**
- [17] DE OLIVEIRA, M. P. **Influência da adição de nióbio sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de aços inoxidáveis supermartensíticos** *Influência da adição de nióbio sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de aços inoxidáveis supermartensít.* 2015. 154 f. Universidade de São Paulo. 2015.

- [18] RODRIGUES, C. A. D. et al. Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 460–461, p. 149–152, 2007.
- [19] FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. 1. ed. Vienna: Springer Vienna, 1988.
- [20] SAGALEVICH, Y. A.; POTAK, Y. M.; SACHKOV, V. V. The Effect of Delta-Ferrite on the Properties of Low Carbon Martensitic Stainless Steels. **Sbornik Trudov TSNIlchermet**, p. 90–95, 1968.
- [21] ATEHORTUA, J. D. E. **Transformações de fase associadas ao processamento termomecânico do aço inoxidável supermartensítico 12Cr/6Ni/2Mo/0,1Ti**. 2013. 168 f. Universidade Estadual de Campinas. 2013.
- [22] NIESSEN, F. **Phase Transformations in Supermartensitic Stainless Steels**. 2018. 286 f. Technical University of Denmark (DTU). 2018.
- [23] WANG, P. et al. Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr–4Ni martensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 13–14, p. 3210–3216, 2010.
- [24] CARROUGE, D. **Phase transformations in welded supermartensitic stainless steels**. 2002. 195 f. University of Cambridge. 2002.
- [25] GOOCH, T.; WOOLIN, P.; HAYNES, A. Welding of low carbon 13%Cr martensitic steels. **Supermartensitic Stainless Steels '99**, p. 188–195, 1999.
- [26] RAMIREZ, J. E. Weldability Evaluation of Supermartensitic Stainless Pipe Steels. **Welding research**, v. 86, p. 125–134, 2007.
- [27] NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **MR0175: Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing Environments in oil and gas production**. Houston: NACE International, 2015.

[28] KIMURA, M. et al. Effect of retained austenite on corrosion performance for modified 13% Cr steel pipe. **Corrosion**, v. 57, n. 5, p. 433–439, 2001.

[29] CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W. **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**. 2016. 170 f. Universidade de São Paulo. 2016.

[30] BOJACK, A. et al. Austenite Formation from Martensite in a 13Cr6Ni2Mo Supermartensitic Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 47, n. 5, p. 1996–2009, 2016.

[31] ZOU, D. N. et al. Influence of tempering process on mechanical properties of 00Cr13Ni4Mo supermartensitic stainless steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 17, n. 8, p. 50–54, 2010.

[32] LIU, Y. R. et al. Effect of heat treatment on microstructure and property of Cr13 super martensitic stainless steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 18, n. 11, p. 60–66, 2011.

[33] FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1986.

[34] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1. ed. São Paulo: Edusp, 2003.

[35] SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals**. 2. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2007.

[36] POPOOLA, L. et al. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 4, n. 35, p. 15, 2013.

[37] GROYSMAN, A. Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. **Koroze a Ochrana Materialu**, v. 61, n. 3, p. 100–117, 2017.

[38] SAGARA, M. et al. **Development for Material and Application Technique of Stainless Steel Line Pipes** Nippon Steel & Sumitomo Metal **Technical Report**. Amagasaki: [s.n.].

[39] ANSELMO, N. et al. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater. **Materials Science and Engineering: A**, v. 428, n. 1–2, p. 73–79, jul. 2006.

[40] LEI, X. et al. Impact of Reversed Austenite on the Pitting Corrosion Behavior of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel. **Electrochimica Acta**, v. 191, p. 640–650, 2016.

[41] BILMES, P. D. et al. Microstructure, heat treatment and pitting corrosion of 13CrNiMo plate and weld metals. **Corrosion Science**, v. 51, n. 4, p. 876–881, abr. 2009.

[42] CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W. et al. Relation Between Pitting Potential, Degree of Sensitization, and Reversed Austenite in a Supermartensitic Stainless Steel. **Corrosion**, v. 73, n. 8, p. 953–960, 2017.

[43] DA SILVA, G. F. et al. Influence of heat treatments on toughness and sensitization of a Ti-alloyed supermartensitic stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 24, p. 7737–7744, 2011.

[44] DELLA ROVERE, C. A. et al. Corrosion behavior of radial friction welded supermartensitic stainless steel pipes. **Materials and Design**, v. 65, p. 318–327, 2015.

[45] ALONSO-FALLEIROS, N.; MAGRI, M.; FALLEIROS', I. G. S. Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical tests. **Corrosion**, v. 55, n. 8, p. 769–778, 1999.

[46] BARBOSA, B. A. R. S. et al. Influence of heat treatments on microstructure and pitting corrosion resistance of 15%Cr supermartensitic stainless steel. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 311–315, 2014.

[47] CHANG, R.; LI, J.; GU, J. Effect of nitrogen on microstructure and corrosion resistance of Cr15 super martensitic stainless steel. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–8, 16 jan. 2019.

[48] ESCOBAR, J. D. et al. Compositional analysis on the reverted austenite and tempered martensite in a Ti-stabilized supermartensitic stainless steel: Segregation, partitioning and carbide precipitation. **Materials and Design**, v. 140, p. 95–105, 2018.

[49] FRAGA, M. M. et al. Influência Do Teor De Austenita Reversa Na Corrosão Do Aço Supermartensítico. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1167–1173, 2017.

[50] LOPES, D. R.; ARAÚJO, A. C. A. DE; SCHVARTZMAN, M. M. DE A. M. Efeito Da Adição De Tiosulfato De Sódio Na Corrosão Localizada De Um Aço Inoxidável Supermartensítico. p. 1–6, 2015.

[51] FERNANDES, M. C. DOS S. et al. Tempering Temperature Influence on 13Cr4Ni0.02C Steel Corrosion Resistance. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 537–542, 13 nov. 2017.

[52] PARDAL, J. M. et al. Influence of tempering treatment on microstructure and pitting corrosion resistance of a new super ferritic–martensitic–austenitic stainless steels with 17%Cr. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 51, n. 5, 2016.

[53] TAVARES, S. S. M. et al. Influence of heat treatments on the sensitization of a supermartensitic stainless steel. **Ciencia e Tecnologia dos Materiais**, v. 29, n. 1, p. e1–e8, 2017.

- [54] YAN, W.; ZHU, P.; DENG, J. Corrosion behaviors of SMSS 13Cr and DSS 22Cr in H₂S/CO₂-oil-water environment. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 11, p. 9542–9558, 2016.
- [55] ASM INTERNATIONAL. MATERIALS PROPERTIES DATABASE COMMITTEE. **Worldwide Guide to Equivalent Irons and Steels**. 5th. ed. [s.l.] ASM International, 2013.
- [56] KOP, T. A.; SIETSMA, J.; VAN DER ZWAAG, S. Dilatometric analysis of phase transformations in hypo-eutectoid steels. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 519–526, 2001.
- [57] LUKAS, H. L.; FRIES, S. G.; SUNDMAN, B. **Computational thermodynamics: The Calphad method**. First ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. v. 9780521868
- [58] THERMOCALC SOFTWARE. **Thermodynamic Software - Thermo-Calc**. Disponível em: <<https://www.thermocalc.com/products-services/software/thermo-calc/>>. Acesso em: 19 fev. 2020.
- [59] COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2008.
- [60] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E407-07: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**. West Conshohocken: ASTM International, 2015.
- [61] JATCZAK, C. F.; LARSON, J. A.; SHIN, S. W. **Retained Austenite and its Measurement by X-Ray Diffraction**. Warrendale: Society of Automotive Engineers, Inc., 1980.
- [62] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E92-17: Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic**. West Conshohocken: ASTM International, 2017.

[63] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G61-86: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys**. West Conshohocken: ASTM International, 2018.

[64] CIHAL, V.; RUDOLF, S. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24–25, p. 3867–3877, 2001.

[65] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G31-12: Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**. West Conshohocken: ASTM International, 2012.

[66] ZHANG, S. et al. Investigation of the evolution of retained austenite in Fe-13%Cr-4%Ni martensitic stainless steel during intercritical tempering. **Materials and Design**, v. 84, p. 385–394, 2015.

[67] BOJACK, A. et al. In-situ determination of austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel. **Materials Characterization**, v. 71, p. 77–86, 2012.

[68] ESCOBAR, J. D. et al. Fundamentals of isothermal austenite reversion in a Ti-stabilized 12Cr – 6 Ni – 2 Mo super martensitic stainless steel: thermodynamics versus experimental assessments. **Acta Materialia**, v. 174, p. 246–259, 2019.

[69] LIAN, Y. et al. Effect of 0.2 and 0.5% Ti on the microstructure and mechanical properties of 13Cr supermartensitic stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, n. 11, p. 4253–4259, 2015.

[70] BILMES, P. D.; SOLARI, M.; LLORENTE, C. L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals. **Materials Characterization**, v. 46, n. 4, p. 285–296, 2001.

- [71] AQUINO, J. M.; ROVERE, C. A. DELLA; KURI, S. E. Anodic behaviour of supermartensitic stainless steel weldments. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 45, n. 2, p. 150–154, abr. 2010.
- [72] FRANCE, W. D.; GREENE, N. D. Interpretation of Passive Current Maxima During Polarization of Stainless Steels. **CORROSION**, v. 24, n. 12, p. 403–406, dez. 1968.
- [73] SEDRIKS, A. J. Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels. **Corrosion**, v. 42, n. 7, p. 376–389, 1986.
- [74] ROCKEL, M. B. Interpretation of the Second Anodic Current Maximum on Polarization Curves of Sensitized Chromium Steels in 1N H₂SO₄. **CORROSION ENGINEERING DIGEST**, v. 21, n. 8, p. 368–375, 1972.
- [75] SONG, Y. Y. et al. Formation of the reversed austenite during intercritical tempering in a Fe-13%Cr-4%Ni-Mo martensitic stainless steel. **Materials Letters**, v. 64, n. 13, p. 1411–1414, 2010.
- [76] ČÍHAL, V. et al. The potential polarization method for the evaluation of martensite-austenite stainless steels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 11, n. 3, p. 279–293, set. 1984.
- [77] REICHERT, D. L.; STONER, G. E. A Modified Double Loop EPR Technique for Detection of Sensitization in Cast Stainless Steel. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, n. 2, p. 411–413, 1990.
- [78] MAJIDI, A. P.; STREICHER, M. A. The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels. **CORROSION**, v. 40, n. 11, p. 584–593, nov. 1984.
- [79] MOURA, V. et al. Influence of stabilization heat treatments on microstructure, hardness and intergranular corrosion resistance of the AISI 321 stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 2, p. 536–540, 2008.

[80] OLSSON, C.-O. .; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 9, p. 1093–1104, abr. 2003.

[81] MARCUS, P. On Some Fundamental Factors in The Effect of Alloying Elements on Passivation of Alloys. **Corrosion Science**, v. 36, n. 12, p. 2155–2158, 1994.

[82] RODRIGUES, C. A. D. et al. Effect of titanium nitride (TiN) on the corrosion behavior of a supermartensitic stainless steel. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 1, p. 28–36, 2019.

[83] MARCUS, P.; MAURICE, V.; STREHBLOW, H.-H. Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. **Corrosion Science**, v. 50, n. 9, p. 2698–2704, set. 2008.