

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARIANA BERTONCELI SILVA

**INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE TÊMPERA E REVENIDO
NA TENACIDADE AO IMPACTO E SENSITIZAÇÃO DO AÇO
SUPERMARTENSÍTICO 13%Cr**

Vitória

2016

MARIANA BERTONCELI SILVA

**INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE
TÊMPERA E REVENIDO NA TENACIDADE AO
IMPACTO E SENSITIZAÇÃO DO AÇO
SUPERMARTENSÍTICO 13%Cr**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. SÉRGIO SOUTO MAIOR TAVARES

Vitória
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial Tecnológica,
Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

S586i Silva, Mariana Bertonceli, 1990-
Influência dos tratamentos térmicos de têmpera e revenido na
tenacidade ao impacto e sensitização do aço supermartensítico
13%Cr / Mariana Bertonceli Silva. – 2016.
107 f. : il.

Orientador: Sérgio Souto Maior Tavares.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) –
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Tratamento térmico. 2. Microestrutura. 3. Corrosão. 4.
Dureza. 5. Aço inoxidável supermartensítico. I. Tavares, Sérgio
Souto Maior. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro
Tecnológico. III. Título.

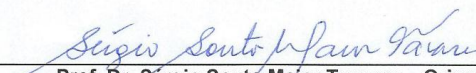
CDU: 621

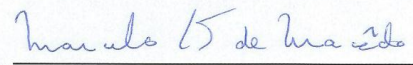
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**“Influência dos tratamentos térmicos de têmpera e revenido na
tenacidade ao impacto e sensibilização do aço supermartensítico”**

Mariana Bertonceli Silva

COMISSÃO EXAMINADORA


Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares – Orientador
Universidade Federal do Espírito Santo – UFES


Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo - Examinador interno
Universidade Federal do Espírito Santo – UFES


Prof. Dr. Juan Manuel Parda – Examinador externo
Universidade Federal Fluminense - UFF

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do
Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Vitória (ES), 29 de abril de 2016.

A Deus, meus pais, meu namorado, meu irmão e familiares que estiveram sempre ao meu lado e me apoiaram em cada momento desse trabalho.

Aos meus orientadores que sempre se dispuseram a me ajudar, guiando no melhor caminho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida, saúde e sabedoria.

Aos meus pais Maria das Graças e Carlos Roberto pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

Ao meu namorado Leonardo pelo companheirismo, amor e carinho que foram fundamentais para a minha jornada nesse trabalho.

Ao meu irmão Luciano e minha cunhada Bartira pelo apoio e estadia em suas residências para a realização dos experimentos na UFF.

Aos meus orientadores Sergio e Marcelo, que sempre estavam dispostos a me aconselhar e orientar.

Aos meus amigos e familiares, em especial, Panmela Merlo, Letícia Carlesso e Camila Rios .

Aos amigos do Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) da UFF, em especial professor Juan e Carmen que me acolheram de forma tão carinhosa.

A UFES pela oportunidade de estudo, em especial a Andréia por estar sempre disposta a resolver os problemas administrativos.

A UFRGS pela ajuda dada em alguns ensaios.

Agradeço o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP –, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI.

RESUMO

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são utilizados na indústria de petróleo e gás. Eles representam uma alternativa econômica aos aços duplex na construção de tubulações “onshore” e “offshore”, por oferecerem menor custo de produção. Tais aços oferecem boa resistência à corrosão em ambientes contendo CO_2 e H_2S . A combinação única de preço relativamente baixo, elevada resistência mecânica e à corrosão, como também boa soldabilidade, tornou o material muito atrativo. Outras aplicações desses aços inoxidáveis estão relacionadas com componentes de turbina, hélices marítimas, peças e dutos de aeronaves. O aço em estudo foi submetido a diferentes tratamentos térmicos de têmpera e revenido, obtendo diferentes microestruturas caracterizadas por análise termodinâmica, microscopia óptica e eletrônica de varredura. Estas por sua vez foram relacionadas com a resistência à corrosão, fazendo uso dos ensaios de polarização eletroquímica com reativação cíclica e polarização potenciodinâmica em solução contendo cloreto [0,6M NaCl]. Quanto ao comportamento mecânico, foi utilizado como ferramentas os ensaios de dureza Vickers e o Charpy Instrumentado. Apenas na condição de têmpera simples a 1000 °C não foi observada sensitização e em algumas amostras foi possível detectar dois potenciais de pite. Quanto ao comportamento mecânico, devido à fragilidade ao revenido, as amostras revenidas a 500°C demonstram fragilidade quanto à propagação da fratura, diferente das demais condições de tratamento térmico estudadas.

Palavras-chave: Aços supermartensíticos, Tratamentos térmicos, Microestrutura, Corrosão, Dureza, Charpy Instrumentado.

ABSTRACT

Supermartensíticos stainless steels are used in the oil and gas industry. They represent an economic alternative to duplex steels in the construction of pipelines "onshore" and "offshore" by offering lower production costs. These steels provide good corrosion resistance in environments containing CO₂ and H₂S. The unique combination of relatively low cost, high mechanical strength and corrosion resistance as well as good weldability becomes very attractive material. Other applications of stainless steels are related to turbine components, marine propellers, aircraft parts and ducts. The steel study was submitted to different thermal treatments of quenching and tempering, obtaining different microstructures characterized by thermodynamic analysis, optical microscopy and scanning electron. These were in turn related to corrosion resistance, by making use of electrochemical polarization tests with cyclic potentiodynamic polarization, and reactivation solution containing chloride [0.6M NaCl]. As regards the mechanical behavior, it was used as tools to Vickers hardness test and the Charpy instrumented. Only in simple quenching condition to 1000 ° C was observed sensitization and in some samples could be detected two potential pitting. As regards the mechanical behavior, due to tempering brittleness, the samples tempering at 500 ° C showed weak as to fracture propagation, different from the other heat treatment conditions studied.

Key-words: Supermartensitic Steel, Heat treatments, Microstructures, Corrosion, Hardness, Instrumented Charpy.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1	Aços Inoxidáveis	8
2.1.1	Aços Inoxidáveis Martensíticos.....	9
2.1.2	Aços inoxidáveis Supermartensíticos (AISM)	10
2.2	Tratamentos térmicos em Aços Inoxidáveis Supermartensíticos	12
2.2.1	Fragilidade do Revenido	15
2.2.2	Endurecimento Secundário	15
2.2.3	Propriedades dos aços supermartensíticos	16
2.3	Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos	18
2.3.1	Corrosão intergranular e sensibilização em aços supermartensíticos	18
2.3.2	Corrosão por pites	19
2.4	Ensaio de corrosão	20
2.4.1	Polarização potenciocinética com reativação cíclica (PERC)	20
2.4.2	Polarização cíclica em solução de cloretos	22
2.5	Tenacidade	24
2.6	Charpy Instrumentado	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1	Composição Química.....	29
3.2	Tratamentos Térmicos	29
3.3	Dilatometria	31
3.4	Análise por termodinâmica computacional	31

3.5	Ensaios de caracterização	31
3.5.1	Caracterização microestrutural por microscopia	31
3.5.2	Caracterização microestrutural por ensaios magnéticos	32
3.6	Ensaios mecânicos	35
3.6.1	Ensaio de dureza Vickers.....	35
3.6.2	Ensaio de impacto Charpy Instrumentado	35
3.7	Ensaios de corrosão	39
3.7.1	Polarização eletroquímica de reativação cíclica	40
3.7.2	Polarização potenciodinâmica cíclica em solução contendo cloreto	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	Dilatometria	42
4.2	Análise por termodinâmica computacional	42
4.3	Quantificação de austenita por medidas magnéticas	43
4.4	Análises por microscopia	45
4.4.1	Microscopia ótica.....	45
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
4.5	Propriedades mecânicas.....	52
4.5.1	Ensaio de dureza Vickers.....	52
4.5.2	Charpy Instrumentado.....	54
4.5.3	Validação dos Valores de Tenacidade	72
4.6	Ensaios de corrosão	73
4.6.1	Polarização potenciocinética com reativação cíclica (PERC)	73
4.6.2	Polarização potenciodinâmica cíclica em solução contendo cloreto	83
5	CONCLUSÕES	88
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90

7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
8	APÊNDICE A.....	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama Fe-Cr para teor de C abaixo de 0,1% [14].	11
Figura 2- Imagens de TEM de amostra AIS revenido a 625 °C mostrando austenita retida ocorrendo nas regiões inter-ripa - Campo brilhante (a) e de Campo escuro (b) [18].	13
Figura 3 - Diagrama mostrando a quantidade de austenita presente na microestrutura 13%Cr-6%Ni após resfriamento para diferentes temperaturas de revenido, ilustrando o efeito da aplicação de temperaturas de revenido próximas e excessivas a A1 [21]	14
Figura 4 - Endurecimento Secundário em Aço Inoxidável Supermartensítico - Adaptado [26].	16
Figura 5- Influência do teor de C sobre a tenacidade e temperatura de transição dos aços e comparado aos aços supermartensíticos [28].	17
Figura 6 – Micrografia de um aço supermartensítico utilizando microscópio eletrônico de varredura mostrando ataque de corrosão inter ripas [31].	19
Figura 7 - Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo para o aço inoxidável AISI 304 sensibilizado [35].	22
Figura 8 - Curvas típicas de polarização cíclica em solução de cloretos: (a) Ligas de titânio; (b) Aços inoxidável.	23
Figura 9 - Curvas representativas da polarização potenciodinâmica cíclica de duas ligas, determinadas a 25°C na solução 3,5% NaCl [37]	24
Figura 10 - Representações esquemáticas do comportamento tensão-deformação para materiais frágeis e dúcteis [2].	25
Figura 11 - Curva típica carga-tempo em um ensaio de impacto Charpy [40].	26
Figura 12 - Partição de energia e correspondente superfície de fratura [40].	27
Figura 13 - Ilustração das quatro condições de tratamentos térmicos de têmperas realizados: a) TS; b) TD; c) TT.	30
Figura 14 - Exemplo da curva Magnetização <i>versus</i> Campo Aplicado da amostras TT-300.	34
Figura 15 - Croqui do corpo de prova Charpy reduzido [47].	35
Figura 16 - Aparelho que foi utilizado para a realização do ensaio Charpy Instrumentado.	36
Figura 17 - Ilustração esquemática da célula de corrosão utilizada nos ensaios de corrosão.	39
Figura 18 - Eletrodo utilizado nos ensaios de corrosão.	40
Figura 19 - Curva dilatométrica do aço supermartensítico em estudo	42

Figura 20 - Micrografia da amostra TS, composta de austenita prévia e, em seu interior, ripas de martensita (ataque: ataque eletrolítico em solução 40% HNO_3).....	46
Figura 21 - Micrografia da amostra TD, austenita prévia e, em seu interior, ripas de martensita (ataque: ataque eletrolítico em solução 40% HNO_3).....	46
Figura 22 - Micrografia da amostra TT, austenita prévia e, em seu interior, ripas de martensita (ataque: ataque eletrolítico em solução 40% HNO_3).....	47
Figura 23 - Micrografia da amostra TS-650, presença de nitreto de titânio (estão representados pela coloração preta) (ataque: Oxálico).....	47
Figura 24 - Micrografia da amostra TS-500. Contornos de grãos bem revelados de austenita prévia. (Ataque eletrolítico em solução 0,25 M H_2SO_4 + 0,1 M KSCN).....	48
Figura 25 - Micrografia da amostra TD-500. Contornos de grãos bem revelados de austenita prévia (Ataque eletrolítico em solução 0,25 M H_2SO_4 + 0,1 M KSCN).....	48
Figura 26 - Imagem de MEV da amostra TS, mostrando carbonetos finos de titânio dispersos pela matriz e partículas de TiN (umas dessas partículas se encontra na parte inferior esquerda da imagem).	49
Figura 27 - Imagem de MEV da amostra TD em que também se observa um aumento da fração volumétrica de carbonetos de titânio finos dispersos pela matriz (ataque: Villela).	50
Figura 28 - Imagem de MEV da amostra TT, elevada quantidade de carbonetos de titânio finamente dispersos pela matriz (ataque: Villela).	50
Figura 29 - Amostra TD mostrando microestrutura pouco refinada sem comparada com a amostra TT (Figura 30). Imagens compostas por BSE/SE.....	51
Figura 30 - Microestrutura de TT, mostrando aparentar composição heterogênea. Observa-se carbonetos de titânio (forma arredondada) dispersos pela matriz. Imagens compostas por BSE/SE.	52
Figura 31- Relação entre dureza Vickers e tratamento térmico aplicado.....	54
Figura 32- Gráfico representando a energia absorvida nas diferentes condições de tratamento térmico.	55
Figura 33 - Relação da porcentagem de austenita com a tenacidade ao impacto para cada condição de têmpera.	56
Figura 34 - Gráfico da Dureza em função da Tenacidade.	58
Figura 35 – Curva carga <i>versus</i> deflexão para a condição de tratamento TS.....	59
Figura 36 - Curva carga <i>versus</i> deflexão para a condição de tratamento TD-500.	60
Figura 37 - Curva carga <i>versus</i> deflexão para a condição de tratamento TT-650.....	60

Figura 38 - Ilustração esquemática para o cálculo dos estágios de energia para a condição TT-650.	61
Figura 39 - Imagens extraídas do estereomicroscópico da amostra TS-500	63
Figura 40 - Imagens extraídas do estereomicroscópico da amostra TS-650.	63
Figura 41 - Análise da região embaixo do entalhe da superfície de fratura no MEV da amostra TS. Presença de precipitados nas microcavidades.	65
Figura 42 - Análise da região central da superfície de fratura no MEV da amostra TS. Estrias de rasgamento entre as facetas de clivagem.	65
Figura 43 - Análise pelo MEV da região fratura mais afastada ao entalhe da amostra TS. Presença de inclusão não identificada.	66
Figura 44 - Análise da região embaixo do entalhe no MEV da amostra TS-500. Presença de diversos planos de clivagem e alguns dimples.	66
Figura 45 - Análise da região central no MEV da amostra TS-500. Região de fratura frágil, região de fratura composta por facetas de clivagem.....	67
Figura 46 - Análise pelo MEV da região fratura mais afastada ao entalhe da amostra TS-500. Planos de clivagem em diferentes orientações e alguns poucos dimples.	67
Figura 47 - Análise da região embaixo do entalhe no MEV da amostra TS-650. Modo de fratura dúctil caracterizado pela presença de diversos “dimples”.	68
Figura 48 - Análise da região central no MEV da amostra TS-650. Região de fratura composta de microcavidades de diversos tamanhos.	68
Figura 49 – Análise pelo MEV da região fratura mais afastada ao entalhe da amostra TS-650. Modo de fratura dúctil, presença de diversos “dimples”.	69
Figura 50 - Tenacidade à Fratura Elasto-Plástica Dinâmica Aparente em função das condições de tratamento térmico, considerando a energia de iniciação da trinca como 80% da energia máxima.	71
Figura 51 - Tenacidade à Fratura Elasto-Plástica Dinâmica Aparente em função das condições de tratamento térmico, considerando a energia de iniciação da trinca como a energia máxima.	72
Figura 52 - Curva DL-EPR das amostras TS, TD e TT.	74
Figura 53 - Imagens da amostra TS após o ensaio DL-EPR.	75
Figura 54 - Imagens da amostra TD após o ensaio DL-EPR.....	76
Figura 55 - Imagens da amostra TT após o ensaio DL-EPR.	76
Figura 56 - Grau de sensitização versus Temperatura de Revenido - Ir/Ia	77

Figura 57 - Grau de sensitização versus Temperatura de Revenido - Ar/Aa.	77
Figura 58 - Imagens da amostra TT-500 após os ensaios DL_EPR mostrando grande quantidade de cavidades.	78
Figura 59 - Imagens da amostra TT-650 após os ensaios DL_EPR mostrando a microestrutura composta de martensita revenida e austenita reversa.	79
Figura 60 - Microestrutura da amostra TS-650 revelada pelo ataque Vilela.....	80
Figura 61 - Amostra TS-650 após o ensaio DL-EPR.	80
Figura 62- Amostras TT-650 após o ensaio DL-EPR.	81
Figura 63 - Curvas DL-EPR da amostra TS-DT1.	82
Figura 64 - Curvas DL-EPR da amostra TS-650.....	82
Figura 65 - Curva do ensaio de polarização anódica da amostra TS.....	84
Figura 66 - Curva do ensaio de polarização anódica da amostra TS-500.	85
Figura 67 - Curva do ensaio de polarização anódica da amostra TS-650.	85
Figura 68 - Curva do ensaio de polarização anódica da amostra TD.	86
Figura 69 - Curva do ensaio de polarização anódica da amostra TT.	86
Figura 70 - Curva obtida do ensaio de polarização anódica da amostra TS-DT1.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferença na composição química dos três grupos de aço inoxidável supermartensítico [17].	12
Tabela 2: Composição química do aço em estudo (% em peso).	29
Tabela 3: Condições de tratamento das amostras e seus respectivos ensaios a serem realizados	30
Tabela 4: Porcentagem das fases prevista com o Thermocalc para as cinco temperaturas de interesse.	43
Tabela 5: Resultado dos ensaios de magnetização.	44
Tabela 6: Comparação de tenacidade ao impacto a -46°C e 22°C.	57
Tabela 7: Energias 1, 2 e 3 em valores absolutos para cada condição de tratamento térmico.	61
Tabela 8: Área das propagações dúctil e frágil medidas no estereoscópio.	70
Tabela 9: Parâmetros a serem avaliados para a validação de J_{ID}	73
Tabela 10: Parâmetros I_r/I_a e A_r/A_a das amostras TS, TD e TT (média de 3 ensaios).	74
Tabela 11: Valores médios dos potenciais de pite das amostras ensaiadas.	84

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O bom desempenho dos aços inoxidáveis supermartensíticos é o resultado obtido ao se manter baixo o teor de carbono (teor inferior a 0,03%), aumentar o teor de níquel para a faixa de 4 a 6% com o objetivo de suprimir a formação da ferrita delta através da estabilização da fase austenítica. Além disso, possuem concentrações de cromo em torno de 12-17%, o que propicia boa resistência à corrosão. Outros elementos de liga como titânio e nióbio podem ser adicionados com o intuito de melhorar a resistência à corrosão intergranular e as propriedades mecânicas. Já o molibdênio catalisa o efeito do cromo na resistência à corrosão, mas não deve ser adicionado em excesso por ser estabilizador de ferrita- δ . A redução do teor de carbono promove a elevação do teor de cromo efetivo na liga, além de diminuir a tendência de formar microestruturas de maior resistência mecânica, porém mais frágeis, sendo possível então, uma melhoria na soldabilidade dos aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM).

Devido às propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos serem fortemente dependentes da microestrutura, as mesmas podem ser modificadas por tratamento térmico. A fim de se obter a microestrutura desejada, o processo de tratamento térmico final deverá consistir de têmpera e revenido simples ou duplo, acima de A1 (no caso dos aços hipoeutetóides, a temperatura A1 separa o campo ferrítico do campo austenita mais ferrita).

A microestrutura comum dos aços inoxidáveis supermartensíticos depois de temperado e revenido, consiste de martensita revenida e austenita reversa, mas também algumas vezes pode-se encontrar ferrita- δ . É muito difícil remover a ferrita-delta através dos tratamentos térmicos convencionais, exceto em recozimento em elevadas temperaturas.

O objetivo dessa dissertação é obter diferentes microestruturas, através de tratamentos térmicos envolvendo têmpera e revenido, e correlacionar as mesmas com a resistência a corrosão e propriedades mecânicas.

Foi observado que quanto menor a temperatura de encharque, maior será a precipitação de carbonetos devido à baixa temperatura de solubilização. Logo o cromo irá

segregar em torno desses carbonetos formando zonas empobrecidas deixando a região susceptível à corrosão intergranular. O revenido na temperatura de 500°C provoca o fenômeno chamado fragilidade ao revenido, o que influenciará no comportamento mecânico o material deixando o mesmo mais fragilizado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são um grande grupo de ligas especiais desenvolvidos principalmente para resistir à corrosão. Outras características desejáveis podem incluir ~~como~~ excelente conformabilidade, alta temperatura ambiente e tenacidade criogênica, e boa resistência à oxidação e fluência em temperaturas elevadas [1]. O elemento de liga predominante é o cromo com concentração no mínimo de 11 % em peso [2]. A presença do cromo melhora a resistência à corrosão devido à formação de um filme de óxido estável na superfície, entretanto, se adicionado sozinho, o mesmo tende a diminuir o campo austenítico e favorecer a formação de ferrita, tornando-se necessária a adição de elementos de liga como níquel e manganês [3].

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em 4 grupos principais, de acordo com a(s) fase(s) predominante(s): martensíticos, ferríticos, austeníticos e austenito-ferríticos (duplex).

Os aços ferríticos apresentam a estrutura cúbica de corpo centrado em praticamente todo o intervalo de temperaturas abaixo da temperatura líquidus do aço. A estrutura ferrítica não apresenta transformação de fases no estado sólida, exceção feita aos aços semi-ferríticos mais antigos que podem formar um pouco de austenita em altas temperaturas. Este fato justifica a elevada tendência ao crescimento de grãos destes aços. A austenita que se forma em aços como o AISI 430 pode se transformar em martensita se o resfriamento for rápido, fato muito comum na ZTA de juntas soldadas. Para evitar esta martensita mais frágil e susceptível à corrosão, os aços ferríticos mais modernos possuem mais baixos teores de elementos intersticiais e adição de elementos estabilizadores como Nb e Ti.

Os aços inoxidáveis austeníticos são bastante conformáveis e apresentam elevada tenacidade, inclusive em baixas temperaturas. A estrutura CFC também é resistente à fluência, o que faz com que esses aços também possam ser empregados em temperaturas elevadas. Recentemente aços inoxidáveis de mais altos teores de Cr, Mo, Ni e N foram desenvolvidos para apresentar elevada resistência à corrosão localizada e melhor resistência à corrosão sob tensão do que os aços austeníticos convencionais (AISI 303, 304L, 316, 316L, 321, 347). São os chamados aços inoxidáveis super-austeníticos.

Os aços de estrutura austeno-ferrítica englobam os “lean-duplex”, “duplex”, “super-duplex” e “hyper-duplex”. Nesta sequência aumentam os teores de Cr, Mo e N, elementos que melhoram a resistência à corrosão localizada, e compõem o índice PREN (“pitting resistance equivalente number”). Algumas fórmulas para o PRE_N estão escritas nas Equações 1 e 2, sendo a Equação 2, a resistência equivalente ao pite para aços com adição de tungstênio [4]:

$$PRE_N = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N) \quad (1)$$

$$PRE_W = \%Cr + 3,3 [\%Mo + 0,5(\%W)] + 16(\%N) \quad (2)$$

Nos aços inoxidáveis austeníticos, a resistência mecânica também é desenvolvida pelo trabalho a frio e pela formação de martensita induzida por deformação. Aços inoxidáveis martensíticos podem ser tratados termicamente por têmpera e revenido a fim aumentar dureza e resistência mecânica [1].

2.1.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são endurecidos pelo tratamento térmico de têmpera que, como se sabe, provoca a transformação martensítica adifusional (dependendo da velocidade de resfriamento e da composição química do aço) nos aços. Adições de elementos de liga em concentrações significativas produzem alterações perceptíveis na microestrutura final [2]. Esse material pode ser aplicado não só em condições que se requer resistência à corrosão, mas também quando se deseja elevada resistência mecânica, alta dureza e resistência ao desgaste [1]. Pode-se que dizer que os aços martensíticos se credenciam como materiais com que fornecem um bom compromisso entre resistência mecânica e resistência à corrosão.

Os aços inoxidáveis martensíticos apresentam pouca utilização nas linhas de produção das indústrias petrolíferas devido à sua susceptibilidade à corrosão sob tensão em ambientes ligeiramente ácidos [5]. Além disso, infelizmente, nesses aços inoxidáveis pode ocorrer perda de resistência causada pela fragilização no contorno de grão, consequência da precipitação do carboneto de cromo e formação da ferrita delta. A fim de contornar esses problemas metalúrgicos deletérios relacionados aos constituintes da microestrutura, uma nova

classe de aços inoxidáveis martensíticos conhecido como supermartensíticos foi desenvolvida a partir da década de 1990 [6].

2.1.2 Aços inoxidáveis Supermartensíticos (AISM)

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são utilizados na indústria de petróleo e gás. Eles representam uma alternativa econômica aos aços duplex na construção de tubulações “onshore” e “offshore”, por oferecer menor custo de produção e possuem resistência à corrosão melhor se comparado aos aços carbono com inibidores de corrosão [7]. Eles também têm sido usados em componentes de turbina, hélices marítimas, peças e dutos de aeronaves [8].

Tais aços oferecem boa resistência à corrosão em ambientes contendo CO_2 e H_2S [9]. A combinação única de preço relativamente baixo, elevada resistência mecânica e à corrosão e boa soldabilidade tornou o material muito atrativo [10].

A melhoria no desempenho desses materiais foi o resultado obtido ao se reduzir o teor de carbono ($\leq 0,03\%$) e aumentar o teor de níquel (4 a 6 %Ni) para ampliar o campo austenítico e suprimir a formação da ferrita. Outros elementos de liga, como Mo, Nb, Ti e Cu também foram incorporados à composição de alguns AISM. Os primeiros AISM possuem 11 a 13 %Cr. Nestes aços, a adição de Mo é feita com o intuito de melhorar a resistência à corrosão e a resistência mecânica, provavelmente por um efeito de precipitação no revenido. Entretanto, a adição de Mo em excesso pode provocar a formação de ferrita e até mesmo compostos intermetálicos. Assim, os aços com mais alto teor de Mo, possuem Ni mais alto para garantir a estrutura austenítica em alta temperatura. Por outro lado, o aumento do teor total de elementos de liga também pode provocar a retenção de austenita no tratamento de têmpera. Ti e Nb podem ser adicionados com o intuito de melhorar a resistência à corrosão intergranular e as propriedades mecânicas [11] [6].

A redução do teor de carbono promove a elevação do teor de cromo efetivo na liga, além de diminuir a tendência de formar microestruturas de maior resistência, porém mais frágeis, sendo possível então, uma melhoria na soldabilidade dos AISM [12].

O cromo é o elemento essencial para promover ao aço as características de inoxidável devido à formação de um filme passivo e espontâneo que é aderente na superfície do aço. Um mínimo de 11% de cromo é necessário para a formação desse filme e uma vez

formado, o mesmo atua como uma barreira que isola o metal de boa parte dos ambientes corrosivos externos.

Através do diagrama Fe-Cr mostrado na Figura 1, pode-se observar a formação da ferrita- δ através do resfriamento da liga fundida, como também a formação da ferrita- α quando se tem um resfriamento a partir da austenita. Dependendo do teor de cromo, pode-se ter uma microestrutura ferrítica, martensítica ou mista, a depender da composição química [13].

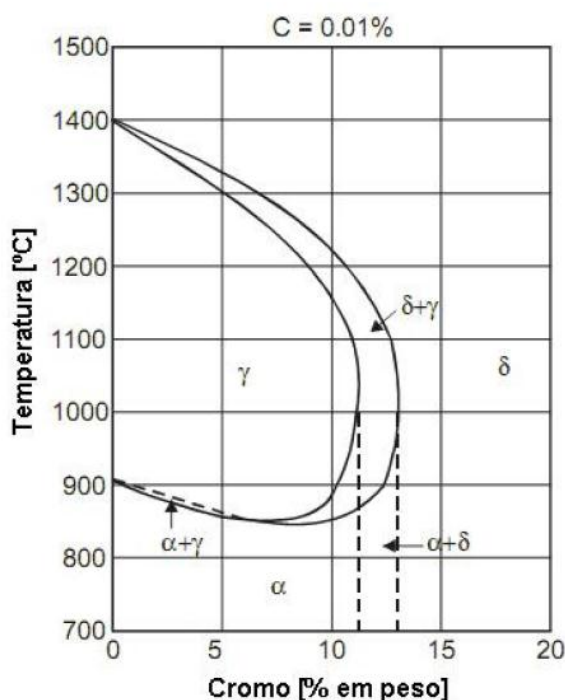


Figura 1 - Diagrama Fe-Cr para teor de C abaixo de 0,1% [14].

Considerando apenas os teores de Fe e Cr, para teores de cromo abaixo de 12%, uma microestrutura totalmente martensítica é possível de ocorrer se o aquecimento do aço se estender até o campo austenítico, acontecendo assim, a transformação da austenita em martensita. Entretanto, quando o teor de cromo se encontra superior a 14% ter-se-á uma liga completamente ferrítica, não sendo possível o endurecimento por têmpera. Os semi-ferríticos se encontram entre o campo austenítico e a região totalmente ferrítica do diagrama, a microestrutura destes consiste de ferrita- δ e martensita formada através do resfriamento rápido da austenita [13].

Os primeiros aços supermartensíticos foram classificados em três grupos: baixa liga (11Cr-2Ni), média liga (12Cr-4,5Ni-1,5Mo) e alta liga (12Cr-6,5Ni-2,5Mo), com faixas

de composição são mostradas na Tabela 1. Esses grupos possuem propriedades mecânicas semelhantes, diferindo entre si quanto a sua resistência a corrosão e temperatura de início de formação da martensita, M_i . A natureza e agressividade do ambiente irão influenciar na escolha da classe mais adequada a determinada aplicação [15] [16].

Tabela 1: Diferença na composição química dos três grupos de aço inoxidável supermartensítico - Fe balanço. [17].

Ligas	%C (max)	%N (max)	%S (max)	%Si (max)	%Mn (max)	%P (max)	%Cu (max)	%Cr	%Ni	%Mo
11Cr 2,5Ni	0,015	0,012	0,002	0,4	2	0,03	0,2- 0,6	10,5- 1,5	1,5- 1,5	0,1
12Cr 4,5Ni 1,5Mo	0,015	0,012	0,002	0,4	2	0,03	0,2- 0,6	11-13	4-5	1-2
12Cr 6,5Ni 2,5Mo	0,015	0,012	0,002	0,4	2	0,03	0,2- 0,6	11-13	6-7	2-3
17Cr 3,5Ni 2,5Mo	0,0027	0,012	0,005	0,0256	0,3-1	0,03	0,8-1	15-17	3-4	2-3

2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS

As propriedades dos aços inoxidáveis supermartensíticos são muito influenciadas pelos tratamentos térmicos. As propriedades mecânicas são fortemente dependentes da microestrutura composta por martensita com filme de austenita retida nos contornos das agulhas martensíticas.

A fim de se obter a microestrutura mais desejada, o tratamento térmico final deverá consistir de têmpera e revenido. A têmpera consiste na austenitização (acima de A_3) seguida por um resfriamento rápido até temperatura ambiente. No caso do revenido, o aquecimento se dá acima de A_1 , podendo ser simples quando é procedido apenas uma vez ou duplo se for realizado duas vezes.

Na têmpera, nem toda fase austenítica é transformada em martensita, com isso a austenita remanescente é denominada austenita retida, sua presença é relatada ser muito

efetiva no restabelecimento da tenacidade e alongação, mas diminui as propriedades mecânicas. A Figura 2 mostra a austenita retida entre as agulhas martensíticas [18].

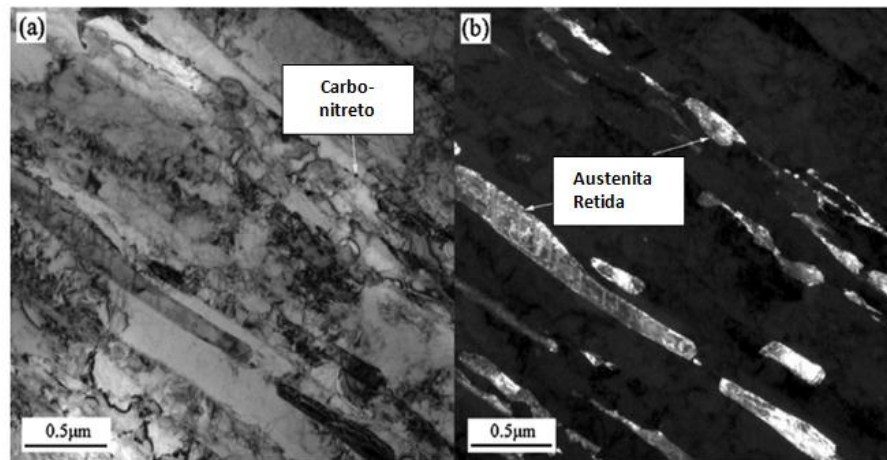


Figura 2- Imagens de TEM de amostra AIS revenido a 625 °C mostrando austenita retida ocorrendo nas regiões inter-ripa - Campo brilhante (a) e de Campo escuro (b) [18].

O revenido conduzido pouco acima da temperatura A_1 leva a formação de uma austenita enriquecida em elementos de liga, austenita reversa, os quais reduzem M_s e tornam a fase austenítica estável. A fração de austenita reversa varia com a temperatura e tempo de revenido e também do teor dos elementos estabilizadores da austenita.

Em temperaturas de revenido muito maior que A_1 (acima de 620°C), ocorre a transformação parcial da martensita em austenita reversa instável, menos rica em elementos de liga, que resulta em martensita não-revenida durante o resfriamento, que acaba por reduzir a tenacidade do aço [19].

A Figura 3 ilustra o efeito deste fenômeno na microestrutura de um aço 13 %C-6 %Ni, em que é apresentada a quantidade de austenita presente em função da temperatura de revenido. Para temperaturas que excede muito a temperatura de A_1 , há uma quantidade menor de austenita na microestrutura final após o resfriamento se comparada com a originalmente formada na temperatura de revenido, pois parte dela foi transformada em martensita não revenida [20].

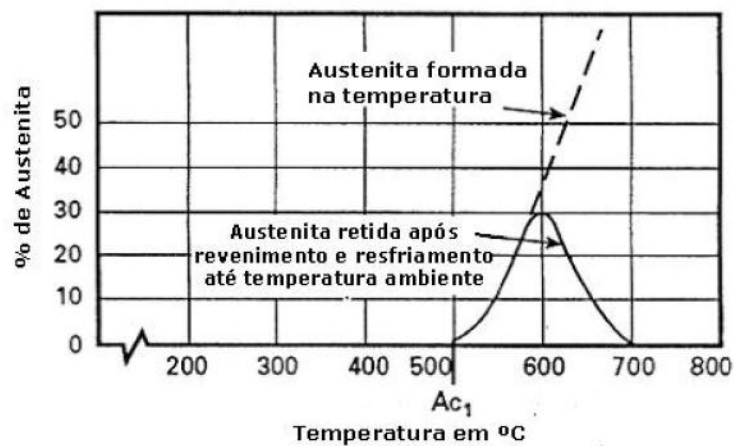


Figura 3 - Diagrama mostrando a quantidade de austenita presente na microestrutura 13%Cr-6%Ni após resfriamento para diferentes temperaturas de revenido, ilustrando o efeito da aplicação de temperaturas de revenido próximas e excessivas a A1 [21]

A martensita não revenida, formada após o revenido, pode ser eliminada através da aplicação de um segundo ciclo de revenido. A aplicação de um duplo revenido tende a resultar em uma maior quantidade de austenita com uma distribuição mais uniforme na microestrutura final dos aços inoxidáveis supermartensíticos [22].

A microestrutura comum dos aços inoxidáveis supermartensíticos depois da têmpera e revenido é constituída por martensita revenida e austenita reversa, mas também algumas vezes pode-se encontrar ferrita- δ . É muito difícil remover a ferrita-delta através dos tratamentos térmicos convencionais, exceto em recozimento em elevadas temperaturas [6].

A ferrita- δ traz efeitos indesejados sobre a dureza, tenacidade e resistência à corrosão quando presente na microestrutura de aços inoxidáveis supermartensíticos. A dureza Vickers desta fase é baixa quando comparada com a da martensita não-revenida de baixo carbono [20].

2.2.1 Fragilidade do Revenido

A fragilidade ao revenido é uma condição de fragilidade que se desenvolve em aços endurecidos ao carbono ou ligados depois de serem revenidos por um longo tempo ou resfriados de forma lenta no intervalo de temperatura entre 375 a 575 °C. Fraturas catastróficas muitas vezes são atribuídas à fragilidade ao revenido e um grande estudo tem sido feito para determinar causas e soluções ao fenômeno [1].

Em alguns aços, o revenido pode resultar em uma redução na tenacidade média que pode ser medida através de ensaios de impacto. Acredita-se que os aços susceptíveis à fragilização por revenido contêm concentrações apreciáveis dos elementos de liga manganês, níquel ou cromo, dentre outros. A presença desses elementos desloca a transição dúctil-frágil para temperaturas significativamente maiores, podendo tornar o material frágil na temperatura ambiente [2].

Acredita-se que, para muitos aços temperados e revenidos, a fragilidade do revenido se deva à segregação de impurezas nos contornos de grão da austenita prévia. As impurezas mais prejudiciais são antimônio, fósforo, estanho e arsênio. Relativamente, pequenas quantidades desses elementos, da ordem de 100 ppm ou menos, tem se mostrado como causa para a fragilidade ao revenido. Como dito anteriormente, aços ligados são os mais susceptíveis, entretanto a adição de molibdênio minimiza o fenômeno [1].

Para Horn, a fragilização da martensita revenida não pode ser atribuída a um único mecanismo, mas sim a soma de três prováveis fatores: precipitação de carbonetos, austenita instável e segregação de impurezas [23].

Nos aços inoxidáveis martensíticos a fragilização ocorre quando o material é revenido entre 450°C e 550°C. A causa principal está relacionada pela precipitação de carbonetos de cromo na forma Cr_{23}C_6 nos contornos de grãos da austenita prévia [24].

2.2.2 Endurecimento Secundário

Se a temperatura do revenido estiver entre 400°C-600°C, pode ocorrer o endurecimento secundário devido à precipitação de carbonetos, o que resulta em um pequeno aumento na dureza após o revenido.

Na Figura 4 observa-se o efeito de endurecimento devido à formação de carbonetos, Cr_7C_3 , durante o tratamento de revenido entre 400°C - 600°C . Em elevadas temperaturas de revenido, os carbonetos Cr_7C_3 se transformam em Cr_{23}C_6 .

Entretanto, a resistência à corrosão do aço diminui assim como a precipitação de carbonetos diminuem o teor de cromo na matriz. Para os aços com baixo teor de carbono o endurecimento secundário conduz a uma redução da tenacidade do material.

Como pode ser visto também Figura 4, o efeito de endurecimento secundário pode ser aumentado pela adição de molibdênio. Este efeito é devido à precipitação de $(\text{Cr}, \text{Mo})_2\text{C}$ [25].

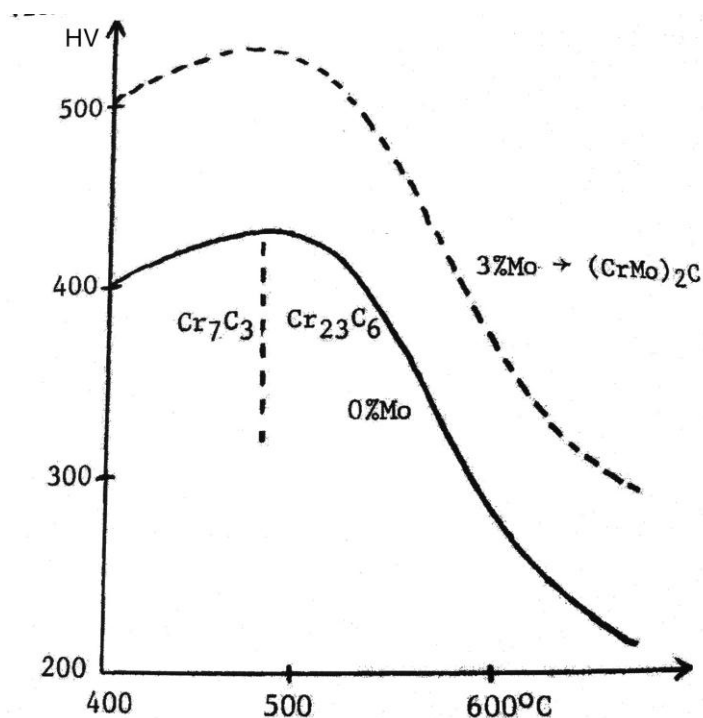


Figura 4 - Endurecimento Secundário em Aço Inoxidável Supermartensítico - Adaptado [26].

2.2.3 Propriedades dos aços supermartensíticos

As propriedades dos aços inoxidáveis supermartensíticos são fortemente dependentes do balanço entre o efeito de amolecimento produzido pela austenita retida, a

eliminação de discordâncias com a matriz martensítica, efeito de endurecimento secundário produzido por precipitados e a retransformação da austenita reversa em martensita [6].

Usualmente, martensita revenida de baixo carbono exibe morfologia de ripas, o que pode ser notado em baixas temperaturas de revenido. Com o aumento da temperatura de revenido, as ripas de martensita começam a engrossar, mostrando claramente a redução na quantidade de austenita retida. A resistência mecânica e dureza dos aços supermartensíticos também se devem à presença de martensita.

A junção do baixo teor de carbono com a combinação com os tratamentos térmicos adequados, leva a temperaturas de transição mais baixas como pode ser visto na Figura 5. Com isso é possível alcançar uma boa tenacidade ao impacto mesmo em baixas temperaturas [27].

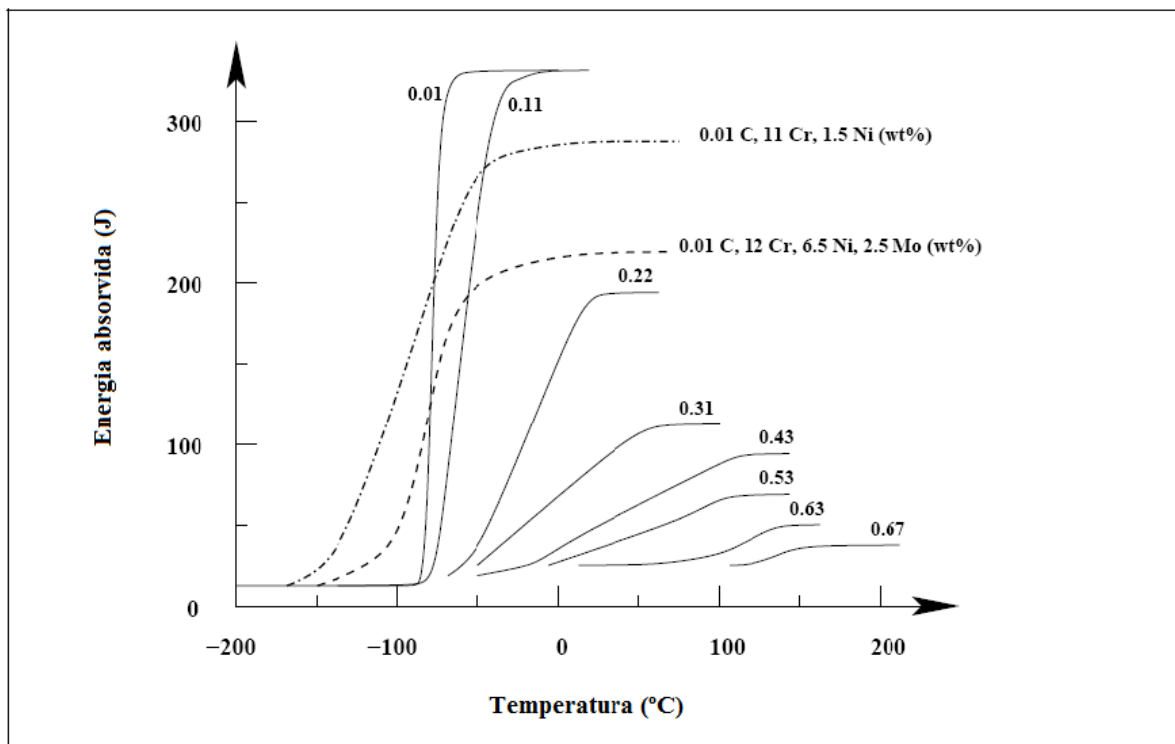


Figura 5- Influência do teor de C sobre a tenacidade e temperatura de transição dos aços e comparado aos aços supermartensíticos [28].

2.3 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS

De modo simplista, pode-se dizer que os aços inoxidáveis supermartensíticos possuem resistência à corrosão.

O tipo mais comum de corrosão em aços supermartensíticos usados em “flowlines” está relacionado com a presença de CO_2 e H_2S . Segundo KONDO [25], ainda não há definido com clareza a concentração máxima de sulfetos que esse aço consegue suportar [29].

2.3.1 Corrosão intergranular e sensibilização em aços supermartensíticos

A corrosão intergranular é uma forma de corrosão localizada e também pode ser considerada seletiva, pois ocorre em regiões sensibilizadas dos aços inoxidáveis, sendo um resultado de tratamentos térmicos inadequados, soldagem ou serviço em altas temperaturas. Esse tipo de corrosão está ligado ao fenômeno de sensibilização [30].

No processo de sensibilização clássico há a formação de precipitados ricos em cromo nos contornos de grãos, com o consequente empobrecimento desse elemento na matriz adjacente. Consequentemente, a camada passiva que se forma nessas regiões pobres em cromo não é estável, deixando a região mais susceptível ao ataque de corrosão. Nesse aspecto, a corrosão intergranular pode assemelhar-se a uma célula galvânica, em que os grãos são a área catódica, e os correspondentes limites de grão são os anodos. Esse fato que resulta numa elevada área catódica em relação a uma área anódica [31].

Mesmo com o baixo teor de carbono, são observadas trincas de corrosão sobtensão intergranular em aços inoxidáveis supermartensíticos nas zonas afetadas por calor devido à formação de regiões depletadas, consequência do fenômeno denominado sensibilização.

A Figura 6 mostra a micrografia obtida através do microscópio eletrônico de varredura de um aço supermartensítico em que se podem observar ataques de corrosão intergranular ocasionado pela precipitação de carboneto de cromo e também possivelmente de Fe_2Mo [31].

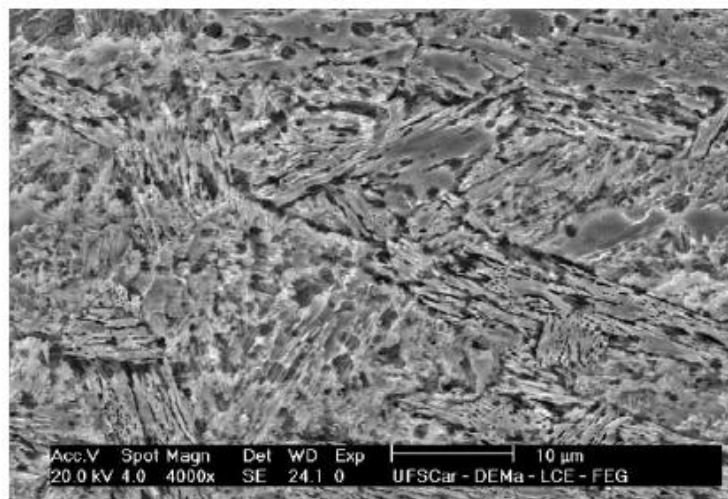


Figura 6 – Micrografia de um aço supermartensítico utilizando microscópio eletrônico de varredura mostrando ataque de corrosão inter ripas [31].

Na martensita a precipitação pode não estar restrita aos contornos de grão da austenita prévia, ou seja, pode ocorrer entre as ripas desta estrutura. Ainda assim, o fenômeno causa queda de resistência à corrosão e pode ser chamado de sensitização. Outras fases também influenciam na corrosão intergranular, a austenita, por exemplo, promove a dissolução do carbono e nitrogênio, o que reduz a formação de precipitados. No caso da ferrita- δ , quando presente, há precipitação de carbonetos em torno de seus contornos (baixa solubilidade do carbono nessa fase), tornando-a deletéria para resistência a corrosão do aço [32].

A adição de elementos de liga é adotada a fim de melhorar a resistência à corrosão localizada e em certa medida, os valores de resistência mecânica desses aços. O titânio, por exemplo, tem elevada afinidade com carbono se comparado com o cromo, formando preferencialmente carbonetos TiC , deixando o aço inoxidável supermartensítico menos propenso à corrosão localizada [6].

2.3.2 Corrosão por pites

A corrosão por pites é um tipo de ataque localizado em que há acelerada dissolução do metal sendo uma consequência da quebra do filme passivo na superfície do metal. O fenômeno da corrosão por pite é discutida, incluindo efeitos da composição da liga,

o meio em que o material se encontra, potencial e temperatura. O mecanismo da corrosão por pite baseia-se na dissolução do filme passivo e gradual acidificação do eletrólito causado pela aeração insuficiente [33].

A corrosão por pites é difícil de ser detectada, porque apresenta uma perda de material muito pequena até que ocorra a falha. Os pites são frequentemente provocados por espécies aniônicas agressivas, tais como íons halogenetos Cl^- , F^- , Br^- , HClO^- entre outros.

Fatores da microestrutura também facilitam a nucleação e crescimento de pites em aços inoxidáveis. Por exemplo, presença de inclusões de MnS promovem quebra e corrosão localizada, pois são pontos de nucleação de pites [34].

É possível estimar a resistência à corrosão por pites de aços inoxidáveis através do PREN (“Pitting Resistance Equivalent Number”), já definido nas Equações (1) e (2). Entretanto, este parâmetro deve ser visto com as devidas precauções, pois não levam em consideração os teores de elementos que prejudicam a resistência à corrosão e não é capaz de avaliar características da microestrutura do aço. O valor de PREN para aços supermartensíticos está entre 12 a 20 [34].

2.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

2.4.1 Polarização potenciocinética com reativação cíclica (PERC)

Como mencionado anteriormente, a corrosão intergranular é um processo seletivo que ocorre em regiões sensitizadas de aços inoxidáveis como um resultado de tratamento térmico inadequado, soldagem ou elevada temperatura de serviço.

O double loop electrochemical potentiationkinet reactivation, comumente conhecido por DL-EPR ou PERC (polarização eletroquímica com reativação cíclica) é um método de ensaio de corrosão caracterizado por ser rápido, quantitativo e um ensaio não destrutivo para determinar a susceptibilidade à corrosão intergranular.

Esta técnica foi primeiramente desenvolvida para aços inoxidáveis austeníticos usando práticas padrão. Entretanto, este ensaio passou a ser utilizado em outros aços inoxidáveis também susceptíveis à sensitização, como os ferríticos e duplex.

Nos ensaios DL-EPR, a curva de polarização na direção anódica (“loop” de ativação), associado com cargas da superfície de toda a amostra, é comparada com a curva de

polarização na direção catódica (“loop” de reativação). O “loop” de reativação fornece uma resposta dos contornos de grão depletados de cromo e sensíveis a corrosão.

De forma simplificada, o ensaio consiste em realizar o levantamento da curva de polarização do aço em uma solução ácida, através da técnica potenciocinética. A amostra é polarizada potenciocineticamente a partir do potencial de corrosão até um potencial que a mesma fica passivada, posteriormente, inverte-se a direção de varrimento retornando ao potencial de corrosão, com a amostra polarizada e mantendo a mesma velocidade de varrimento [35].

Como resultado do ensaio tem-se dois laços (ou “loops”) conforme é mostrado na Figura 7. No laço de polarização anódica (ativação), a densidade de corrente de pico é denominada i_a e no laço de reativação densidade de corrente de pico é formalizada como i_r . O grau de sensitização pode ser definido como a relação i_r/i_a . Alternativamente, pode ser também utilizado como grau de sensitização a razão entre a área do laço de reativação e a área do laço de ativação.

A polarização anódica de certa forma acaba realizando o polimento no material, dispensando na preparação da amostra um polimento mais acurado, sendo necessário somente o lixamento. Além disso, a polarização anódica dissolve inclusões não metálicas que pode induzir a corrosão por pite.

A solução padrão utilizada no ensaio original para o aço AISI 304 consiste de uma mistura de $0,5\text{MH}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{M KSCN}$ [35]. Para outros aços mais resistentes à corrosão, como os duplex e superduplex, é necessária uma solução mais forte, ao passo, que em aços menos nobres, soluções mais fracas (com menor concentração de ácido) são mais indicadas.

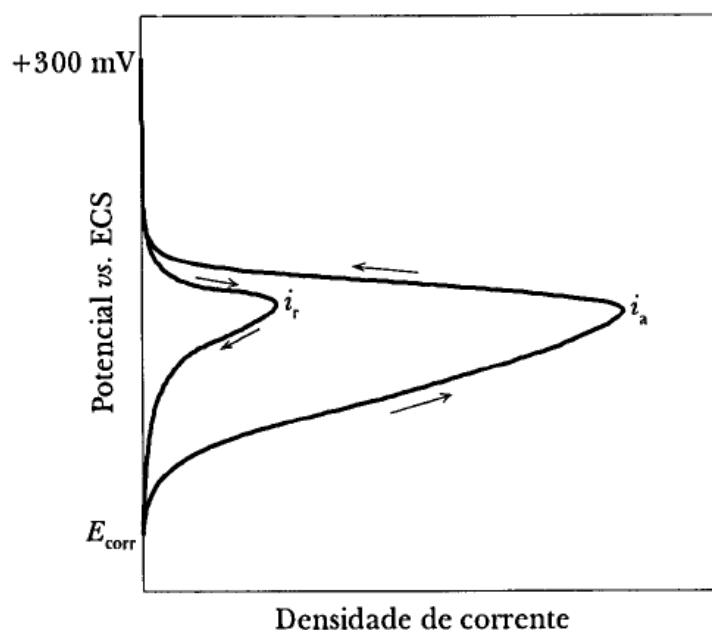


Figura 7 - Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo para o aço inoxidável AISI 304 sensitizado [35].

2.4.2 Polarização cíclica em solução de cloretos

O potencial de pite (E_p) tem se constituído num parâmetro básico na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de ataque e pode ser determinado por meio de várias técnicas de polarização eletroquímica distinta [35].

Todas as técnicas são realizadas por meio de um potenciostato e geralmente trabalha-se com três eletrodos, sendo que um deles é a amostra que será testada, o segundo um contra-eletródo de platina e por fim, o terceiro, o eletródo de referência (normalmente um eletródo de calomelano). É necessário preparar a superfície do corpo de prova mantendo uma rugosidade adequada, evitando o surgimento de frestas no material ensaiado [36].

A curva de polarização anódica do metal é levantada dentro da solução de ensaio (normalmente uma solução aquosa contendo 3,5 % a 4 % de NaCl) a partir do potencial de circuito aberto, com uma velocidade de varredura apropriada. Inicialmente, a corrente se mantém aproximadamente constante, caracterizando o intervalo passivo. Ao se atingir o potencial de pite (E_p), ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente,

caracterizando a quebra do filme protetor. Ao se atingir certo valor de densidade de corrente (tipicamente 10^{-3} A/cm^2) pode-se reverter a varredura para o sentido catódico, obtendo-se novas informações do ensaio. Neste caso o ensaio passa a ser chamado de polarização cíclica. Se o retorno da curva for conforme a Figura 8(a), ou seja, sem histerese, os pites formados são muito pequenos ou não foram formados pites. Quando o aumento da corrente se deu em um potencial em torno de $0,9 \text{ V}$ - $1,0 \text{ V}_{\text{SCE}}$ e a curva de retorno não apresentou histerese, o potencial de pites provavelmente não foi atingido. O aumento da corrente, neste caso, se deve a reação de oxidação da água, com evolução de O_2 . Um comportamento distinto é o da Figura 8(b), onde uma histerese pronunciada na curva de retorno indica a formação de pites de corrosão. De qualquer forma, é sempre recomendável observar a superfície do corpo de prova após o ensaio à procura dos pites eventualmente formados. O potencial de repassivação (E_{rp}) é o potencial em que a curva descendente cruza a curva ascendente. Se a curva descendente atinge o potencial de corrosão não existe E_{rp} .

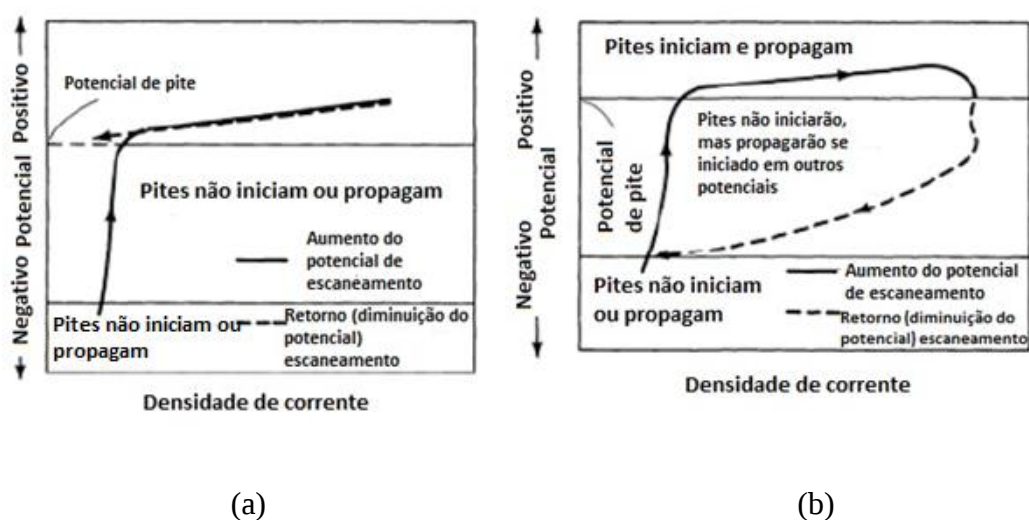


Figura 8 - Curvas típicas de polarização cíclica em solução de cloretos: (a) Ligas de titânio; (b) Aços inoxidável.

Na Figura 9 estão apresentadas as curvas do aço inoxidável austenítico tipo 304 e da liga C-276 (liga Ni-15Cr-2Co-3,5W-6Fe), ambas determinadas a 25°C em solução aquosa de 3,56% NaCl. Nesse caso, apenas o aço 304 sofre corrosão por pite, apresentando E_p da ordem de $+0,15\text{V}$ [35]. A liga C-276 não apresentou pites, pois não há histerese na curva de retorno [35].

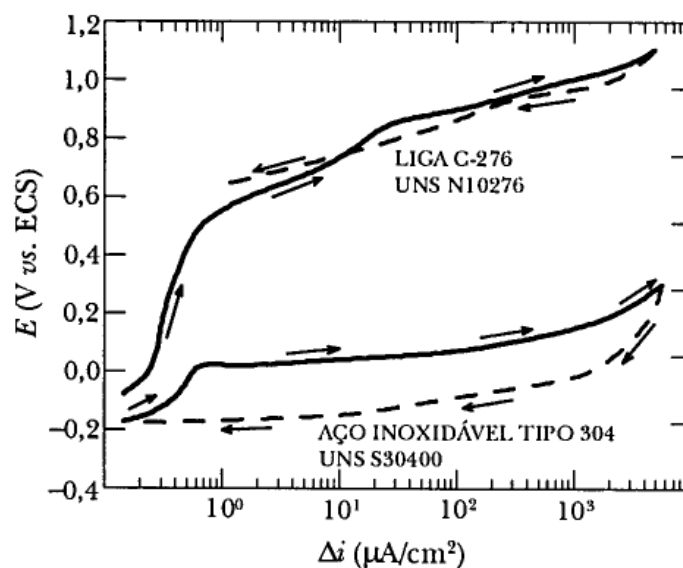


Figura 9 - Curvas representativas da polarização potenciodinâmica cíclica de duas ligas, determinadas a 25°C na solução 3,5% NaCl [37]

2.5 TENACIDADE

Conceitualmente, a tenacidade de um material é a medida da energia absorvida até a fratura, em outras palavras, indica a quantidade de trabalho que pode ser realizada sobre o material até ocorrer a fratura [38]. Conceitualmente, a área sob a curva tensão-deformação obtida no ensaio de tração pode ser uma medida de tenacidade, com a dimensão de energia por unidade de volume.

Se o material absorve apreciável quantidade de energia antes de fraturar e a curva tensão deformação apresenta uma região com escoamento plástico generalizado (Figura 10), o mesmo é classificado como dúctil ou tenaz. Entretanto, se o material absorve pouca energia e sua curva tensão-deformação apresenta pouco ou quase nenhum escoamento plástico (Figura 10), tal material é atribuído como frágil ou pouco tenaz [38].

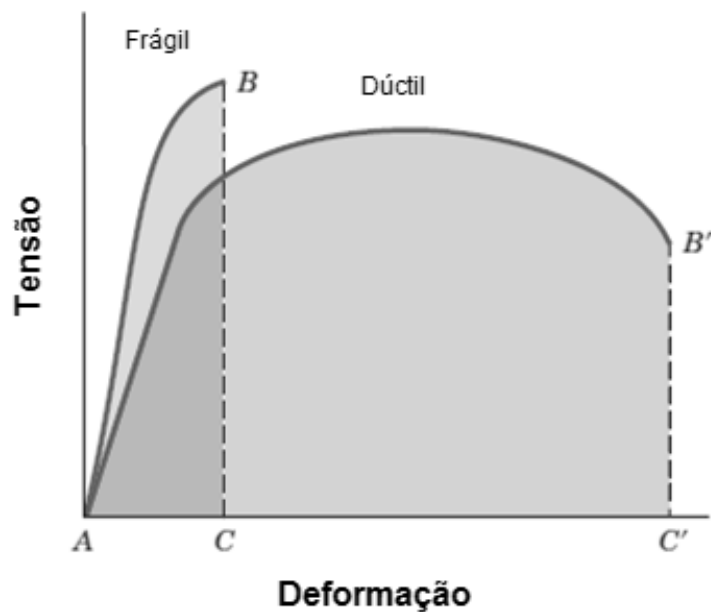


Figura 10 - Representações esquemáticas do comportamento tensão-deformação para materiais frágeis e dúcteis [2].

Através da mecânica da fratura foi desenvolvido um parâmetro de extrema importância em um projeto quantitativo baseado na tenacidade, trata-se da tenacidade à fratura que é uma propriedade intrínseca dos materiais. Essa propriedade expressa a resistência à propagação de trinca. É um parâmetro fundamental para definir a condição de fratura, em senso macroscópico. No entanto, existem várias metodologias para se determinar a tenacidade à fratura, sendo da mecânica da fratura linear elástica (MFLE), mecânica da fratura elasto-plástica (MFEP) e mecânica da fratura dinâmica, entre outros [39].

2.6 CHARPY INSTRUMENTADO

Desde a década de 60, muitos estudos vêm sendo realizados a com o intuito de determinar um parâmetro denominado tenacidade à fratura dinâmica a partir de ensaios de impacto. Uma modificação do Ensaio Charpy clássico vem recebendo grandes atenções e surgiu como uma alternativa promissora, mesmo apresentando inúmeras compilações relacionadas à instrumentação [39].

Uma das formas de instrumentação consiste em transformar o martelo do pêndulo Charpy em uma célula de carga por meio de extensômetros, possibilitando obter mais

informações acerca do ensaio. De forma resumida, o ensaio consiste em registrar o sinal do martelo pendular em um osciloscópio digital com memória na forma de força *versus* tempo [39].

Durante o ensaio de impacto Charpy, o corpo de prova passa por diversas fases, conforme é ilustrado na Figura 11, no qual mostra uma curva típica carga-tempo. As cargas principais nessa situação são [40]:

- P_{esc} : corresponde ao ponto onde a zona plástica consegue atingir a superfície oposta da secção transversal da amostra abaixo entalhe.
- P_m : Carga máxima.
- P_u : é a carga em que fratura instável ocorre.
- P_a : carga no qual há uma prisão da fratura sendo uma consequência da transição de clivagem para fratura dúctil.

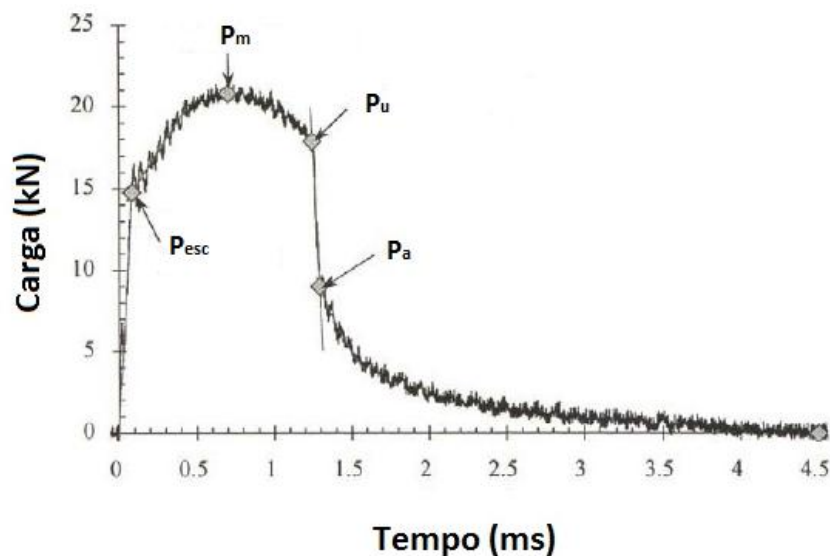


Figura 11 - Curva típica carga-tempo em um ensaio de impacto Charpy [40].

Na Figura 12 são apresentados os vários estágios de fratura que podem ser observados em uma superfície de fratura. Primeiramente, a energia é gasta para a formação de uma frente da trinca dúctil no qual é assumido que ocorre após o escoamento generalizado, ponto entre a carga de escoamento e carga máxima. Essa frente de trinca irá se estender de forma estável que ocorre a fratura por clivagem seguida imediatamente por uma prisão da propagação trinca. Finalmente, a energia é

gasta na formação dos lábios de cisalhamento. É certo, que dependendo da temperatura de teste, os diferentes mecanismos podem dominar ou desaparecer. Por exemplo, quando a fratura ocorre no escoamento generalizado, a trincas normalmente não são aprisionadas. Por outro lado, em uma temperatura elevada, o processo de fratura é estável levando a ocorrência de fratura dúctil [40].

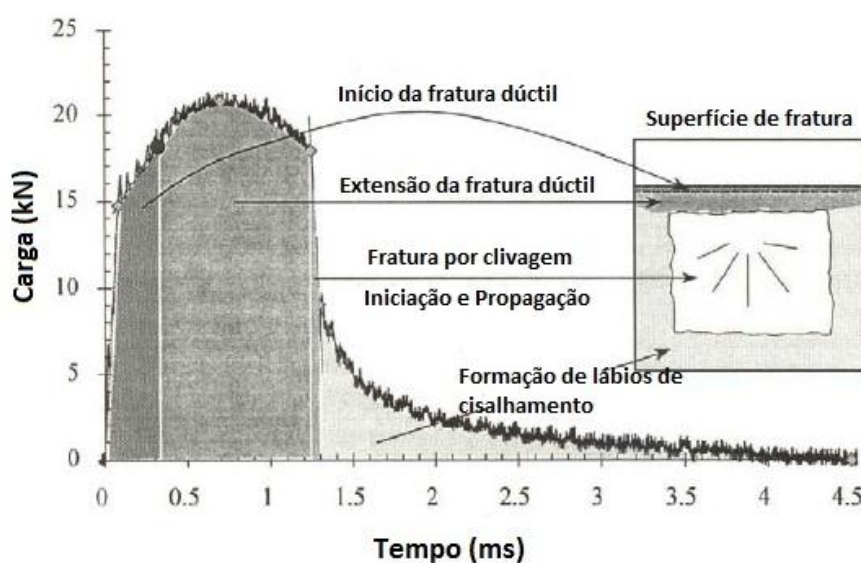


Figura 12 - Partição de energia e correspondente superfície de fratura [40].

A energia total gasta no ensaio de impacto também pode ser obtida pela integração da curva, que se corresponde com os valores da energia no ensaio Charpy convencional [39].

Fazendo uso de uma abordagem simplificadora, é possível aproximar que o início do trincamento se estabelece na carga máxima experimentada pelo corpo de prova. Esta suposição tem sido adotada por diversos autores, entretanto, a rigor, o início do processo de fratura ocorre anteriormente à carga máxima. De acordo com Kobayashi, a abordagem simplificadora é considerável aplicável sob o ponto de vista de engenharia. Com isso, há uma clara diferença entre as etapas de iniciação do crescimento da trinca (ponto de carga máxima suportada pelo corpo de prova) e de propagação da mesma (estágio pós-carga máxima) [41].

Kobayashi através dos seus estudos sobre o aço ASTM A533 Classe 1 mostrou que a energia de iniciação da trinca pode ser considerada como 80% da energia referente a

carga máxima [42]. No entanto, Ghoneim e Hammad propuseram que a iniciação da trinca ocorre na carga equivalente a média da carga máxima com a carga de escoamento [43].

De posse desses dados, pode-se determinar a tenacidade à fratura elasto-plástica dinâmica mais conhecido como J_{Id} , um parâmetro muito utilizado na mecânica da fratura, conforme já explicado tópico 2.4 [44]. Corpos de prova providos apenas de entalhe, ou seja, sem presença de pré trinca de fadiga, fornecem o parâmetro denominado tenacidade à fratura dinâmica aparente [41].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

O aço supermartensítico de alta liga estudado foi fornecido pela Vallourec & Mannesman na forma de tubos com 139,7 mm de diâmetro externo, 10,54 cm de espessura e 300 mm de comprimento. A composição química do material é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2: Composição química do aço em estudo (% em peso) – Fe balanço.

%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Mn	%Ti	%P	%S	%N
0,0278	12,21	5,8	1,95	0,519	0,28	0,0112	0,0019	0,013

3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Foram cortadas amostras do material e posteriormente usinadas nas geometrias necessárias para realização dos ensaios mecânicos, de caracterização microestrutural e de corrosão. Após corte e pré-usinagem, as peças foram submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e revenido em fornos de resistência elétrica do Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) da Universidade Federal Fluminense (UFF). O resfriamento após os tratamentos foi feito em água agitada. Foram produzidas 12 condições para análise. A Tabela 3 apresenta a descrição dos tratamentos térmicos efetuados, os ensaios e os códigos de identificação das amostras usadas nessa dissertação.

Foram realizados três tratamentos de têmpera conforme mostrado na Tabela 3. TS é uma têmpera simples em água com aquecimento a 1000°C por 1h. TD é uma dupla têmpera com ciclo igual à TS seguido de um segundo aquecimento a 900°C por 40 minutos e têmpera em água. TT é uma tripla têmpera com ciclos iguais a TD seguido de uma terceira têmpera com aquecimento a 800°C por 40 minutos. A Figura 13 ilustra as três condições de tratamentos térmicos de têmpera explicados anteriormente, detalhando tempo e temperatura envolvidos em cada processo.

Depois de temperada, algumas amostras foram revenidas 1 ou 2 vezes de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3: Condições de tratamento das amostras e seus respectivos ensaios a serem realizados

Têmpera	Revenido Simples			Duplo Revenido
	500°C/1h	600°C/1h	650°C/1h	670°C/2h + 600°C/2h
TS (1000°C/1h)	TS -500	TS -600	TS -650	TS -DT1
TD (1000°C/1h + 900°C/40 min)	TD -500	TD -600	TD -650	TD -DT1
TT (1000°C/1h + 900°C/40 min + 800°C/40 min)	TT -500	TT -600	TT -650	TT -DT1

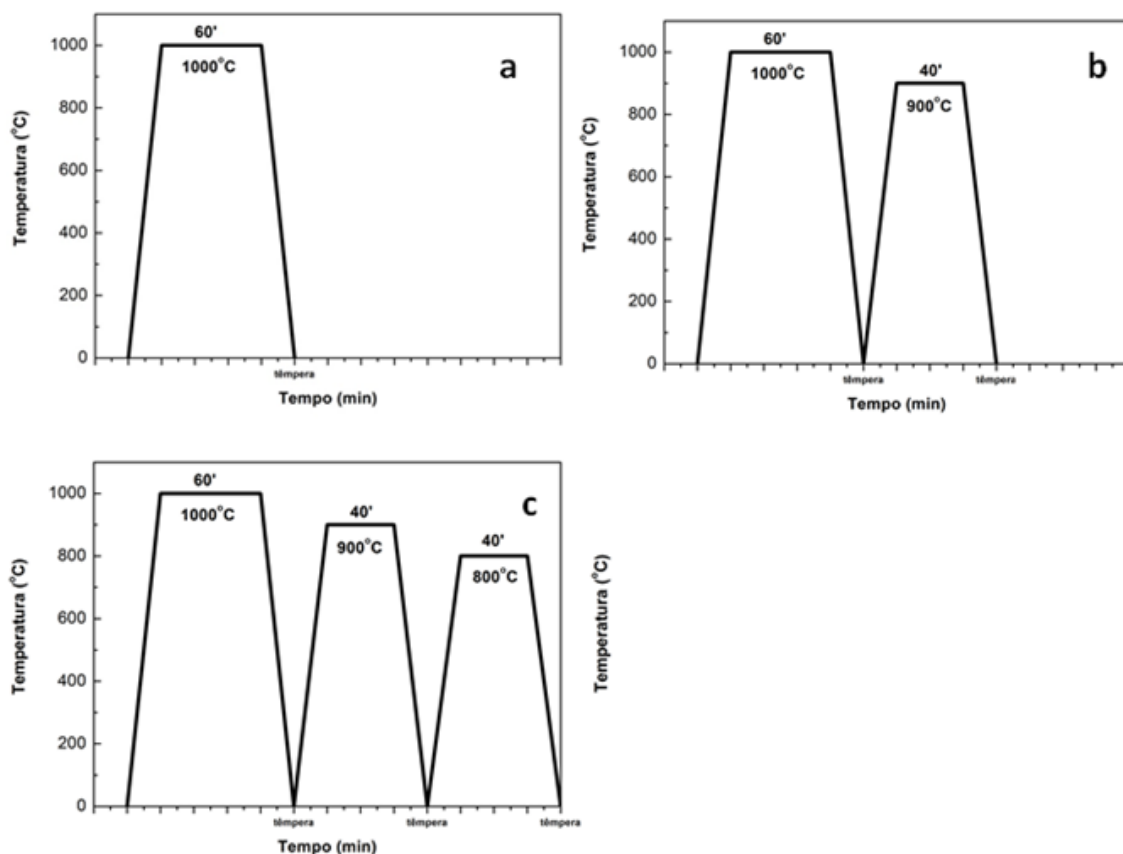


Figura 13 - Ilustração das quatro condições de tratamentos térmicos de têmperas realizados: a) TS; b) TD; c) TT.

3.3 DILATOMETRIA

A dilatometria permite monitorar em tempo real a evolução das transformações em termos de mudanças dimensionais que ocorrem em uma amostra através da aplicação de um ciclo térmico. Com essa técnica foi possível determinar as temperaturas M_i , M_f , A_1 e A_3 .

A curva dilatométrica do aço foi levantada no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando amostras cilíndricas com 6 mm de diâmetro e 10 mm de largura. A taxa de aquecimento aplicada no aquecimento foi de 5°C/min.

3.4 ANÁLISE POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

O cálculo termodinâmico, através dos programas de termodinâmica computacional, é utilizado com o intuito de prever as fases presentes no equilíbrio termodinâmico, de forma qualitativa e quantitativa [45]. Esta área da ciência dos materiais possui grande aplicação nos dias atuais.

No presente estudo foi utilizado o software ThermoCalc e a base de dados TCFE-6 para prever as fases termodinamicamente mais estáveis presentes em determinadas temperaturas de interesse.

3.5 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Caracterização microestrutural por microscopia

A análise das microestruturas das amostras tratadas em algumas das condições da tabela 3 foi realizada através da microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A preparação das amostras envolveu lixamento e polimento mecânico em panos com pastas de alumina de granulometria 1µm. Utilizaram-se os seguintes ataques:

- Microscopia ótica:

- Ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico: 100 ml de água + 10 g de ácido oxálico-ataque eletrolítico por 1 min a uma tensão de 9 V.
- Ataque eletrolítico em solução 40 % HNO_3 (1,1-1,5V, 30s).
- Ataque eletrolítico em solução 0,25 M H_2SO_4 + 0,1 M KSCN
- MEV:
- Villela: 100 ml de álcool etílico + 5 ml de HCl+ 1g de ácido pícrico ($\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{NO}_2)_3$).

Algumas amostras foram atacadas no próprio ensaio de PERC (DL-EPR), ou realizando-se uma varredura numa certa faixa de potencial (-500 mV a 0,1 mVSCE, por exemplo)

A análise por microscopia ótica foi realizada em um microscópio ótico Zeiss modelo NEOPHOT 32, do laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LBMETT) da Universidade Federal Fluminense. A microscopia eletrônica de varredura e análise de composição química por espectroscopia por dispersão de energia (“energy dispersive spectroscopy” – EDS) foi feita em microscópio ZEISS EVO 40 da Universidade Federal do Espírito Santo e em microscópio INSPECT S50 do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Adicionalmente, foram realizadas caracterizações no modo de elétrons retroespalhados (EBSD) de pequenos precipitados em amostras apenas polidas nos MEVs de alta resolução descritos anteriormente e conhecidos como FEG (Field Emission Gun).

3.5.2 Caracterização microestrutural por ensaios magnéticos

Neste trabalho foram realizadas quantificações de austenita reversa ou retida através de medidas magnéticas. As medidas foram baseadas na obtenção do valor da magnetização de saturação (m_s). O magnetômetro de amostras vibrantes (MAV) utilizado neste trabalho é da marca Lakeshore modelo 7404, pertencente ao Laboratório de Materiais Magnéticos da Universidade Federal de Itajubá. As curvas de magnetização foram medidas com o campo magnético externo perpendicular ao plano do disco. O campo máximo aplicado foi igual a 1,0T. O tempo total de medida equivaleu a 20 min e a constante de tempo adotada foi 0,1 s.

As amostras para os ensaios magnéticos no MAV foram cortadas e usinadas na forma de um cilindro de 3,50 mm. Os cilindros sofreram tratamento térmico de têmpera com resfriamento em água agitada. Em seguida, cada cilindro foi fatiado, utilizando discos de

diamante como meio de corte, em discos com cerca de 0,3 mm de espessura e posteriormente passaram pelo tratamento de revenido.

A magnetização de saturação (m_s) de uma amostra é proporcional à fração volumétrica da fase ferromagnética presente na mesma. Assim, quando duas fases, uma paramagnética e outra ferromagnética, estão presentes, pode-se calcular a fração de fase ferromagnética medindo-se a m_s da amostra.

Para a medida de m_s da amostra projeta-se a curva magnetização (m) *versus* campo aplicado (H) que possui o aspecto da Figura 14. Os valores de magnetização de saturação (m_s), em cada amostra, foram determinados pelo ajuste de uma reta para valores de campo externo entre 90 e 100%, aproximadamente. Em seguida, foi determinado o valor da ordenada à origem da função como o valor de m_s em (emu/g). A obtenção da m_s para a condição TT-300 é exemplificada na Figura 14.

Para a determinação do valor da magnetização de saturação intrínseca ($m_{s(i)}$), foi considerado que as fases martensita e ferrita têm o mesmo valor de $m_{s(i)}$. Este valor foi deduzido analisando-se o comportamento da variação da magnetização em função da temperatura de revenido. A $m_{s(i)}$ corresponde ao valor da m_s máxima encontrada nas condições de tratamento estudadas, assim como realizado por Tavares [46]. Nas análises, a condição TT300 teve o máximo valor da m_s (171,23 emu/g) determinando-se, portanto, este valor como da $m_{s(i)}$. Nesta condição, o revenido a 300°C provavelmente provocou a eliminação da austenita retida quando comparada com a amostra apenas temperada (T). Com o valor de $m_{s(i)}$ assim obtido, a fração volumétrica de austenita foi determinada para cada amostra utilizando-se as Equações 3, 4 e 5.

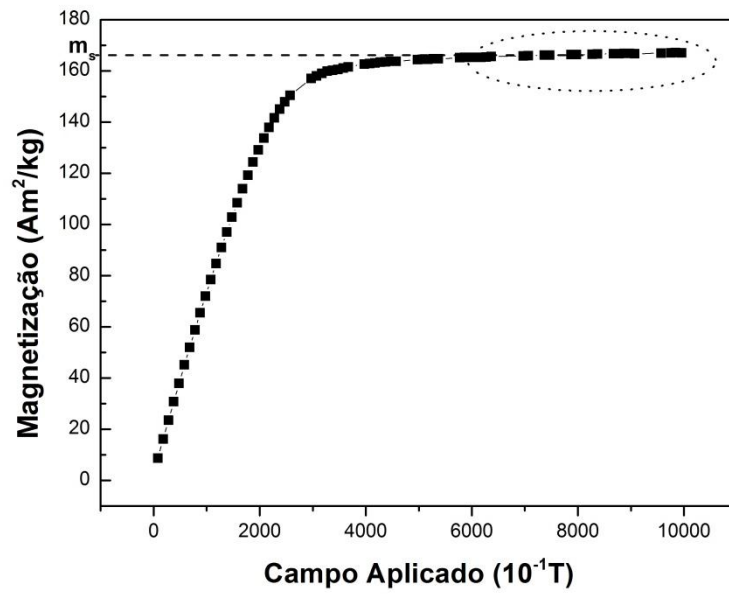


Figura 14 - Exemplo da curva Magnetização *versus* Campo Aplicado da amostras TT-300.

$$f_{FERRO} + f_{PARAM} = 1 \quad (3)$$

$$f_{FERRO} = \frac{m_S}{m_{S(i)}} \quad (4)$$

$$f_{PARAM} = 1 - f_{FERRO} \quad (5)$$

Sendo que:

f_{PARAM} = fração de fase paramagnética

f_{FERRO} = fração de fase ferromagnética

m_S = magnetização de saturação da amostra em análise

$m_{S(i)}$ = magnetização de saturação intrínseca da fase ferromagnética

3.6 ENSAIOS MECÂNICOS

3.6.1 Ensaio de dureza Vickers

As medidas de dureza Vickers com carga de 30 kgf foram realizadas em um durômetro modelo HPO 250, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense (UFF). Foram realizadas 10 medidas por amostra.

3.6.2 Ensaio de impacto Charpy Instrumentado

Os corpos de prova para ensaio de impacto Charpy foram pré-usinados e, em seguida, tratados termicamente segundo as condições indicadas na Tabela 3. Após o tratamento térmico, as dimensões finais do corpo de prova Charpy reduzido (Figura 15) foram alcançadas por usinagem fina na empresa DMCJ Inspeções. Torna-se válido ressaltar que os corpos de provas possuem apenas entalhe.

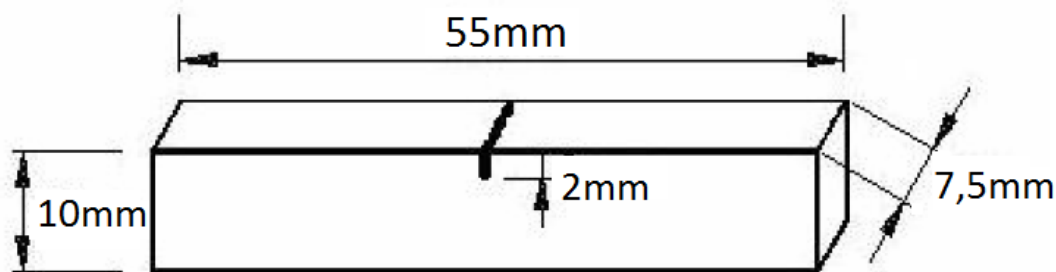


Figura 15 - Croqui do corpo de prova Charpy reduzido [47].

Os ensaios de impacto Charpy instrumentado foram realizados nas amostras temperadas (TS, TD e TT), revenidas a 500 °C (TS-500, TD-500 e TT-500) e revenidas a 650 °C (TS-650, TD-650 e TT-650).

A temperatura de teste escolhida foi -46 °C. As amostras foram resfriadas em gelo seco, permanecendo por pelo menos 3 minutos nesta temperatura antes da realização dos testes. Os ensaios foram realizados na máquina Instron-SI-1D3 do Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (Figura 16). A

capacidade máxima do equipamento é 400 J e precisão de $\pm 0,5$ J e a velocidade do pêndulo de 5,184 m/s. Foram usados dois corpos de prova por condição de tratamento.

A partir do ensaio Charpy Instrumentado foram geradas as curvas carga ou força *versus* tempo e energia de impacto *versus* tempo. Além disso, obtiveram-se também os índices de força, deslocamento e tempo nos eventos de trincamento. Estas curvas apresentam oscilações serrilhadas, as quais foram eliminadas ou minimizadas (filtradas) automaticamente pelo equipamento.



Figura 16 - Aparelho que foi utilizado para a realização do ensaio Charpy Instrumentado.

3.6.2.1 Estágios de Energia

Através do gráfico Carregamento x Deflexão é possível dimensionar os estágios das energias que ocorrem durante o ensaio de impacto Charpy Instrumentado.

De acordo com a Figura 11, o processo pode ser dividido em quatro 4 etapas. Para simplificação dos cálculos de energia em cada situação, uniram-se as duas primeiras que foi denominada de Energia 1 (E1). As etapas 3 e 4 foram renomeadas de Energia 2 (E2) e Energia 3 (E3), respectivamente, como pode ser visto abaixo de forma detalhada abaixo.

- E1 – Energia de início e propagação da trinca, que nessa etapa se comporta como dúctil (início do ensaio até P_u).
- E2 – A trinca começa a se propagar de forma instável (clivagem) (de P_u até P_a).
- E3 – Formação dos lábios de cisalhamento (de P_a até o final do ensaio).

Para o cálculo das Energias 1, 2 e 3 foi necessária a determinação dos pontos P_u e P_a . Esta determinação realizou-se traçando uma reta tangente após o ponto de carga máxima, os pontos de interseção com a curva foram denominados, em ordem decrescente do valor de carga, P_u e P_a , respectivamente.

3.6.2.2 Análise Fratográfica

Com o intuito de analisar a região de fratura, foram utilizados o esteremicroscópico e o microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Através do estereoscópio foi possível ter uma visão macroscópica da região em análise e também, fazendo uso do software do equipamento, mediram-se as áreas frágil e dúctil.

Já o MEV permitiu uma análise microscópica da região de fratura, sendo possível através deste equipamento, detectar presença de fatores que caracterizem o modo de fratura, como por exemplo, plano de clivagem e “dimples” (cavidades).

3.6.2.3 Tenacidade à fratura elasto-plástica dinâmica

O corpo de prova mostrado na Figura 15 possui apenas entalhe sem a presença de pré-trinca de fadiga, por isso o parâmetro da tenacidade a ser obtido é denominada tenacidade à fratura dinâmica aparente [48].

Devido ao modo de fratura apresentar tanto parte dúctil como frágil, optou-se por utilizar como base de cálculo a Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (MFEP) a fim de encontrar os valores da tenacidade à fratura elasto-plástica dinâmica de cada condição de tratamento térmico (J_{id}).

O cálculo tenacidade à fratura elasto-plástica dinâmica foi realizado através de dois caminhos na determinação da energia de iniciação da trinca. Primeiramente considerou que a trinca iniciou-se no ponto de carga máxima, utilizando então a energia referente a esse ponto. Posteriormente, foi usado o método de Kobayashi que propôs que a energia necessária para a trinca iniciar seria igual a 80% da energia equivalente a carga máxima ($0,8E_{\max}$) [42].

Nesse trabalho foi utilizada a equação de Tronskar [49] para o cálculo de J_{id} dada pela Equação 6.

$$J_{id} = (1,46 \times E) / [B \times (W - a)] \quad (6)$$

Onde E se refere à energia absorvida no início do trincamento ($E_{\max}$ ou $0,8E_{\max}$), B a espessura do corpo de prova, W a largura do mesmo e por fim a o comprimento do entalhe.

3.6.2.4 Validação dos Valores de Tenacidade

Com o intuito de averiguar a validade dos resultados dos ensaios pela norma ASTM E1820, a Equação 7 foi utilizada para a Mecânica da Fratura elasto-plástica:

$$B, W, a, b > 25x \left(\frac{J}{\sigma_D} \right) \quad (7)$$

Onde para um carregamento rápido σ_D é o limite de escoamento dinâmico:

$$\sigma_D = (2,85 \times F_E \times W) / (B \times b^2) \quad (8)$$

F_E é a carga de escoamento correspondente, automaticamente reconhecida pelo sistema Charpy Instrumentado e b igual a (W-a).

3.7 ENSAIOS DE CORROSÃO

Realizaram-se dois tipos de ensaio de corrosão: a polarização eletroquímica com reativação cíclica (PERC) em solução de 0,25 M H_2SO_4 e 0.01 MKSCN e a polarização cíclica em solução contendo cloretos para avaliar a resistência à corrosão por pites. Nos dois ensaios utilizou-se a célula eletroquímica com três eletrodos que são: o eletrodo de trabalho (material a ser ensaiado), o contra-eletrodo de platina e o eletrodo de referência em calomelano saturado (saturated calomel electrode – SCE), ilustrado na Figura 17. Os ensaios foram controlados com um potenciostato micro-AUTOLAB®.

A Figura 18 mostra um exemplo do eletrodo de trabalho confeccionado para a realização dos ensaios.

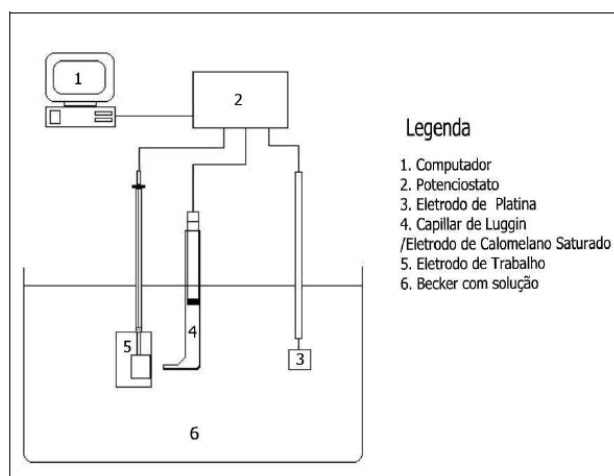


Figura 17 - Ilustração esquemática da célula de corrosão utilizada nos ensaios de corrosão.

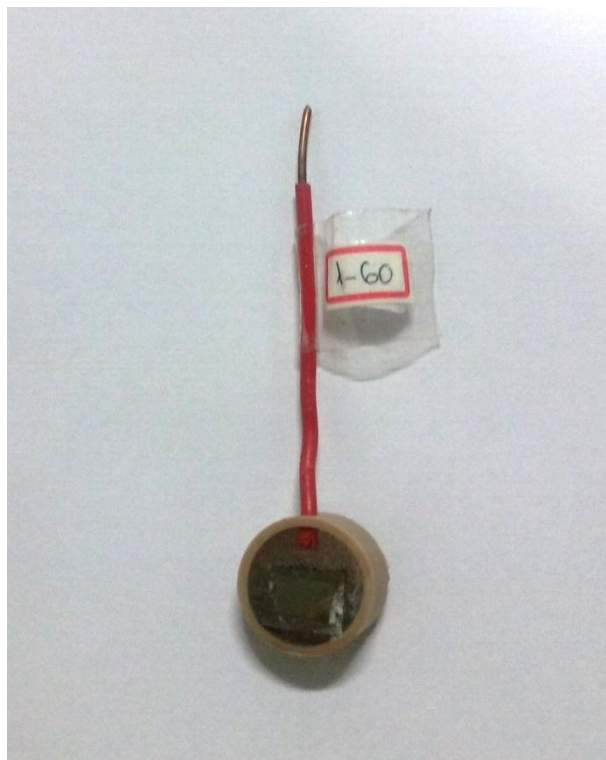


Figura 18 - Eletrodo utilizado nos ensaios de corrosão.

3.7.1 Polarização eletroquímica de reativação cíclica

Conforme explicado, o ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC) também é conhecido como DL-EPR, do inglês “double loop electrochemical potential dynamic reactivation”. Este ensaio detecta e quantifica regiões empobrecidas em cromo, mas seu resultado depende da solução de teste. A solução de teste, baseado em estudos anteriores [11], foi 0,25 M H_2SO_4 +0,01 M KSCN.

A célula contendo três eletrodos foi montada e o potencial de circuito aberto foi estabilizado por 30 minutos. Após este período iniciou-se a varredura no sentido anódico com uma taxa de 0,001 V_{SCE} . Ao atingir o potencial de + 300 mV, o sentido da varredura foi invertido, de forma a se medir o laço (“loop”) de reativação.

3.7.2 Polarização potenciodinâmica cíclica em solução contendo cloreto

Os ensaios de polarização em solução contendo cloreto (Cl^-) tiveram como objetivo, comparar as resistências à corrosão por pites em algumas das condições de

tratamento propostas na Tabela 3. Foi utilizada a solução 0,6 M NaCl (3,5% em peso) na temperatura ambiente (22°C). Neste ensaio, após a estabilização do potencial de circuito aberto por 30 minutos, a varredura anódica se iniciou com uma taxa de 0,024 V/s, até se observar nitidamente o aumento da corrente. Quando a densidade atingiu valores elevados (na faixa de 10^{-3} a 5×10^{-3} A/cm²) a varredura foi revertida para o sentido catódico.

Para esse ensaio foram escolhidas as seguintes condições de tratamento:

- TS
- TD
- TT
- TS- 650
- TS- DT1

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DILATOMETRIA

Através do ensaio de dilatométrica foi possível determinar as temperaturas A1, A3, M_i e M_f. De acordo com a curva dilatométrica da Figura 19 o valor de A3 medido foi 722°C. Portanto, as três temperaturas escolhidas para a realização do tratamento de tripla têmpera (1000°C, 900°C e 800°C) se encontram dentro do campo austenítico.

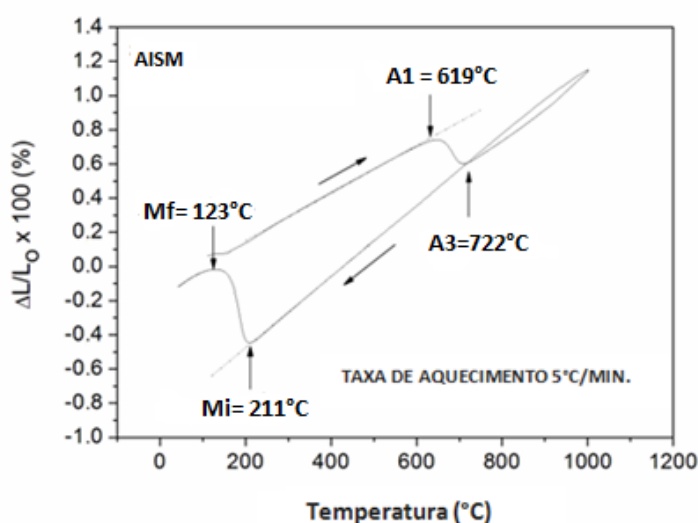


Figura 19 - Curva dilatométrica do aço supermartensítico em estudo

4.2 ANÁLISE POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

De acordo com Thermocalc, as fases mostradas na Tabela 4 seriam encontradas no equilíbrio termodinâmico.

Primeiramente, as condições como temperadas TS e TD possuiriam microestrutura bem semelhantes, constituídas de martensita (oriunda da austenita estável nas temperaturas respectivas de têmpera), carbonetos TiC e provavelmente alguma austenita retida. A condição TT teria uma microestrutura ligeiramente diferente por apresentar também a formação da fase Chi, a qual é rica em Mo [50]. Entretanto, ao se comparar as condições que envolvem revenido, observam-se mudanças perceptíveis ao modificar a temperatura do tratamento,

como pode ser notada com as amostras TS-500 e TS-650. O revenido a 500°C transformaria a toda austenita (γ) residual em ferrita, Chi e Ni_3Ti . Já a 650°C ocorreria transformação de parte da fase austenítica retida em apenas ferrita e Chi.

Tabela 4: Porcentagem das fases prevista com o Thermocalc para as cinco temperaturas de interesse.

	1000°C	900°C	800°C	500°C	650°C
Ferrita	0	0	0	90,9	61,90
γ	99,86	99,85	99,35	0	33,50
TiC	0,14	0,15	0,16	0,16	0,15
Chi	0	0	0,49	8,25	4,45
Ni_3Ti	0	0	0	0,69	0
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

4.3 QUANTIFICAÇÃO DE AUSTENITA POR MEDIDAS MAGNÉTICAS

A Tabela 5 apresenta os resultados de magnetização de saturação e as porcentagens de austenita calculadas utilizando as equações (5), (6) e (7). Para o valor de $m_{s(i)}$ adotou-se o maior valor de m_s dentre todas as condições de tratamento térmico ensaiadas, que no presente caso foi o da amostra TT-300, ou seja 171,23 emu/g. Logo a porcentagem de austenita dessa condição foi considerada como 0%.

Analisando primeiramente as amostras com tratamento de revenido simples, nota-se que o revenido a 650 °C provoca o surgimento de austenita reversa em quantidades iguais a 7,62%, 9,02% e 3,12% nas amostras com tratamentos de têmpera TS, TD e TT, respectivamente. A temperatura de 650 °C está acima da A_1 do aço, como mostrado na Figura 19, de modo que seria esperado a formação de austenita reversa e sua retenção total ou parcial após resfriamento. Esta retenção é menos pronunciada na amostra com tripla têmpera (TT-650) do que nas outras (TS-650 e TT-650). Uma possível explicação para isto vem a seguir. Conforme será visto, as amostras com tratamento TT possuem maior quantidade precipitada de carbonetos de Ti, e este fato pode resultar em um menor teor de carbono em solução sólida e, como consequência, a austenita formada seria menos estável.

Em relação às amostras que foram submetidas ao duplo revenido, observa-se através da Tabela 5 que a porcentagem de austenita foi bem superior quando comparada com as demais condições de tratamento térmico. Segundo Silva [11], o primeiro revenido promove a formação de uma elevada quantidade de austenita instável, no qual parcialmente se transforma em martensita durante o resfriamento. A temperatura A_{c1} dessa martensita que acabou de formar é menor que 600°C, devido à elevada quantidade de níquel contida, e, como consequência, o segundo revenido causa a precipitação da austenita reversa. Comportamento parecido foi observado por Gesnouin [51] e Bilmes [52] em um aço supermartensítico com 0,5% em peso de Mo.

Tabela 5: Resultado dos ensaios de magnetização.

Condição de tratamento	Magnetização de saturação (m_s) (emu/g)	Teor de Austenita (%)
TS	166,29	2,89
TD	167,36	2,26
TT	166,97	2,49
TS -300	163,84	4,32
TS -500	169,22	1,17
TS -650	158,18	7,62
TD -300	168,29	1,72
TD -500	170,56	0,39
TD -650	155,78	9,02
TT -300	171,23	0,00
TT -500	166,69	2,65
TT -650	165,88	3,12
TS -DT1	128,5	24,95
TD -DT1	133,83	21,84
TT -DT1	128,89	24,73

4.4 ANÁLISES POR MICROSCOPIA

4.4.1 Microscopia ótica

As amostras como temperadas TS, TD e TT obtiveram microestruturas melhor reveladas com ataque eletrolítico em solução 40% HNO_3 (1,1-1,5V, 30 s). As microestruturas reveladas e observadas no microscópio ótico são mostradas nas Figuras 20, 21 e 22. Observam-se nas amostras TS (Figura 20) e TD (Figura 21) alguns contornos de grão de austenita prévia e, em seu interior, ripas de martensita. Ainda em TD (Figura 21), nota-se em destaque a presença do nitreto de titânio em sua forma característica quadrada. Já a microestrutura de TT (Figura 22) se diferenciou por não apresentar contornos de austenita prévia e as ripas de martensita se encontram, de forma mais nítida, dividida em blocos. O tamanho de grão, medido através do software GSA, em TS e TD foi praticamente igual, 7,9 e 7,8 ASTM respectivamente. No entanto, os grãos presentes em TT foram maiores, 6,1 ASTM.

O ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico se mostrou eficiente para a condição TS-650, Figura 23. De forma similar as amostras somente temperadas, nota-se na Figura 23 a presença de um precipitado de formato quadrado, que corresponde ao nitreto de Ti.

Por outro lado, o ataque eletrolítico em solução 0,25 M H_2SO_4 + 0,1 M KSCN revelou apenas as microestruturas das amostras revenidas a 500 °C. As Figuras 24 e 25 se referem às amostras TS-500 e TD-500. De forma análoga à Figura 23, ocorreu também à revelação dos contornos da austenita prévia, sendo mais intenso na condição TS-500 (Figura 24). Podem ser vistos os blocos formados pelas ripas de martensita.

Foi optada por não realizar a determinação do tamanho de grão nas condições que envolvesse revenido, pois só seria eficaz para as amostras TS e TD, nas demais podem incorrer em erros significativos.

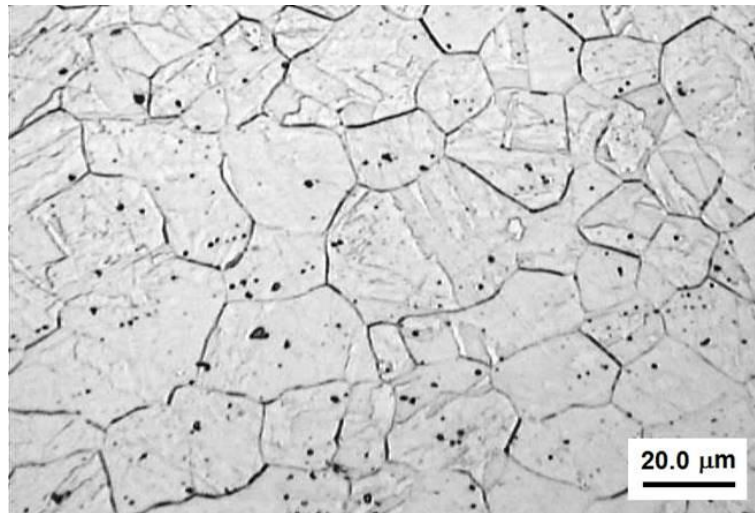


Figura 20 - Micrografia da amostra TS, composta de austenita prévia e, em seu interior, ripas de martensita (ataque: ataque eletrolítico em solução 40% HNO_3).

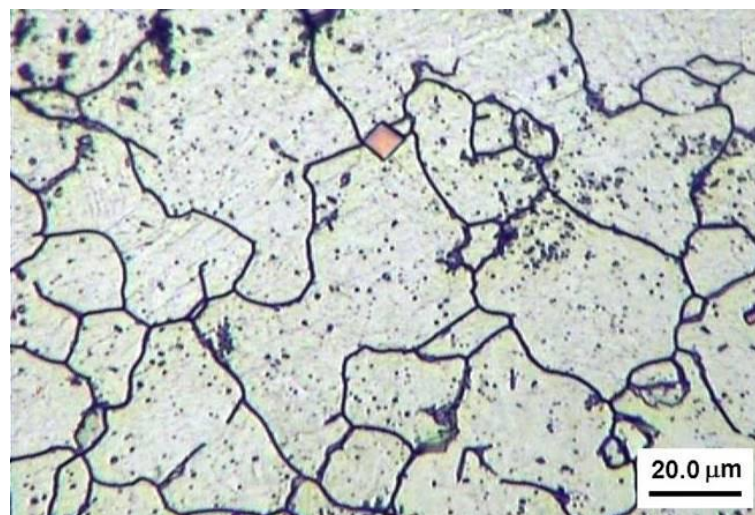


Figura 21 - Micrografia da amostra TD, austenita prévia e, em seu interior, ripas de martensita (ataque: ataque eletrolítico em solução 40% HNO_3).

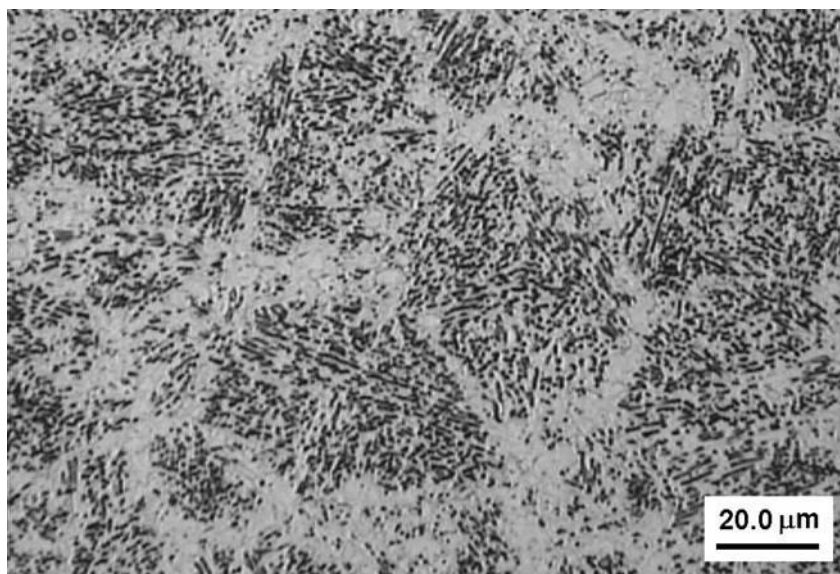


Figura 22 - Micrografia da amostra TT, austenita prévia e, em seu interior, ripas de martensita (ataque: ataque eletrolítico em solução 40% HNO_3).



Figura 23 - Micrografia da amostra TS-650, presença de nitreto de titânio (estão representados pela coloração preta) (ataque: Oxálico).

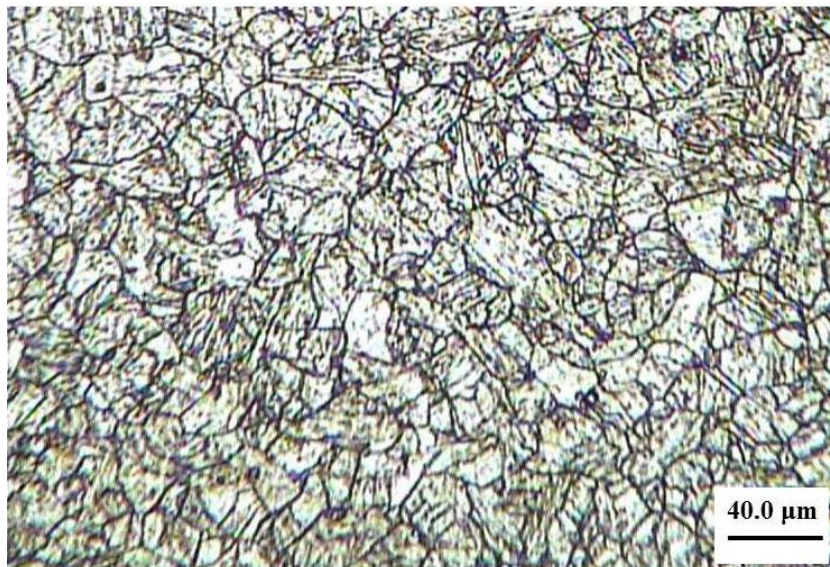


Figura 24 - Micrografia da amostra TS-500. Contornos de grãos bem revelados de austenita prévia. (Ataque eletrolítico em solução 0,25 M H_2SO_4 + 0,1 M KSCN).



Figura 25 - Micrografia da amostra TD-500. Contornos de grãos bem revelados de austenita prévia (Ataque eletrolítico em solução 0,25 M H_2SO_4 + 0,1 M KSCN).

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 26, 27 e 28 mostram imagens das amostras como temperadas TS, TD e TT obtidas através de um MEV de alta resolução conhecido como FEG (Field Emission Gun), com aumento de 15000 vezes. Nas três imagens podem-se observar diversos carbonetos finos dispersos pela matriz e, eventualmente partículas grosseiras de TiN, que são comuns a todas as condições, o que não pode ser visto de forma perceptível na microscopia ótica. Comparando as três condições de têmpera através das Figuras 26, 27 e 28, observa-se o aumento da quantidade e tamanhos de carbonetos de titânio da condição TS para a condição TT, indicando que o aumento da temperatura de encharque melhora a dissolução desses precipitados.

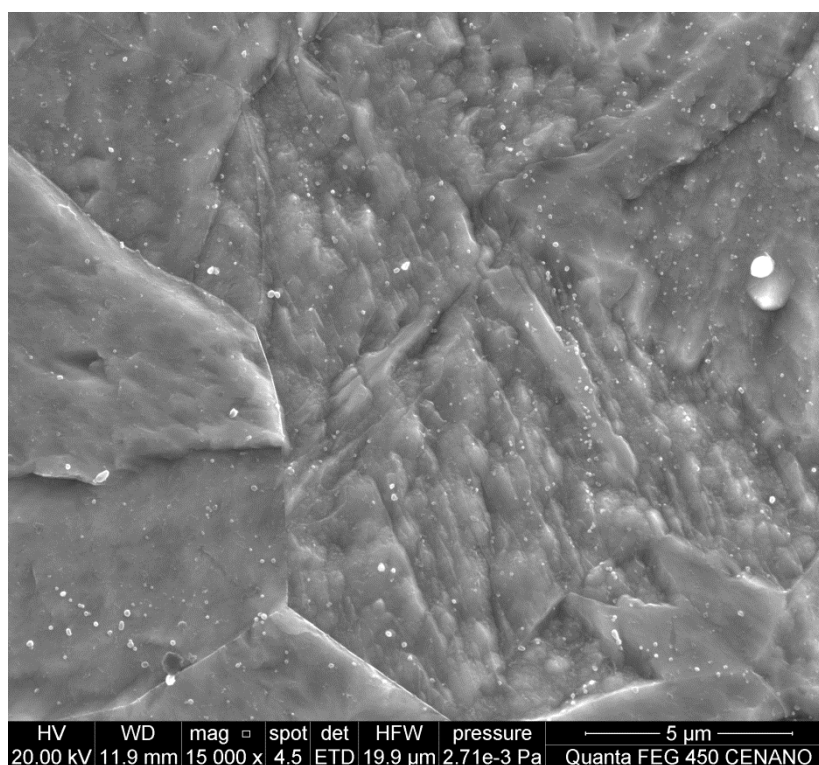


Figura 26 - Imagem de MEV da amostra TS, mostrando carbonetos finos de titânio dispersos pela matriz e partículas de TiN (umas dessas partículas se encontra na parte inferior esquerda da imagem).

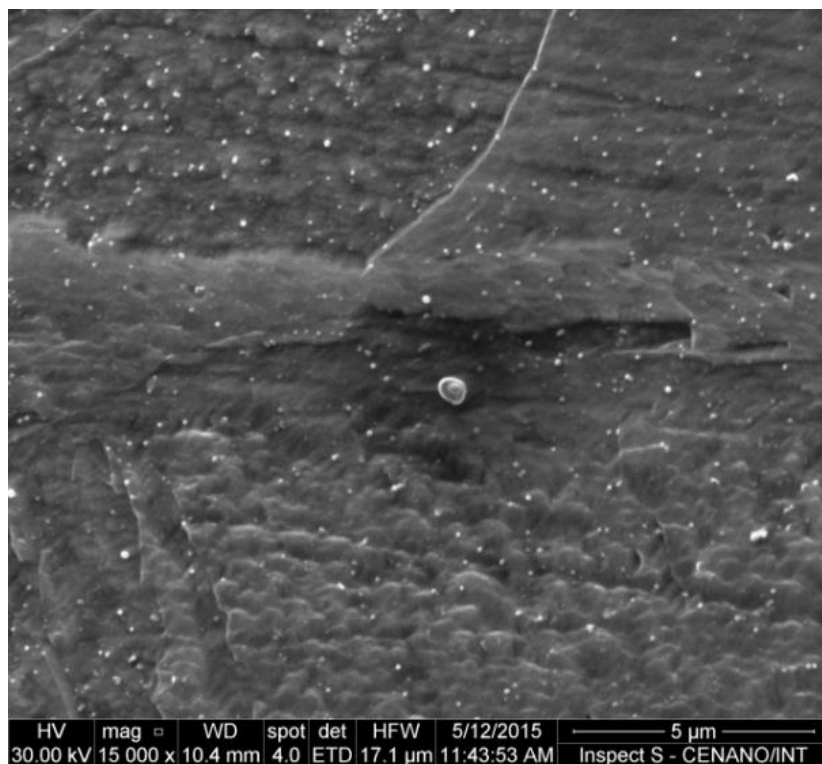


Figura 27 - Imagem de MEV da amostra TD em que também se observa um aumento da fração volumétrica de carbonetos de titânio finos dispersos pela matriz (ataque: Villela).

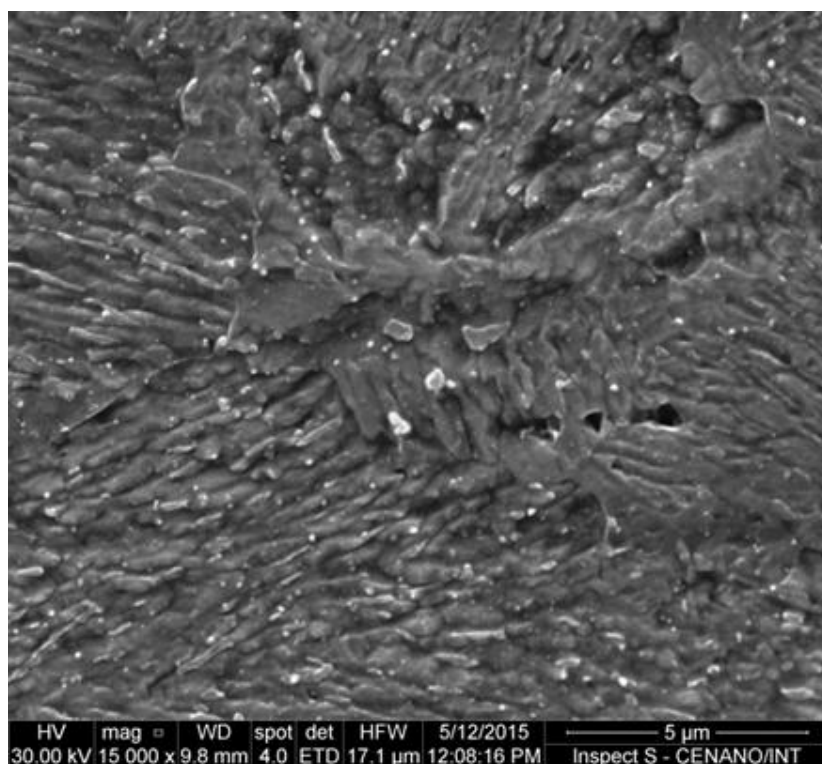


Figura 28 - Imagem de MEV da amostra TT, elevada quantidade de carbonetos de titânio finamente dispersos pela matriz (ataque: Villela).

As Figuras 29 e 30 comparam as microestruturas de TD e TT com aumento elevado. Essas imagens mostram que a matriz martensítica de TT é mais refinada e, subdividida em pacotes quando comparada com TD. Além disso, a Figura 30 é uma imagem composta de elétrons secundários (*secondary electrons* – SE) com elétrons retroespalhados (*backscattered electrons* – BSE), sugerindo que a matriz de TT tem composição heterogênea, provavelmente devido à baixa temperatura de encharque da terceira têmpera (800°C).

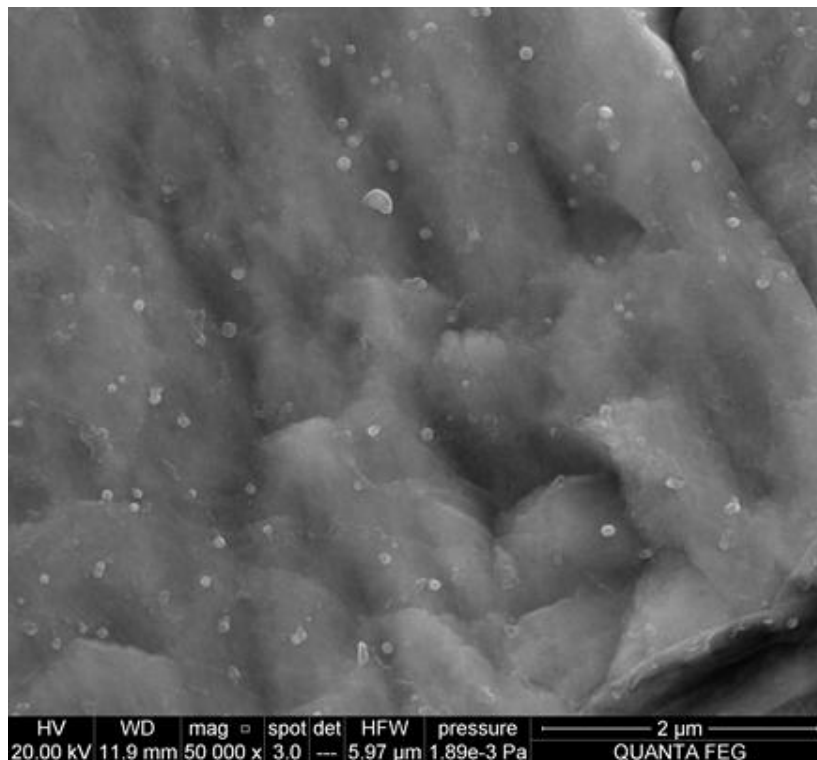


Figura 29 - Amostra TD mostrando microestrutura pouco refinada sem comparada com a amostra TT (Figura 30). Imagens compostas por BSE/SE.

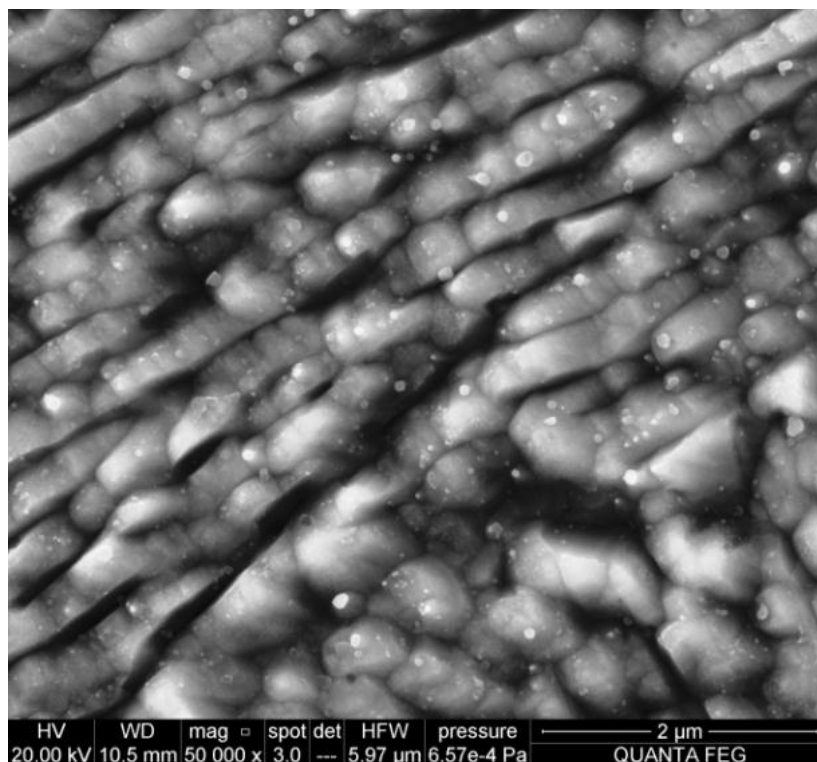


Figura 30 - Microestrutura de TT, mostrando aparentar composição heterogênea. Observa-se carbonetos de titânio (forma arredondada) dispersos pela matriz. Imagens compostas por BSE/SE.

4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.5.1 Ensaio de dureza Vickers

A Figura 31 mostra a relação da dureza Vickers com o tratamento térmico aplicado.

Para as amostras TS, TD e TT, há uma relação entre o número de têmperas e o valor da dureza, que variam de forma inversa, ou seja, quanto maior o número de têmperas que o material foi submetido, menor será a dureza. Como previsto pela análise termodinâmica, quanto menor a temperatura de exposição antes da têmpera maior o teor de TiC precipitado, o que implicaria em menor teor de C dissolvido na austenita prévia e consequentemente impactando na dureza da martensita produzida no resfriamento. De acordo com Novikov [54], o endurecimento dos aços temperados em martensita é influenciado:

- 1- Pela supersaturação da solução sólida em C;
- 2- Pelo surgimento de camadas de maclas;

- 3- Pela elevação da densidade de discordâncias;
- 4- Pela formação de atmosferas de átomos nas discordâncias;
- 5- Pela precipitação de partículas dispersas de carbonetos a partir da sol. α

Sendo que o teor de carbono tem influência direta nesses fatores, pois menos carbono dissolvido na austenita prévia produz uma menor supersaturação na martensita, e uma diminuição da distorção da rede, a qual gera uma estrutura com menos maclas e com menor densidade de discordâncias. Já os elementos de liga podem atuar na dureza apenas pela formação de carbonetos ligados.

As durezas nas condições de têmpera simples foram maiores, inclusive após as duas condições de revenido analisadas (500 °C e 650 °C) e os valores são similares aos medidos por Silva [11], que estudou o mesmo material com a mesma condição de têmpera e com diferentes temperaturas de revenido.

Quando cada condição de têmpera é analisada separadamente, observa-se que a maior dureza se dá após revenido a 500 °C o aumento é baixo, menos de 5 HV em relação a TS e TD. No caso de TT (tempera tripla) há um aumento maior. Silva [11] também constatou tal fato e atribuiu à precipitação de carbonetos do tipo $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ no interior da martensita e nos contornos de grão da austenita prévia, e também a influência da segregação de impurezas nos contornos de grãos na fragilização pelo revenido. Entretanto, de acordo com os trabalhos elaborados por Pickering [53], o aumento da dureza na temperatura de revenido a 500°C pode ser atribuída ao Mo que precipita como finas partículas de $\text{Mo}_2(\text{C,N})$ durante o revenido no intervalo de temperatura entre 500-550 °C.

Independente da condição de têmpera, quando a amostra foi revenida a 650°C, ocorreu redução nos valores de dureza. De acordo com Novikov [54], o processo de revenido elimina as microtensões elásticas, reduz o teor de C na solução sólida, propicia o desenvolvimento dos processos de recuperação e até recristalização, além de favorecer o coalescimento de carbonetos. Todos estes fatores estariam atuando para a redução de dureza.

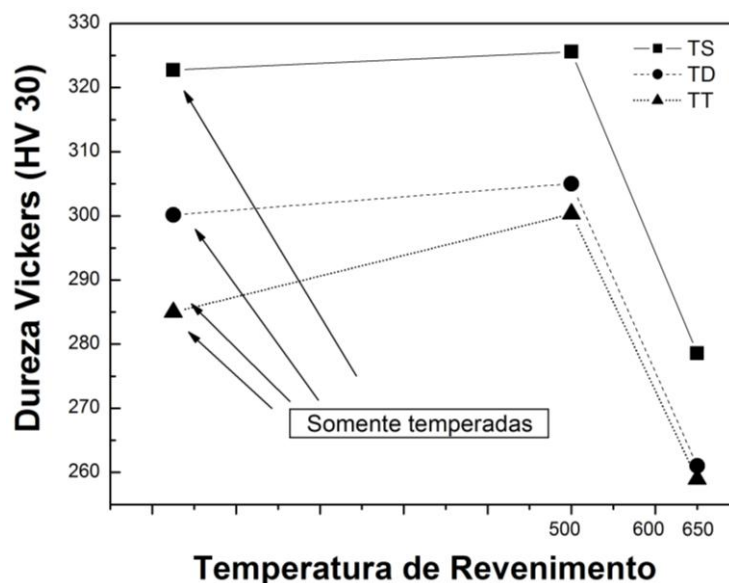


Figura 31- Relação entre dureza Vickers e tratamento térmico aplicado.

4.5.2 Charpy Instrumentado

4.5.2.1 Energia total absorvida

4.5.2.1.1 Efeito da temperatura de revenido

A Figura 32 mostra como a tenacidade ao impacto varia com o tratamento térmico. Sendo T as condições como temperadas, TR500 as amostras revenidas a 500°C e TR650 as amostras revenidas a 650°C, incluindo todos os tratamentos de têmpera prévios. As amostras apenas temperadas apresentam valores entre 120 e 150 J. O revenido a 500°C produziu acentuada redução de tenacidade (valores abaixo de 40 J), o que corrobora os resultados de Silva [11] que detectou a fragilização ao revenido após ensaios charpy na temperatura ambiente no mesmo aço revenido na mesma temperatura. Por outro lado o revenido a 650°C, provoca uma recuperação da tenacidade ao impacto para níveis ligeiramente superiores ao das condições apenas temperadas (entre 150 e 180 J dependendo do número de têmperas), isto é devido à redução do teor de carbono na martensita e da consequente diminuição das tensões elásticas introduzidas pela transformação martensítica.

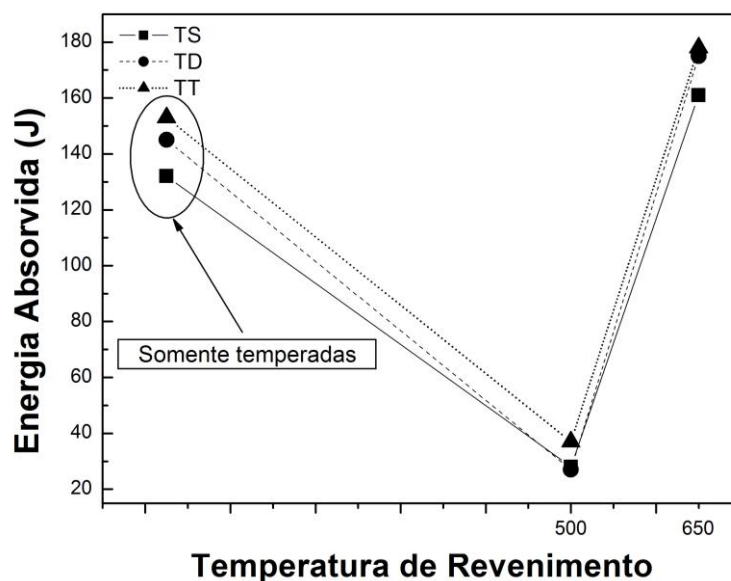


Figura 32- Gráfico representando a energia absorvida nas diferentes condições de tratamento térmico.

4.5.2.1.2 Efeito do número de têmperas

Comparando as amostras somente temperadas (Figura 32), o segundo processo de têmpera produziu um aumento de 15 J (12 %) em relação ao valor de tenacidade obtido pela amostra TS e a terceira têmpera de 22 J (18 %) para TS e de apenas 7 J (5 %) para TD. Segundo a análise termodinâmica e a microscopia eletrônica de varredura, a quantidade de carbonetos TiC aumenta com o número de têmperas, assim uma possível justificativa é que a diminuição do teor de carbono na austenita prévia produz uma martensita menos frágil (Figura 32) e menos dura (Figura 31).

As condições que foram submetidas ao revenido na temperatura de 650 °C seguem o mesmo comportamento das amostras somente temperadas, ou seja diferença de 15 J (10 %) entre TS-650 e TD-650, porém com uma diferença de valores de tenacidade entre TD-650 e TT650 de apenas 3 J (2 % de variação).

Assim, para as condições de maior tenacidade como temperada e após revenido a 650 °C, fica claro que um pequeno aumento da tenacidade é obtido com o aumento do número de têmperas anteriores ao revenido, o qual reduz o teor de carbono retido na matriz martensítica.

Porém o fenômeno da fragilização ao revenido na temperatura de 500 °C torna nulo o efeito benéfico do aumento do número de têmperas.

4.5.2.1.3 Efeito da austenita retida

Porém uma avaliação do efeito da presença de austenita não é tão facilmente realizável. Com o intuito de isolar o efeito do teor de carbono retido na matriz martensítica e da fragilização ao revenido, apenas uma comparação entre amostras apenas temperadas e revenidas a 650 °C será realizada (Figura 33). Para as condições de têmpera simples e dupla, o revenido a 650 °C provoca um aumento na tenacidade ao impacto de 30 J aproximadamente. Já a condição TT, mesmo com um aumento muito pequeno no percentual de austenita (Tabela 5), apresentou um incremento de 25 J no valor da tenacidade ao impacto. Este último resultado sugere que o efeito da formação de austenita é menor que o do alívio de tensões produzido pelo próprio revenido.

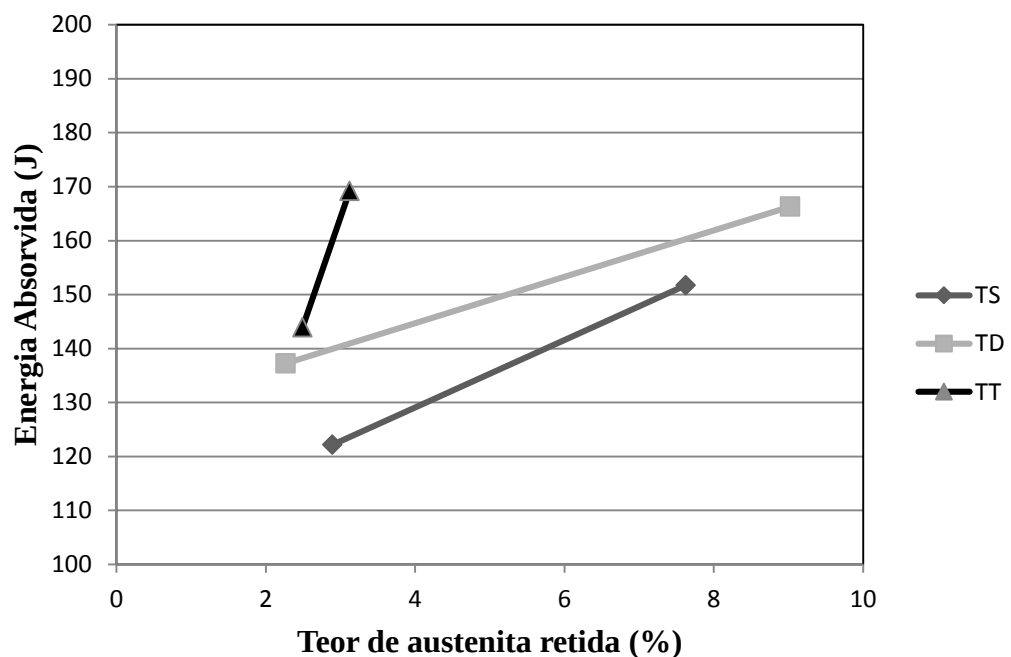


Figura 33 - Relação da porcentagem de austenita com a tenacidade ao impacto para cada condição de têmpera.

4.5.2.1.4 Temperatura de ensaio

Silva [11] também mediu a tenacidade no aço supermartensítico 13%Cr após tratamentos térmicos semelhantes a TS, TS-500 e TS-650, entretanto o ensaio foi realizado na temperatura ambiente (22 °C). Os resultados encontrados tiveram comportamento qualitativo semelhante ao deste trabalho, ou seja, as condições como temperadas e revenidas a 650°C apresentaram maiores valores de tenacidade quando comparadas com as amostras revenidas a 500 °C. No entanto, a queda da energia absorvida das amostras TR-500 ensaiadas a -46 °C foi bem maior (de 136 J a 22 °C para 30 J a -46 °C), mostrando que nessa temperatura as mesmas se comportam de forma mais frágil, conforme pode ser visto na Tabela 6. No entanto, usualmente, no caso dos aços duplex, exige-se nessas condições tenacidade em torno de 27 J, logo o material em estudo nesse trabalho obteve um desempenho consideravelmente bom.

Tabela 6: Comparação de tenacidade ao impacto a -46°C e 22°C.

Amostras	-46°C	22°C [11]
TS	130 J	158 J
TS-500	30 J	136 J
TS-650	160 J	185 J

As análises microestruturais e magnética das amostras revenidas a 500°C indicaram a presença de martensita com baixo percentual de austenita retida (Figuras 24 e 33). De acordo com Carrouge [55], a temperatura de transição dúctil-frágil dos aços supermartensíticos que possuem microestrutura composta de martensita revenida juntamente com austenita retida está em torno de -98°C. Como a temperatura de realização dos ensaios foi superior à temperatura de transição, se pode concluir que a fragilização das amostras TR-500 se deve ao fenômeno de fragilização ao revenido de acordo com Silva [11].

Quanto às amostras revenidas a 650 °C, Silva [11] justificou a grande capacidade de armazenamento de energia para as amostras em condição similar a TS-650, pela formação de austenita e consequente aumento da tenacidade. A queda percentual de 14% indica que mesmo a -46 °C o aço estaria acima da temperatura de transição dúctil-frágil, o que está de acordo com os resultados de Carrouge [55].

Nas amostras temperadas apenas uma vez a partir de 1000 °C a redução foi 18% entre os valores de energia absorvida a 22 °C e a 46 °C. Este resultado também corrobora os obtidos por Carrouge [55], que mostrou que mesmo para a estrutura martensítica não revenida a temperatura de transição dúctil-frágil é -98 °C.

4.5.2.1.5 Relação com a dureza

Para as condições apenas temperada e após revenido a 650C foi observada uma relação entre tenacidade e dureza (Figura 34), ou seja, quanto maior a dureza alcançada, menor a energia total absorvida. Já as amostras submetidas ao revenido a 500°C não apresentam relação entre os valores de dureza e de tenacidade ao impacto, o que pode ser explicado pela fragilização pelo revenido, a qual não afeta significativamente outras propriedades mecânicas [54].

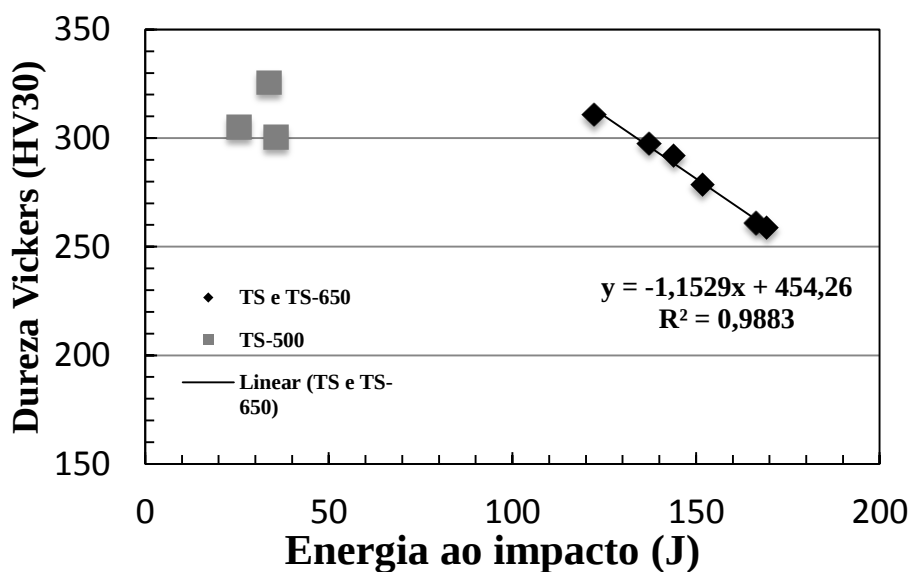


Figura 34 - Gráfico da Dureza em função da Tenacidade.

4.5.2.2 Estágios de Energia

O principal resultado durante o ensaio de impacto instrumentado é a curva força versus deslocamento (ou deflexão). Tais curvas caracterizam o processo de fratura por impacto e permitem obter informações para aplicação na Mecânica da fratura [44]. As Figuras 34, 35 e 36 mostram esses diagramas para algumas condições. A partir do cálculo da área sob a curva, foi possível saber de forma qualitativa e quantitativa como cada energia é utilizada durante os ensaios nas condições de tratamentos térmicos avaliados.

Pode-se observar nas Figuras 35, 36 e 37, a mudança de formato da curva nos três gráficos apresentados. Nas Figuras 35 e 37 nota-se uma queda menos abrupta, indicando um comportamento dúctil. Entretanto o comportamento da Figura 36 indica que a energia do material encontra-se na região de transição ou de fragilidade.

Todas as curvas das condições somente temperadas e revenidas a 650 °C apresentaram o fenômeno Pop-in (Figura 37), que é a queda da carga aplicada devido a um crescimento instável da propagação da trinca, que é imobilizada retornando ao crescimento estável [56]. Nas amostras revenidas a 650 °C, esse efeito foi notado à esquerda da carga máxima, já nas condições como temperadas, o mesmo fenômeno foi percebido na região em que se encontra a carga máxima.

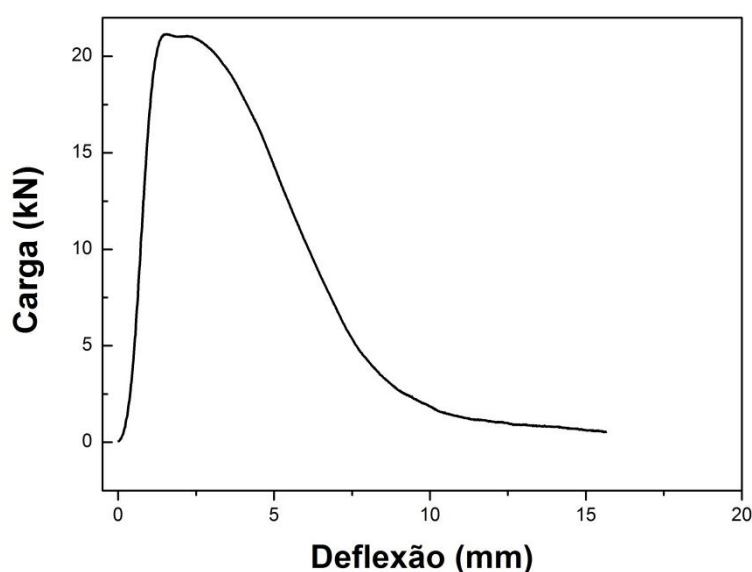


Figura 35 – Curva carga versus deflexão para a condição de tratamento TS.

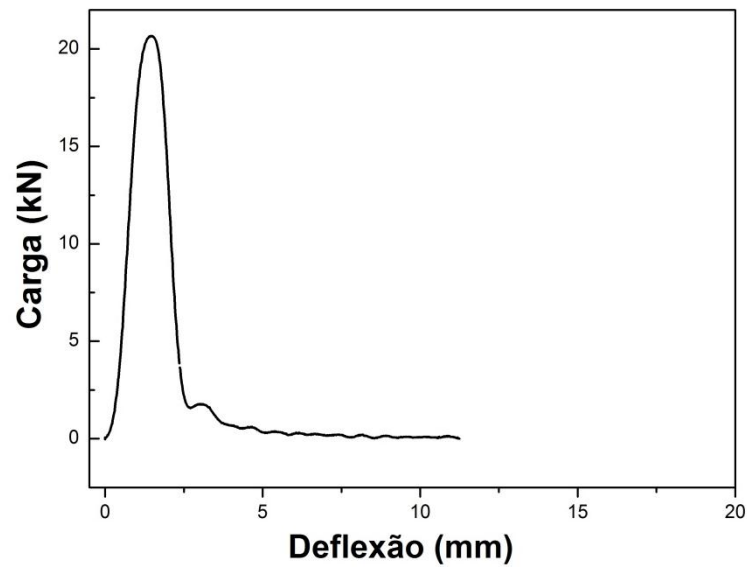


Figura 36 - Curva carga *versus* deflexão para a condição de tratamento TD-500.

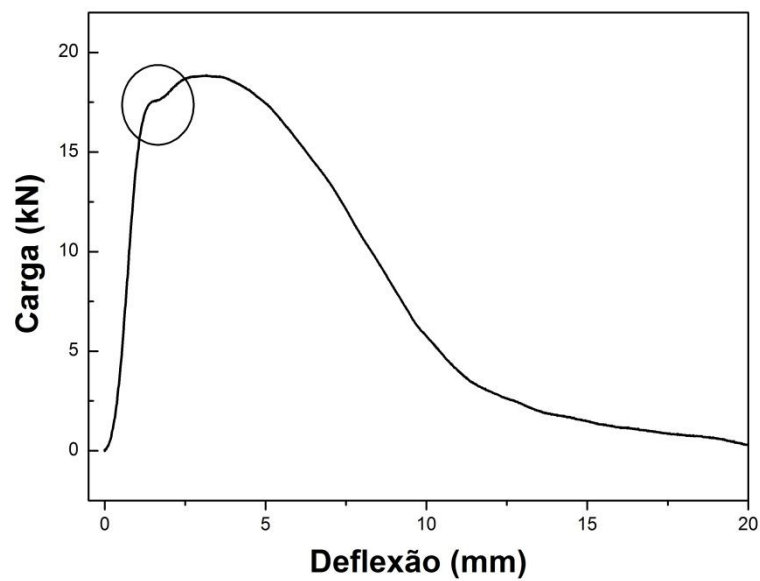


Figura 37 - Curva carga *versus* deflexão para a condição de tratamento TT-650.

Para o cálculo das Energias 1, 2 e 3, foi necessário determinar os pontos P_u e P_a que estão disponíveis no Apêndice A e descritos na Figura 11, juntamente com P_{max} e P_{esc} . A Figura 38 exemplifica o cálculo dos estágios de energia utilizando a curva de TT-650 como exemplo.

Conforme explicado na seção 3.6.2.1, foram calculadas as Energias 1, 2 e 3, A Tabela 7 apresentam esses valores em termos absolutos.

As amostras somente temperadas e as temperadas e revenidas a 650 °C gastam mais energia tanto para iniciar quanto para propagar trincas, comparativamente com as amostras temperadas e revenidas a 500 °C. Deste modo, tanto as amostras somente temperadas quanto às temperadas e revenidas a 650 °C apresentaram comportamento dúctil, ou seja, a trinca se propagou de forma mais lenta até se atingir a ruptura do material.

As amostras revenidas a 500 °C apresentam maior gasto de energia no primeiro estágio (Energia 1), ilustrando que é mais difícil iniciar e crescer a trinca do que propagá-la, pois a rápida propagação e ruptura do material é evidenciada pelas baixas Energias 2 e 3.

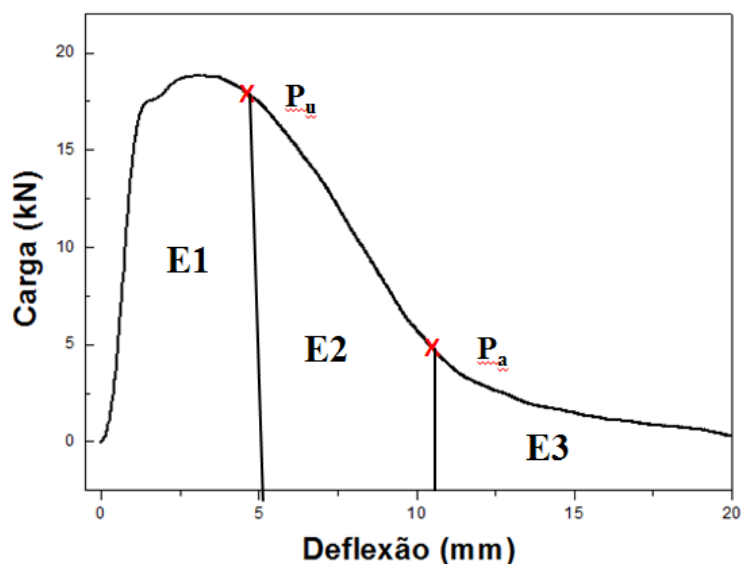


Figura 38 - Ilustração esquemática para o cálculo dos estágios de energia para a condição TT-650.

Tabela 7: Energias 1, 2 e 3 em valores absolutos para cada condição de tratamento térmico.

Condição de Tratamento Térmico	E1 (kJ)	E2 (kJ)	E3 (kJ)
TS	60,35	43,89	16,53
TS-500	18,34	4,75	2,15
TS-650	52,90	62,54	13,19
TD	45,80	68,45	15,80
TD-500	15,27	5,28	4,38

TD-650	61,70	76,96	27,19
TT	60,27	56,48	30,71
TT-500	20,57	7,40	6,71
TT-650	80,61	62,69	27,17

4.5.2.3 Análise Fratográfica

Através do estereomicroscópico foi realizada a análise fratográfica de forma macroscópica. As Figuras 39 e 40 mostram a região de fratura das condições TS-500 e TS-650 obtidas através do estereomicroscópico. Analisando as imagens de fratura de cada condição confirma-se o que foi discutido anteriormente através da Figura 32, ou seja, em todas as amostras revenidas as 500°C independentes do número de têmperas submetidas, a propagação frágil mostrou-se mais intensa do que a forma dúctil.

A Figura 39 mostra um exemplo de um corpo de prova nessa condição de revenido (500 °C), que no presente caso trata-se da amostra TS-500. São imagens com ampliação de 12x da área fraturada. Na Figura 40 se encontra área fraturada da condição TS-650. Comparando as duas imagens, é possível notar claramente que a propagação da fratura na amostra TS -500 ocorreu de forma mais frágil quando comparada com a condição TS-650. Primeiramente, TS-500 possui características marcantes da clivagem como, por exemplo, fratura praticamente plana e também conforme pode ser visto na Figura 39, a sua área de propagação frágil foi maior que o mesmo tipo de área da TS-650. Nas duas imagens observa-se a presença de parte dúctil, no entanto, fica evidente que a região fraturada da condição TS-650 sofreu mais deformações, marcando a presença da propagação dúctil durante o processo de fratura.

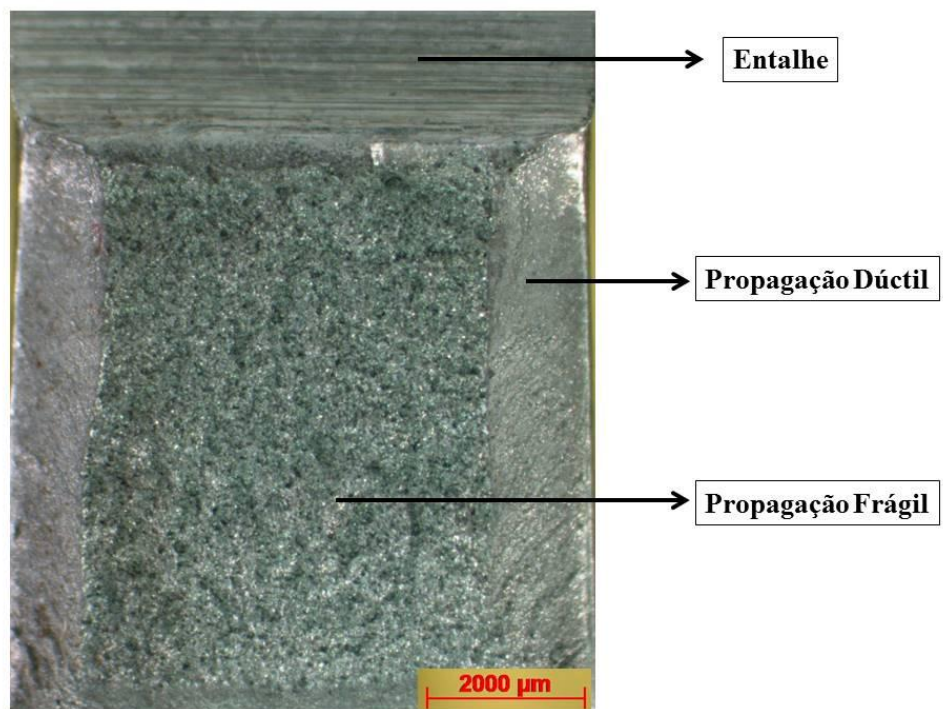


Figura 39 - Imagens extraídas do estereomicroscópio da amostra TS-500

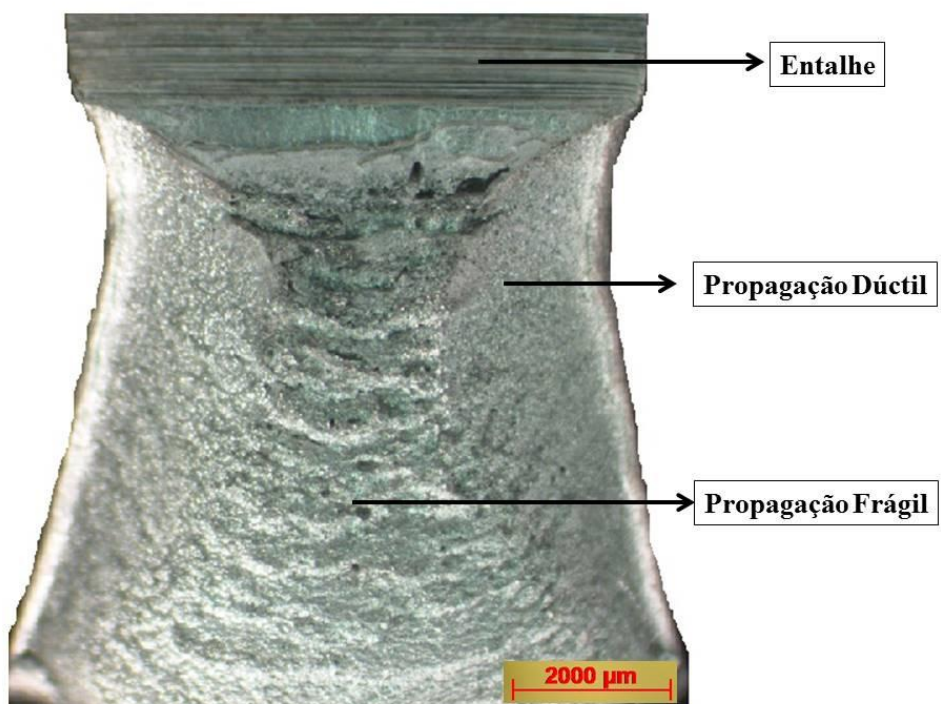


Figura 40 - Imagens extraídas do estereomicroscópio da amostra TS-650.

Para análise fratógrafa a nível microscópico foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura.

As Figuras 41 a 49 retratam a região de fratura das condições TS, TS-500 e TS-650 em três pontos diferentes. Todas as imagens se encontram com mesmo aumento.

Analisando a fratógrafia da condição TS (Figuras 41, 42 e 43) observa-se que o modo de fratura pode ser classificado como quasi-clivagem, ou seja, há presença de estrias de rasgamento entre as facetas de clivagem [55]. Na Figura 41 são notados alguns precipitados nas microcavidades, conforme é indicado por setas na imagem. Observa-se que na Figura 42 a parte superior é formada por planos de clivagem e a parte inferior por grandes “dimples”. Já na Figura 43 tem-se a presença de uma inclusão não sendo nítida a forma geométrica da mesma, diferentemente de Silva [11] que conseguiu observar a presença de nitreto de titânio de forma geométrica quadrada bem característica.

Já a região de fratura de TS-500 (Figuras 44, 45 e 46) apresentou modo de fratura por clivagem, pois há presença de espécies de facetas escalonadas que são causadas pela fratura através de regiões em diferentes orientações cristalográficas. A clivagem ocorre pela rápida propagação da trinca ao longo dos planos cristalográficos e no presente caso, foi iniciado pelas inclusões de Ti(C,N). De acordo com Carrouge [55], as partículas de Ti (C,N) são bem ligadas à matriz, dessa forma permitindo elevadas tensões na ponta do entalhe para agir em inclusões sem o descolamento da interface. Assim, uma vez que a inclusão sofre clivagem, a forte ligação permite a transferência da fissura na matriz martensítica. A Figura 43 tem a presença de alguns pequenos “dimples”. Nessa região de análise há o início da formação da trinca o que pode ocorrer um pouco de ductilidade. No entanto, é notório que a quantidade de microcavidades foi bem menor ao comparar com as outras duas condições de tratamento térmico.

No entanto, a fratógrafia da condição TS-650 (Figuras 47, 48 e 49) apresentou formação de muitas microcavidades em diferentes tamanhos, característica de fratura dúctil [55]. Hilders [57] dimensionou o tamanho dos “dimples” da região de fratura do aço austenítico 304 obtidos através de um ensaio de tração e observou que o tamanho das microcavidades diminui com a queda da tenacidade. Entretanto no presente caso, observa-se que tanto em TS como em TS-650 há presença de pequenos e de grandes “dimples”.

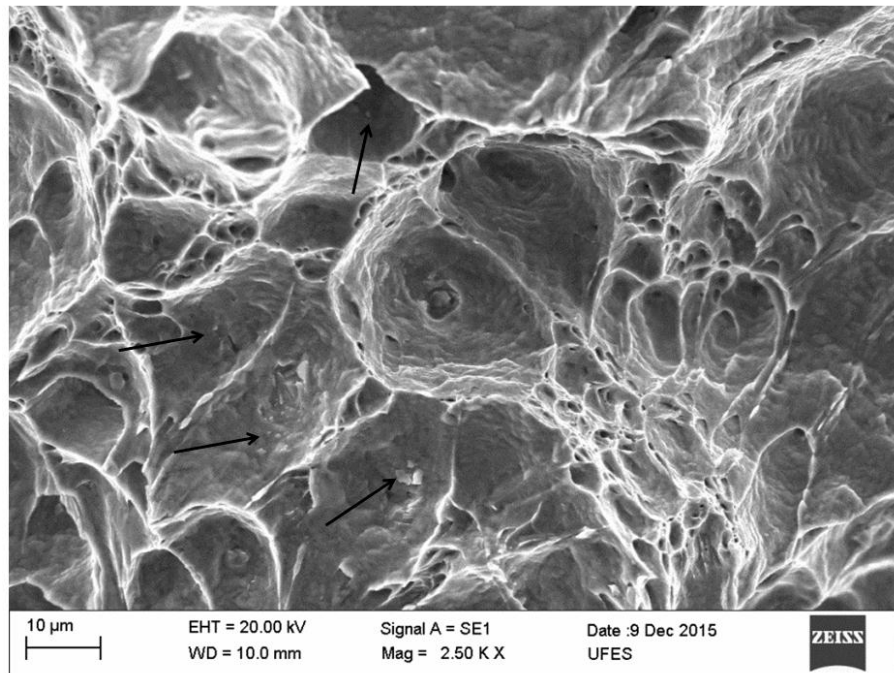


Figura 41 - Análise da região embaixo do entalhe da superfície de fratura no MEV da amostra TS. Presença de precipitados nos nas microcavidades.

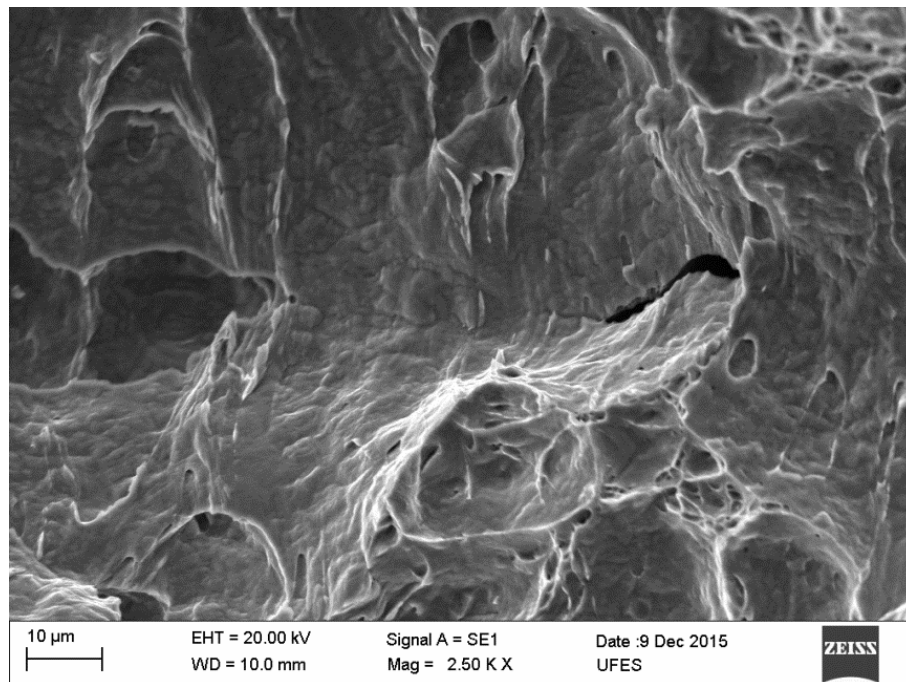


Figura 42 - Análise da região central da superfície de fratura no MEV da amostra TS. Estrias de rasgamento entre as facetas de clivagem.

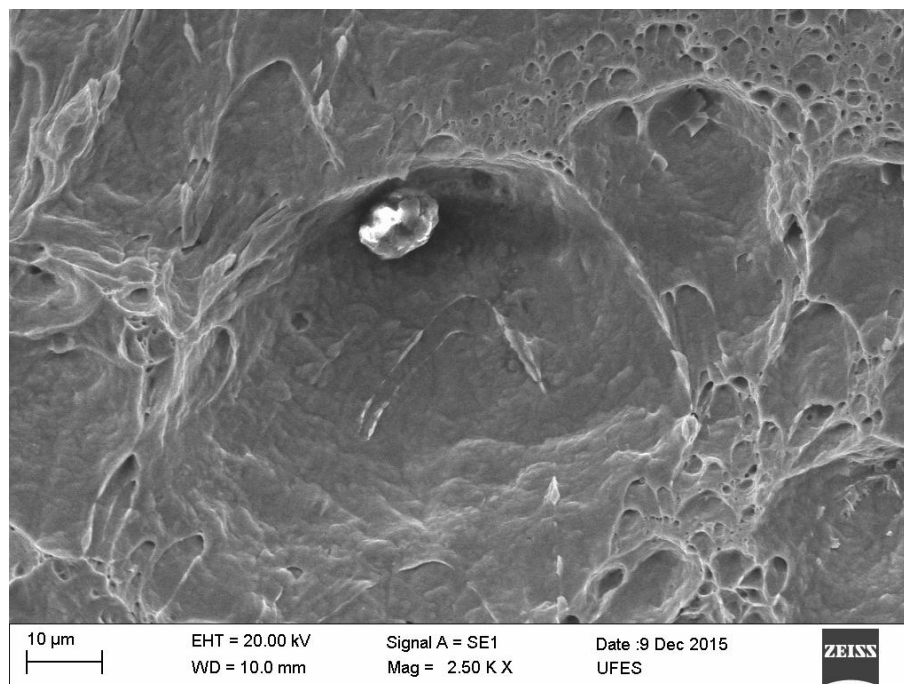


Figura 43 - Análise pelo MEV da região fratura mais afastada ao entalhe da amostra TS. Presença de inclusão não identificada.

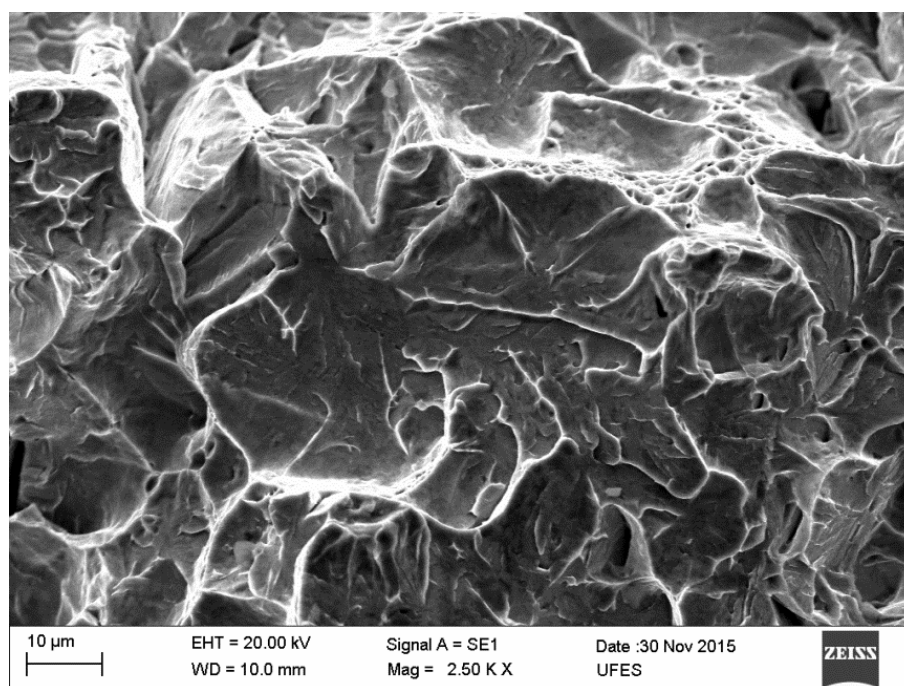


Figura 44 - Análise da região embaixo do entalhe no MEV da amostra TS-500. Presença de diversos planos de clivagem e alguns dimples.

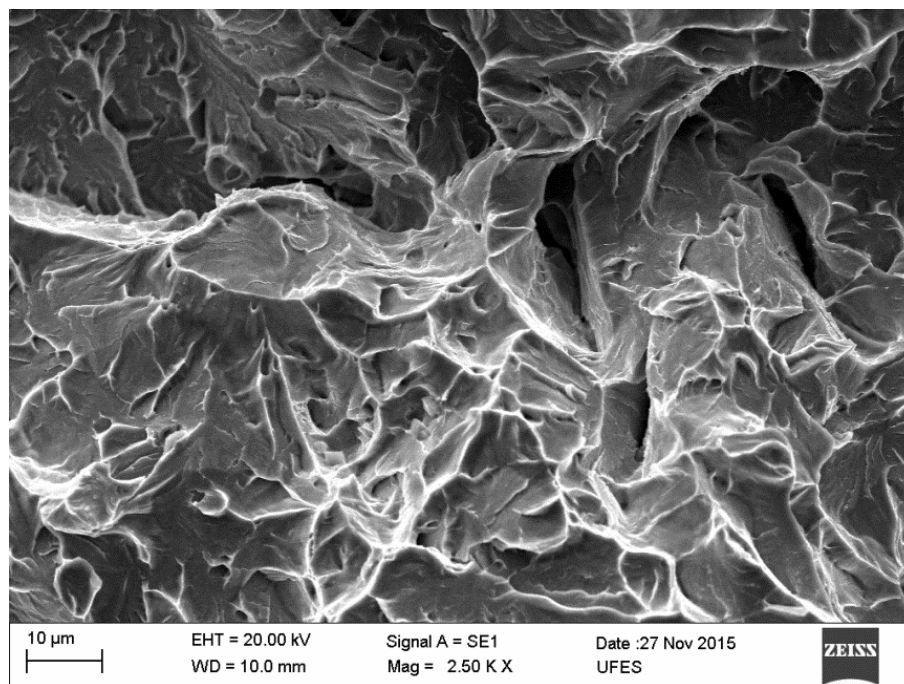


Figura 45 - Análise da região central no MEV da amostra TS-500. Região de fratura frágil, região de fratura composta por facetas de clivagem.

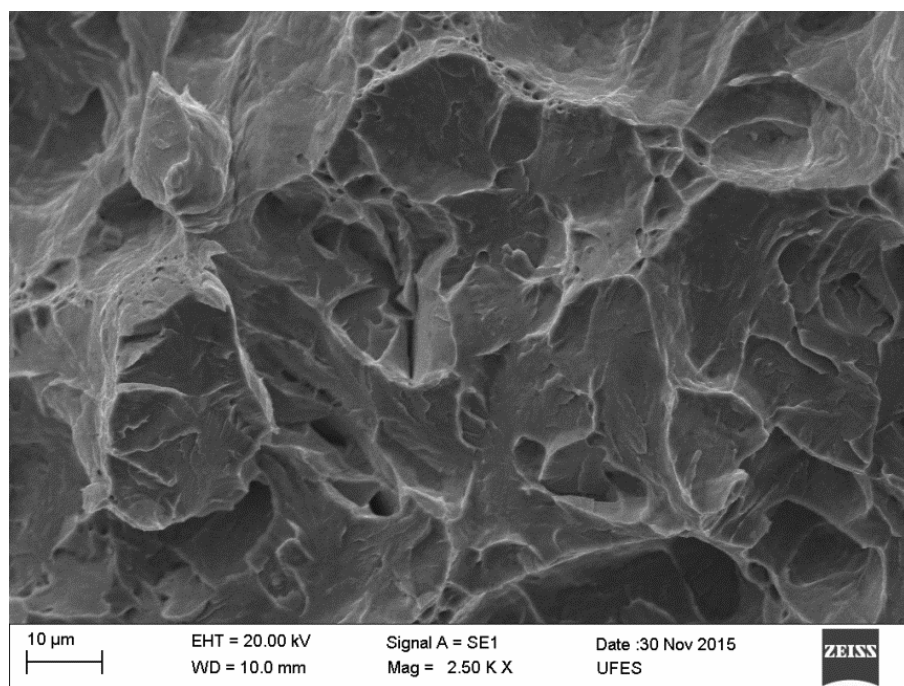


Figura 46 - Análise pelo MEV da região fratura mais afastada ao entalhe da amostra TS-500. Planos de clivagem em diferentes orientações e alguns poucos dimples.

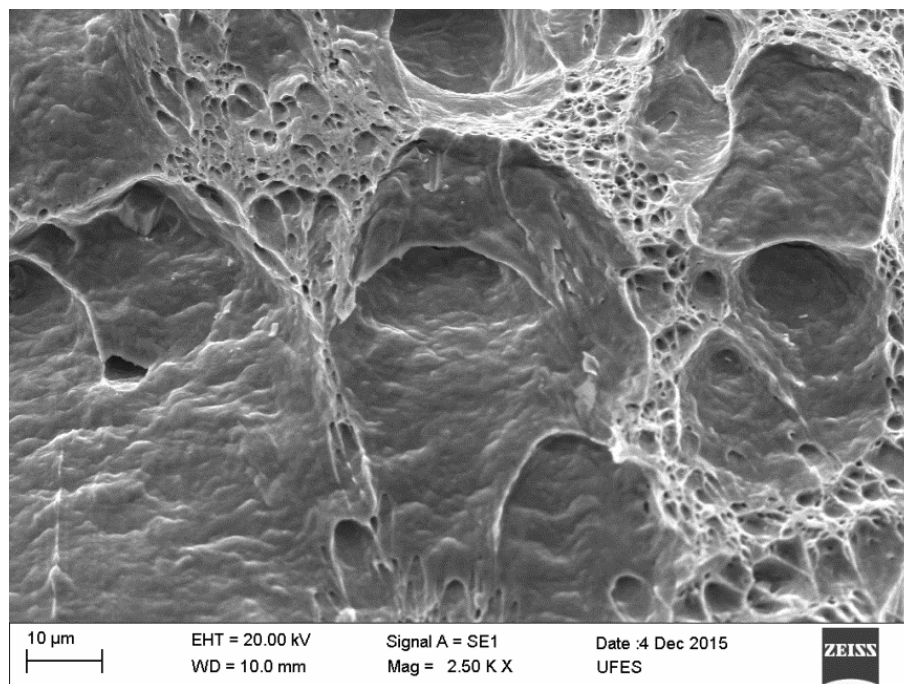


Figura 47 - Análise da região embaixo do entalhe no MEV da amostra TS-650. Modo de fratura dúctil caracterizado pela presença de diversos “dimples”.

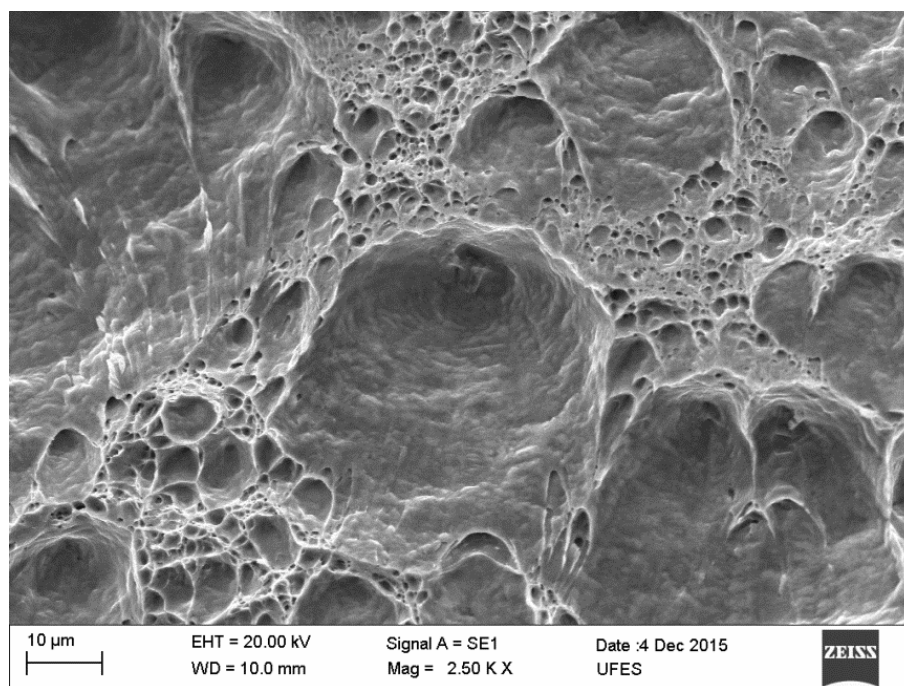


Figura 48 - Análise da região central no MEV da amostra TS-650. Região de fratura composta de microcavidades de diversos tamanhos.

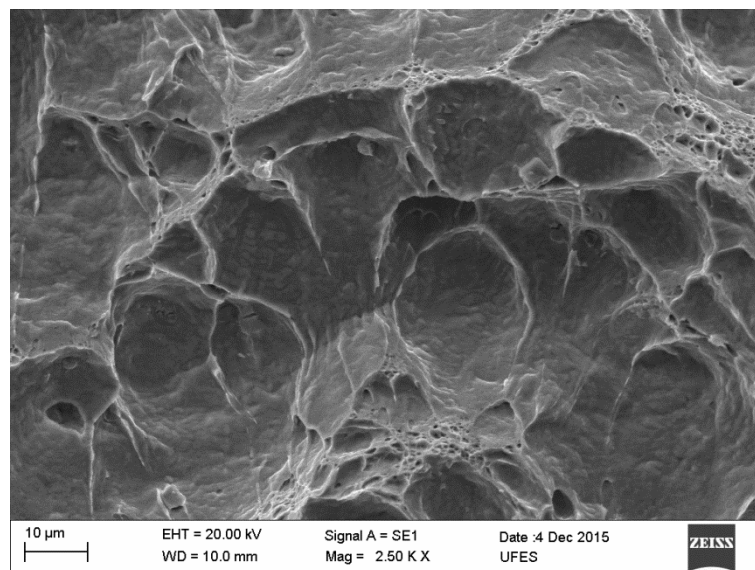


Figura 49 – Análise pelo MEV da região fratura mais afastada ao entalhe da amostra TS-650. Modo de fratura dúctil, presença de diversos “dimples”.

4.5.2.4 Dimensionamento das áreas dúctil e frágil

Fazendo ainda uso do estereomicroscópio foram feitas demarcações em torno das áreas consideradas frágeis em cada corpo de prova e o software dimensionou os valores destas.

Na Tabela 8 encontram-se os valores da área frágil de cada condição, como também a razão dessa área com a área total. Através da curva carga-deflexão (Figura 36) e as fratógrafias apresentadas, já era esperado que os maiores valores razão área frágil/ área total fossem das condições TR500.

Se a temperatura de transição dúctil frágil corresponder àquela em que se tem 50% de fratura por clivagem, a Tabela 8 confirma que a matriz martensítica revenida a 500°C estaria abaixo da temperatura de transição e que as outras estariam acima para as respectivas microestruturas (martensita não revenida e martensita + austenita).

Tabela 8: Área das propagações dúctil e frágil medidas no estereomicroscópico.

Condição de Tratamento Térmico	Área Frágil (mm ²)	Razão (área frágil/ área total)
TS	19,88	0,34
TS-500	34,14	0,58
TS-650	23,94	0,4
TD	21,57	0,36
TD-500	39,51	0,66
TD-650	27,65	0,46
TT	29,68	0,5
TT-500	31,84	0,53
TT-650	28,26	0,47

4.5.2.5 Tenacidade à Fratura Dinâmica Aparente

O fato do formato das curvas carga-deflexão apresentar suavidade durante a queda das cargas (após se atingir a carga máxima) demonstra que o material não aparenta comportamento totalmente frágil. De posse disso, optou-se por utilizar a Mecânica da Fratura Elasto-plástica, conforme mencionado no tópico 3.6.2.4. Através da Equação 6 foi calculada a tenacidade à fratura elasto-plástica dinâmica aparente.

As Figuras 50 e 51 relacionam os valores da tenacidade à fratura com o tratamento térmico aplicado, sendo que na Figura 50 a energia de iniciação da trinca é considerada como 80% da energia máxima e a Figura 51 como sendo a energia máxima.

Observam-se comportamentos idênticos nas Figuras 50 e 51. Os maiores valores de tenacidade à fratura dinâmica aparente são pertencentes às condições de tratamento envolvendo revenido a 650 °C. Esse fato pode ser justificado, pois quanto maior a ductilidade

do material, maior é a sua capacidade de absorver energia e tanto maior é o efeito do escoamento plástico sobre o mecanismo de propagação da trinca.

Em geral, as condições de têmpera mostraram comportamento similar. Como já esperado, os menores valores (e bem próximos) da tenacidade à fratura dinâmica aparente foram das amostras revenidas a 500 °C, conforme pode ser visto nas Figuras 50 e 51. Esse fato se deve ao fenômeno da fragilização ao revenido, o que ocasionou menor absorção de energia.

A variação microestrutural, conforme mostrado no tópico 4.4, influenciou nos resultados da tenacidade à fratura dinâmicas aparentes obtidas através do ensaio Charpy Instrumentado. Esse fato pode ser evidenciado pelas diferentes formas das curvas apresentadas nas Figuras 35, 36 e 37. As curvas obtidas das amostras revenidas a 650 °C apresentaram mais suavidade na queda da carga após atingir o seu pico, mostrando assim, maior plasticidade. Comportamento diferente das amostras revenidas a 500 °C, que apresentaram queda brusca da carga, característica de materiais frágeis. Com isso, torna-se possível relacionar as curvas obtidas com o comportamento mecânico dos materiais.

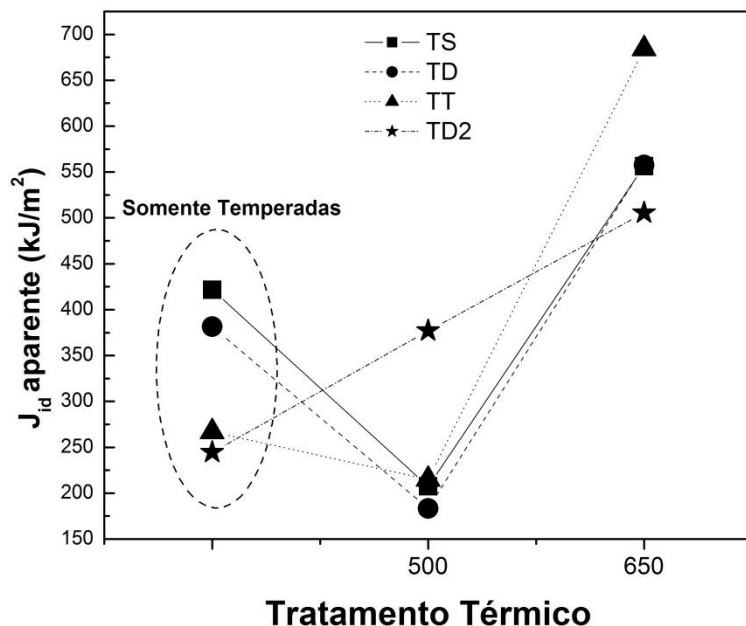


Figura 50 - Tenacidade à Fratura Elasto-Plástica Dinâmica Aparente em função das condições de tratamento térmico, considerando a energia de iniciação da trinca como 80% da energia máxima.

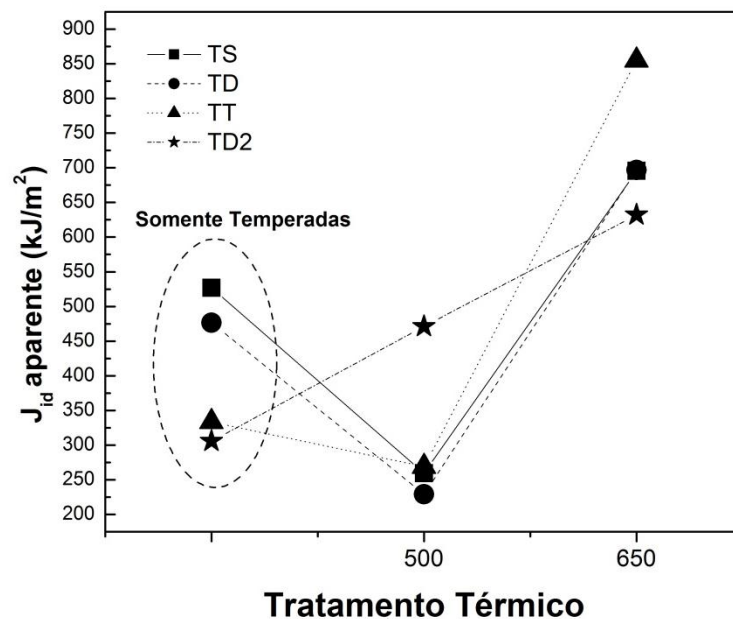


Figura 51 - Tenacidade à Fratura Elasto-Plástica Dinâmica Aparente em função das condições de tratamento térmico, considerando a energia de iniciação da trinca como a energia máxima.

4.5.3 Validação dos Valores de Tenacidade

Conforme mencionado no item 3.6.2.4, foram utilizadas as Equações 7 e 8 para validar os dois valores J_{ID} calculados para cada condição. Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros a serem avaliados para a validação de J_{ID} , como também os valores mínimos que esses parâmetros devem alcançar para conseguir a validação. Foi denominado J_{ID1} para a energia de iniciação da trinca igual a 80% da energia máxima e J_{ID2} para a energia de iniciação da trinca equivalente à energia máxima

Como se pode notar os dois modos utilizados para calcular J_{ID} foram validados, concluindo-se que o material possui mistura de comportamento frágil com dúctil, podendo ser usada então a mecânica da fratura elasto-plástica.

Tabela 9: Parâmetros a serem avaliados para a validação de J_{ID} .

Amostra	a	W	B	b	Validar J_{ID1}	Validar J_{ID2}
TS	0,0002	0,007	0,010	0,005	3,05E-10	3,81E-10
TS-500	0,0002	0,007	0,010	0,005	1,30E-10	1,63E-10
TS-650	0,0002	0,007	0,010	0,005	4,87E-10	6,08E-10
TD	0,0002	0,007	0,010	0,007	8,94E-10	1,12E-09
TD-500	0,0002	0,007	0,010	0,007	3,78E-10	4,72E-10
TD-650	0,0003	0,007	0,010	0,007	1,58E-09	1,98E-09
TT	0,0002	0,007	0,010	0,007	5,32E-10	6,64E-10
TT-500	0,0002	0,007	0,010	0,007	4,94E-10	6,18E-10
TT-650	0,0002	0,007	0,010	0,007	1,98E-09	2,48E-09

4.6 ENSAIOS DE CORROSÃO

4.6.1 Polarização potenciocinética com reativação cíclica (PERC)

4.6.1.1 Condição como temperada

A fim de se avaliar a influência das têmperas no processo de corrosão intergranular foram comparadas as condições que envolviam somente têmperas, ou seja:

- Condição TS: 1000°C/ 1h seguido de resfriamento em água;
- Condição TD: 1000°C/ 1h + 900°C/ 40min seguido de resfriamento em água;
- Condição TT: 1000°C/ 1h + 900°C/ 40min + 800°C/ 40 min seguido de resfriamento em água;

A Tabela 10 apresenta os valores de sensitização medidos nas curvas DL-EPR que tem a forma típica como é apresentada na Figura 52. Foram utilizados dois parâmetros para calcular o grau de sensitização (Degree of sensitization – DOS), I_r/I_a e A_r/A_a . Pode-se observar que ambos os parâmetros apresentaram o mesmo comportamento.

Tabela 10: Parâmetros I_r/I_a e A_r/A_a das amostras TS, TD e TT (média de 3 ensaios).

Amostra	I_r/I_a	A_r/A_a
TS	0,000	0,000
TD	0,030	0,026
TT	0,105	0,088

Das três condições ensaiadas, somente na amostra como temperada (TS) não foi detectada ocorrência de sensitização,

Dentre as condições de tratamento térmico comparadas, TT apresentou o maior grau de sensitização.

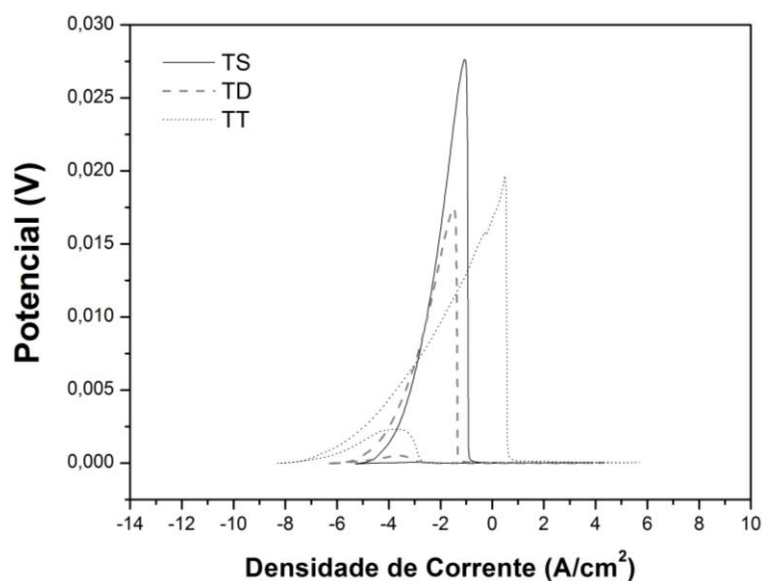


Figura 52 - Curva DL-EPR das amostras TS, TD e TT.

As Figuras 53 a 55 mostram imagens das amostras TS, TD e TT depois dos ensaios DL-EPR. É claramente observado o aumento do ataque de corrosão de TS para TT o que vai de acordo com os resultados do grau de sensitização mostrados na Tabela 10. Nessas imagens são mostrados os precipitados grosseiros das partículas de TiN. A superfície da espécie TT foi severamente danificada, apresentando muitas cavidades, este ataque pronunciado na matriz está relacionado a maior precipitação de TiC, observada na

microscopia eletrônica e prevista pela análise termodinâmica. Também pode ser notado que os ataques nas condições TD e TT não são restritas às regiões de contorno de grão.

Os graus de sensitização das amostras TD e TT não podem ser explicados pela precipitação de carbonetos de cromo, pois o aço é mais estabilizado com Ti, e carbonetos de cromo não são observados. A sensitização de aços inoxidáveis estabilizados foi estudada por Kim [58] que propõe que o ataque de corrosão é devido à segregação de Cr, e não à precipitação de carboneto de cromo, na vizinhança das partículas de TiC, formando zonas pobres em cromo. Por outro lado, de acordo com Landanova [59], partículas de TiC dissolvem Cr e Mo, criando áreas depletadas de cromo em torno delas.

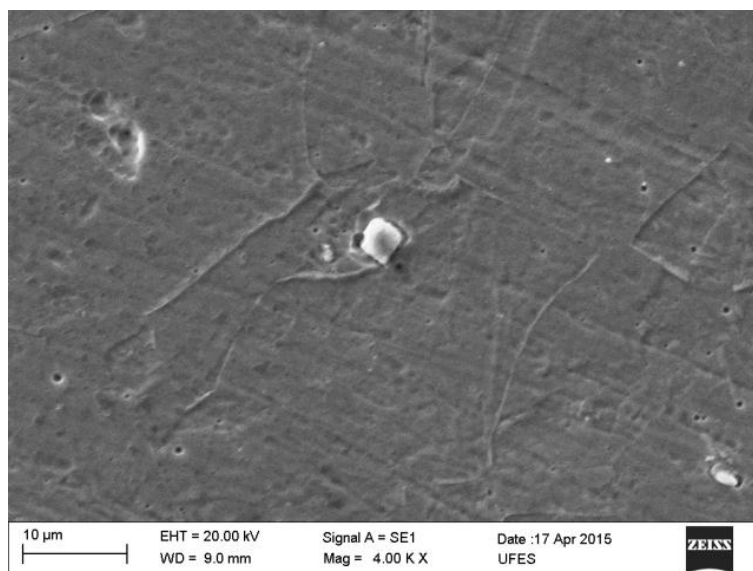


Figura 53 - Imagens da amostra TS após o ensaio DL-EPR.

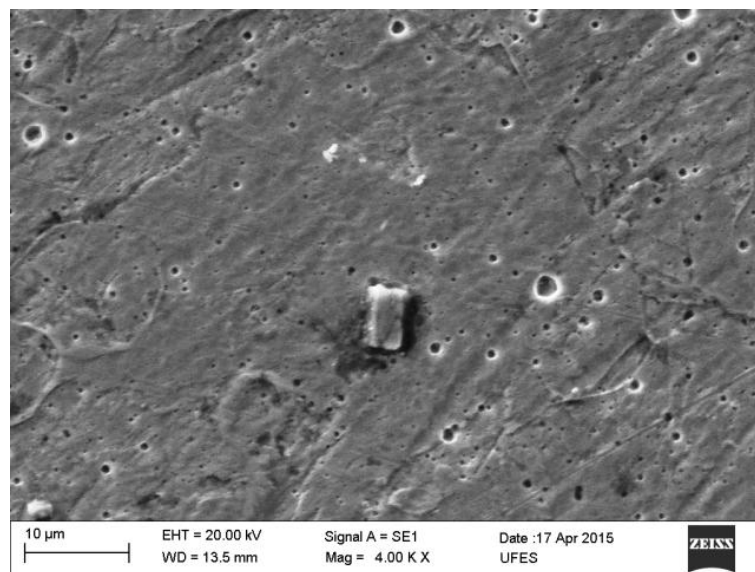


Figura 54 - Imagens da amostra TD após o ensaio DL-EPR.

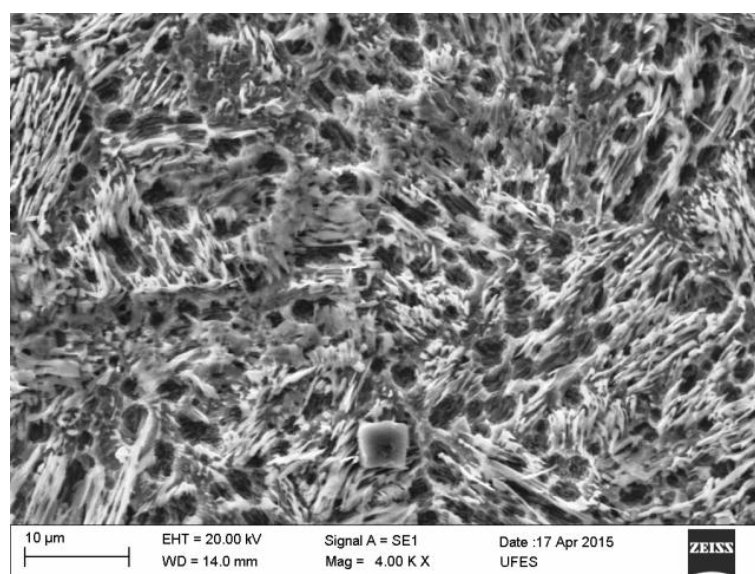


Figura 55 - Imagens da amostra TT após o ensaio DL-EPR.

4.6.1.2 Amostras TS, TD e TT temperadas e revenidas.

As Figuras 56 e 57 mostram a variação do grau de sensitização (Ir/Iae Ar/Aa) em função da temperatura de revenido para os três tipos de têmperas empregados.

Em geral, quanto maior a temperatura de revenido, maior o grau de sensitização, exceto para a amostra triplamente temperada e revenida a 650 °C (TT -650).

Nas amostras revenidas a 500 °C, o ataque de corrosão foi caracterizado por muitas cavidades, não restrito somente aos contornos de grãos, como mostrada na Figura 58. Também foi observado ataque de corrosão em torno das partículas de TiN, sugerindo que essas regiões também se tornaram zonas depletadas de cromo.

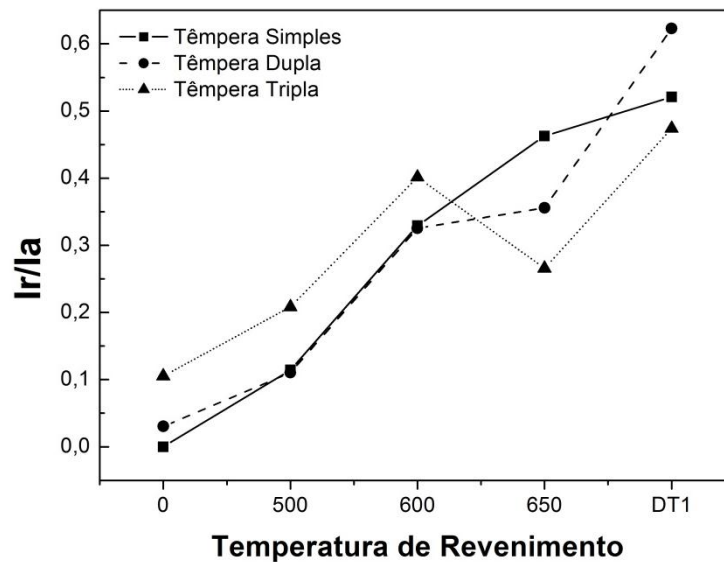


Figura 56 - Grau de sensitação versus Temperatura de Revenido - Ir/Ia

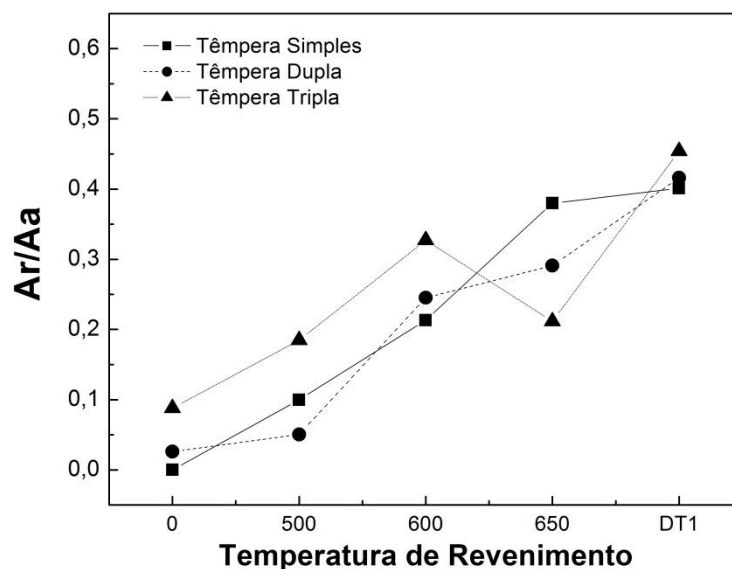


Figura 57 - Grau de sensitação versus Temperatura de Revenido - Ar/Aa.

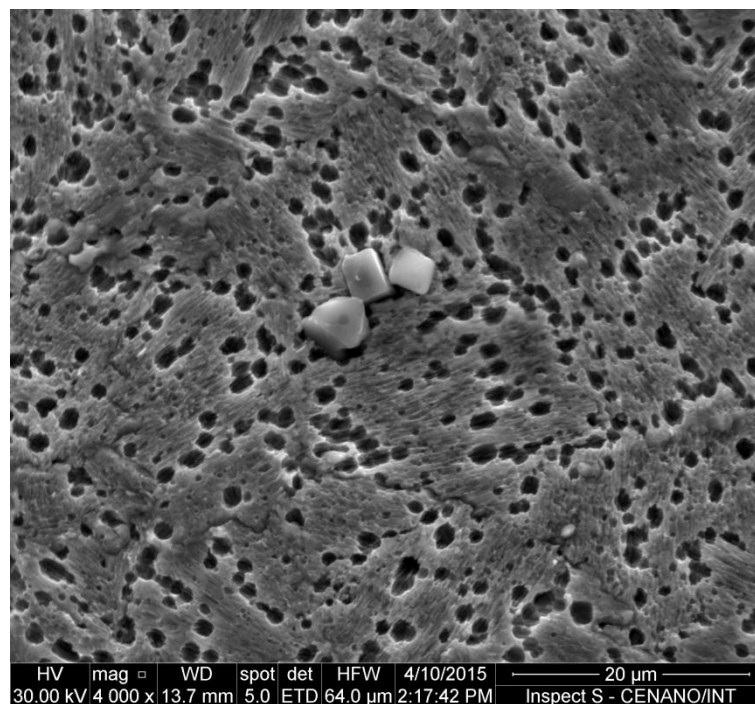


Figura 58- Imagens da amostra TT-500 após os ensaios DL_EPR mostrando grande quantidade de cavidades.

As microestruturas das amostras temperadas e revenidas a 650 °C são caracterizadas por martensita revenida e austenita reversa em menor quantidade, como observada em trabalhos anteriores [11], conforme pode ser vista na Figura 59.

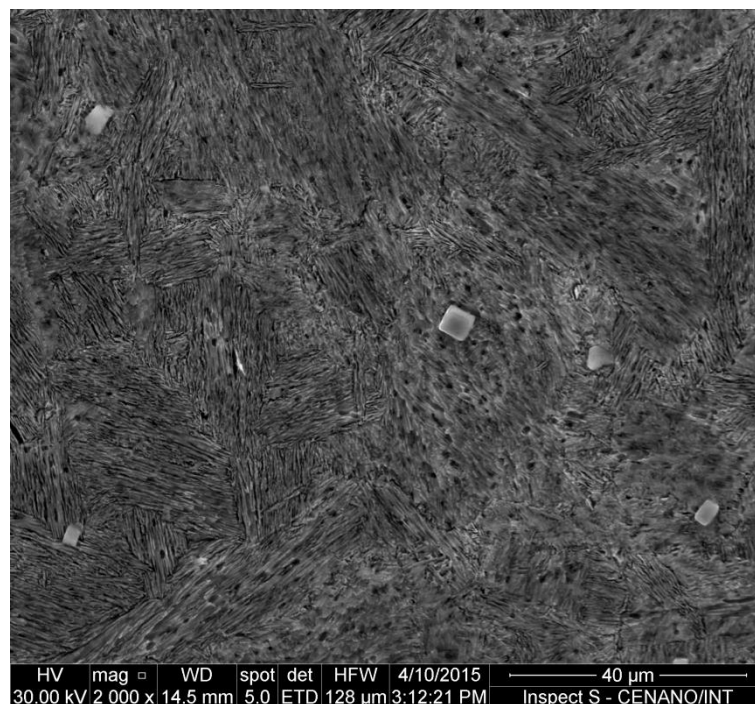


Figura 59 - Imagens da amostra TT-650 após os ensaios DL_EPR mostrando a microestrutura composta de martensita revenida e austenita reversa.

A Figura 60 mostra a imagem da amostra TS-650 revelada através do reagente Vilela. Nessa microestrutura, a austenita reversa está localizada no contorno de grão da austenita prévia e entre as agulhas de martensita. A austenita reversa contém elevados teores de Ni e baixo Cr e Mo se comparado com a matriz. Como consequência, o ataque da amostra TS -650 foi caracterizado pela corrosão localizada da austenita reversa, como mostra a Figura 61. A dissolução preferencial da austenita no revenido de aços inoxidáveis supermartensíticos também foi observada por Della Rovere [60]. Por outro lado, de acordo com os dados da Tabela 5, a quantidade de austenita da amostra T3-650 é consideravelmente menor do que de TS -650 e TD -650, o qual pode ser explicado pela elevada quantidade de partículas de Ti(C,N) produzidas pelo tratamento de tripla têmpera. Uma possível explicação para o menor grau de sensitização da amostra TT -650 comparado com os obtidos para as condições TS -650 e TD -650 estariam relacionadas com o menor teor de austenita contida de TT -650. Essa descoberta é confirmada pela observação da superfície da amostra após o ensaio DL-EPR (Figura 62), no qual o ataque de corrosão é menor do que na TS -650.

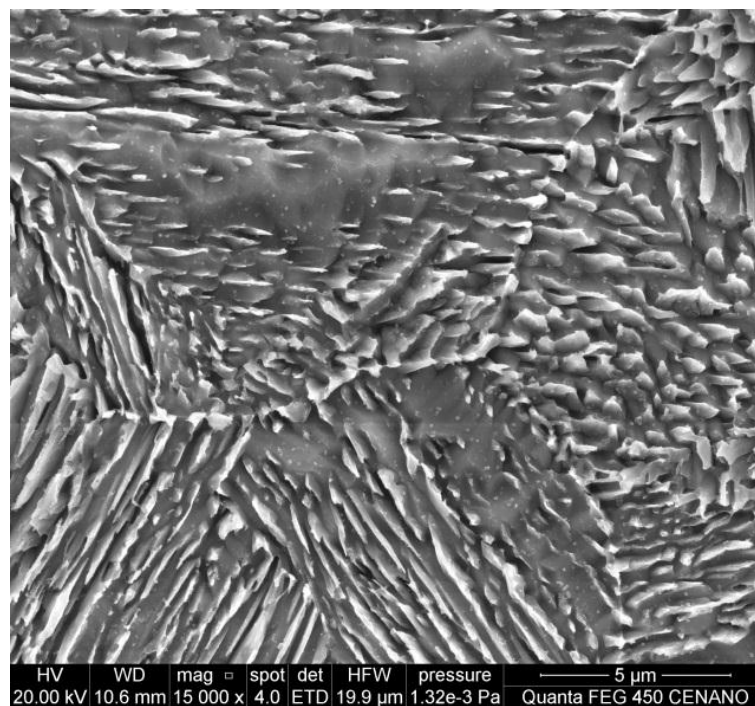


Figura 60 - Microestrutura da amostra TS-650 revelada pelo ataque Vilela.

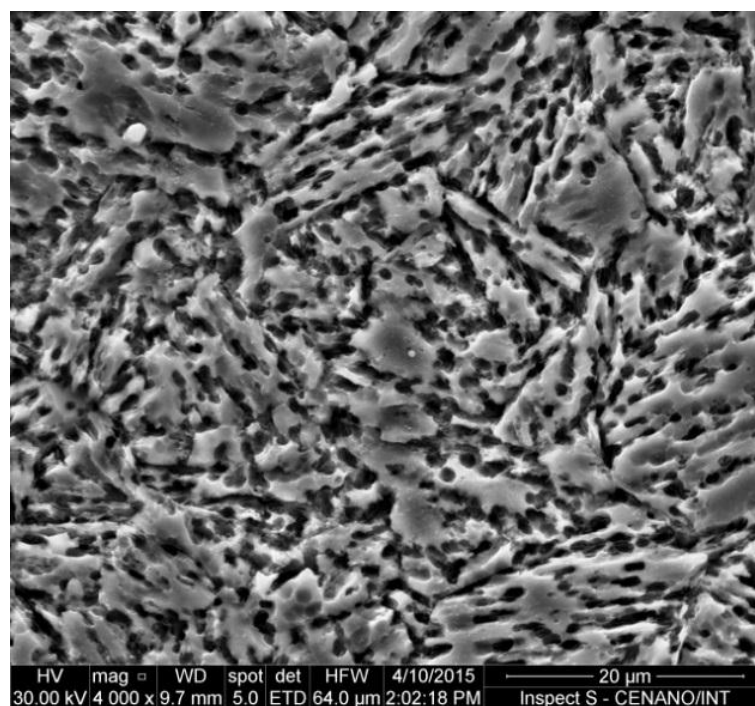


Figura 61 - Amostra TS-650 após o ensaio DL-EPR.

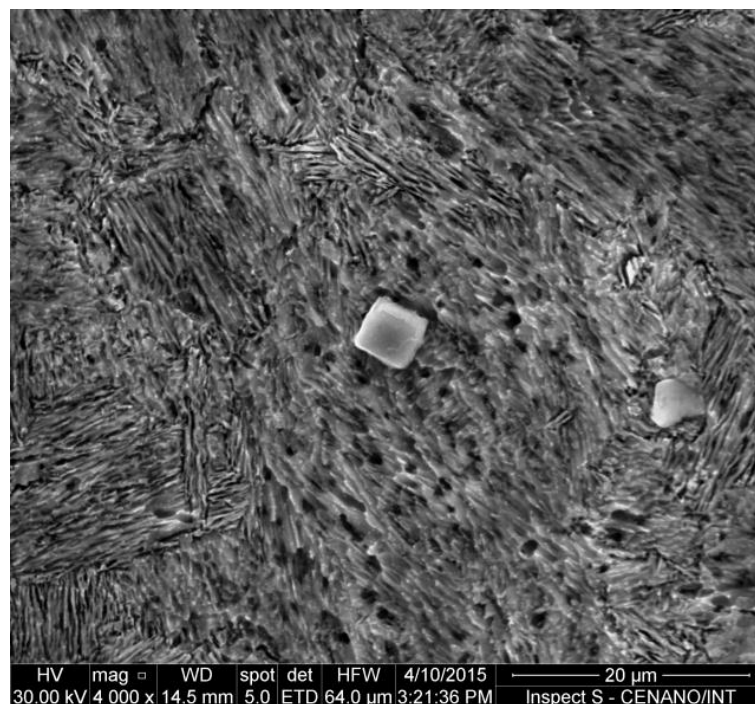


Figura 62- Amostras TT-650 após o ensaio DL-EPR.

4.6.1.3 Amostras T_S-DT1; T_D-DT1; T_T-DT1, temperadas e revenidas duas vezes (670°C e 600°C).

As amostras com duplo revenido apresentaram teores de austenita entre 21% e 23% (Tabela 5) e elevado grau de sensitização (Figura 63 e Figura 64). Também se deve mencionar que as curvas DI-EPR dessas condições exibiram de forma clara dois picos de ativação e dois picos de reativação como é mostrada na Figura 63 referente à amostra TS - DT1. Della Rovere [60] observou esses picos duplos em aço supermartensítico ligado ao titânio com 12,2% de austenita. O primeiro pico foi atribuído ao ataque da martensita e o segundo pico à dissolução da austenita reversa. Interpretação semelhante foi feita por Čihal e Štefěc [36] os dois picos de reativação para o aço baixo carbono Cr₁₄Ni₄Mo temperado e revenido. O primeiro pico foi devido à dissolução da matriz martensítica e o segundo pico, a um potencial mais positivo, foi ligado com a dissolução da fase rica em níquel, no qual pode ser a austenita reversa ou uma nova martensita originada dessa austenita reversa.

Na Figura 64 tem-se a curva DL-EPR da amostra TS -650, mostrando que nessa condição, com 7,5% de austenita, os picos de ativação e reativação podem ser deconvoluídos em dois picos, conforme está em destaque na figura. A divisão se torna mais pronunciada com o aumento da austenita retida (Figura 63), como é confirmada em trabalhos anteriores [60] [36].

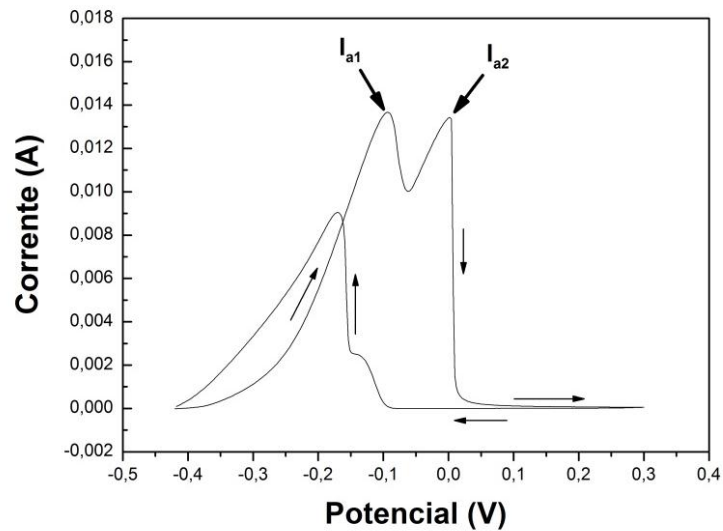


Figura 63 - Curvas DL-EPR da amostra TS-DT1.

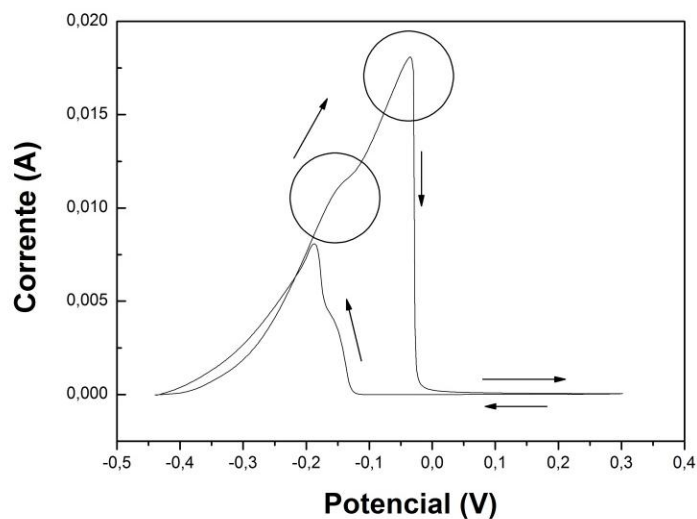


Figura 64 - Curvas DL-EPR da amostra TS-650.

4.6.2 Polarização potenciodinâmica cíclica em solução contendo cloreto

A Tabela 11 fornece os valores médios do potencial de pite (E_p) das amostras ensaiadas. De forma análoga ao ensaio anterior, foram realizadas três medidas em cada condição de tratamento térmico.

As condições TS-650, TT e TS-DT1 obtiveram dois potenciais de pite, seus valores estão na Tabela 11. Nas Figuras 67, 69 e 70 os dois potenciais de pites encontrados nas amostras TS-650, TT e TS-DT1 estão em destaque, respectivamente. Maitra [61] também observou fenômeno semelhante, entretanto em ligas de alumínio, o que foi atribuído à ocorrência de ataques localizados em duas fases diferentes [61].

Todas as amostras que passaram pelo revenido simples obtiveram em média o potencial de pite muito próximo. Analisando somente as condições que envolveram uma têmpera, ou seja, todas da família TS, observou-se uma diminuição do potencial de pite na medida em que se aumentou a temperatura de revenido, incluindo a amostra que foi submetida ao duplo revenido. Barbosa [62] também notou semelhante fenômeno no aço supermartensítico 15%Cr e atribuiu à precipitação do carboneto de cromo devido ao tratamento térmico de revenido.

De acordo com Bilmes [63], um aumento da austenita contida desloca o potencial de pite para um valor mais nobre. Isso é causado por uma precipitação menos pronunciada de carbonetos e nitretos e como consequência, diminuirão os sítios para nucleação de futuros pites.

Della Rovere [64] encontrou potencial de pite com valor bem abaixo dos apresentados na Tabela 11 (em torno de 0,06 VSCE). Uma possível justificativa está na composição química, pois o aço estudado por ele possui menor teor titânio.

Tabela 11: Valores médios dos potenciais de pite das amostras ensaiadas.

Amostra	Potencial de pite (V_{SCE})
TS	0,179
TS -500	0,180
TS -650	0,154 / 0,169
TD	0,172
TT	0,126 / 0,172
TS -DT1	0,185/ 0,279

As Figuras 65 a 70 representam as curvas geradas durante os ensaios de polarização anódica. Pode-se observar que apenas a amostra TS (Figura 65) apresentou o fenômeno de repassivação, o que não pode ser percebido nas demais amostras. De acordo com Yasuda [65], esse fato ocorre devido a pites que nuclearam e cresceram a potenciais maiores que os potenciais de pite durante o escaneamento direto, ao alterar a direção da corrente, alguns pites continuam a crescer mesmo em um potencial abaixo do potencial de pite. Com isso a repassivação não é completada.

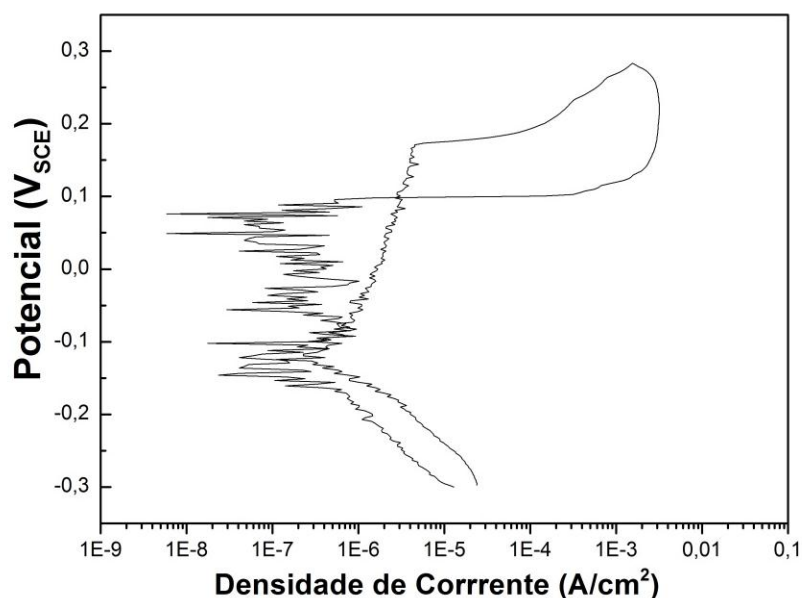


Figura 65 - Curva do ensaio de polarização anódica da amostra TS.

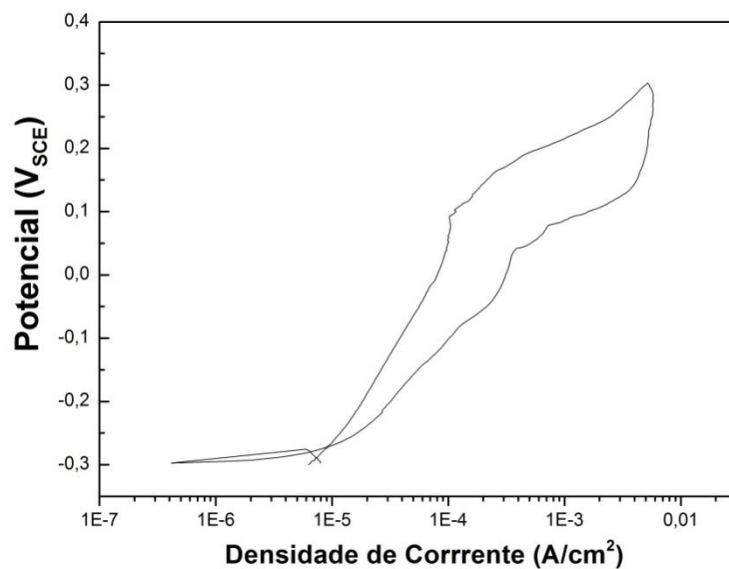


Figura 66 - Curva do ensaio de polarização anódica da amostra TS-500.

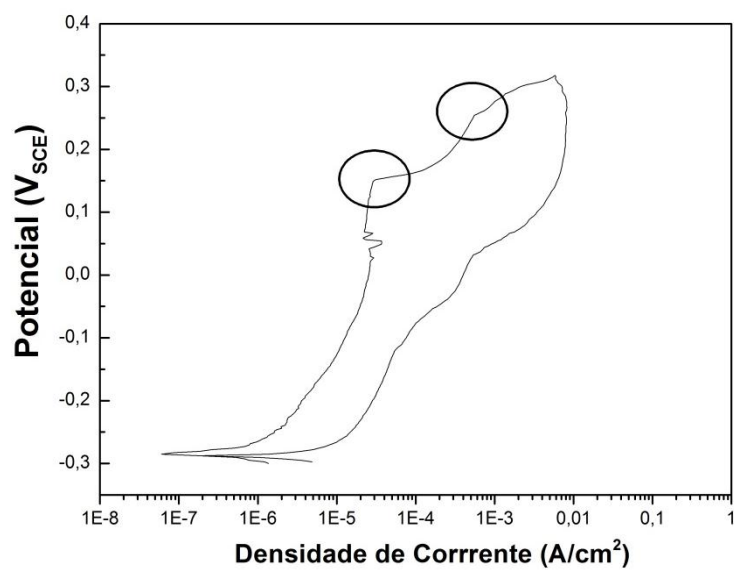


Figura 67 - Curva do ensaio de polarização anódica da amostra TS-650.

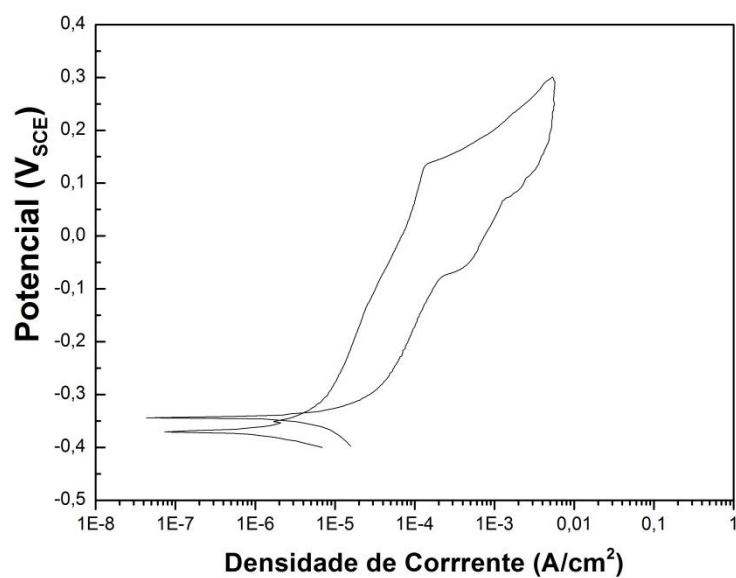


Figura 68 - Curva do ensaio de polarização anódica da amostra TD.

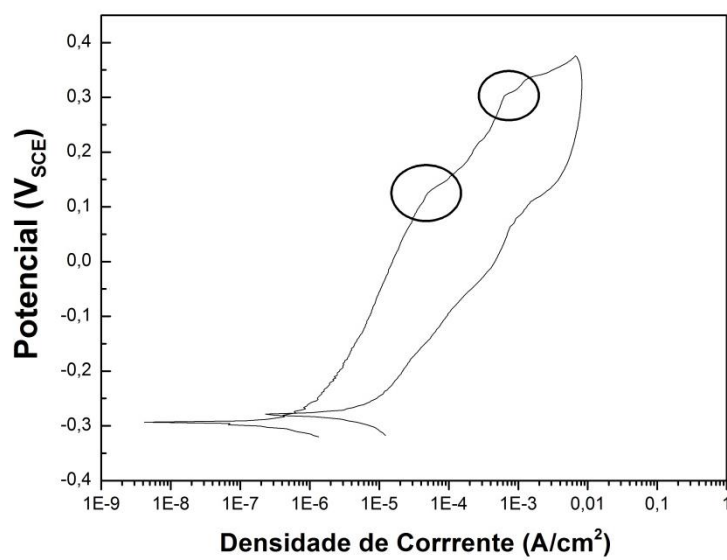


Figura 69 - Curva do ensaio de polarização anódica da amostra TT.

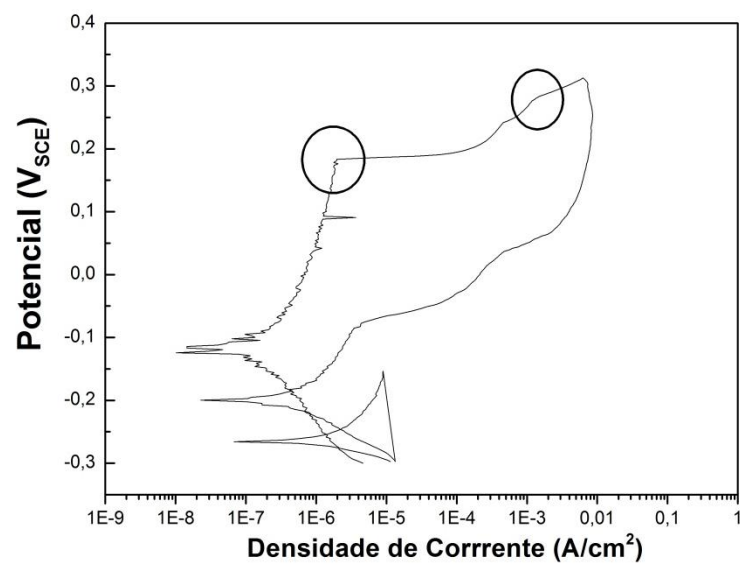


Figura 70 - Curva obtida do ensaio de polarização anódica da amostra TS-DT1.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho, realizado em um aço supermartensítico 13%Cr, permite concluir que:

1. O material apresentou elevada quantidade de carbonetos finos de titânio na condição TT, pois a cada têmpera anterior realizada, carbonetos precipitaram. Além disso, conforme o objetivo do tratamento de tripla têmpera, a microestrutura de TT é mais refinada e subdividida em menores pacotes de martensita.
2. A dureza das amostras somente temperadas diminuiu com a redução da temperatura de encharque, o que é explicado pelo menor teor de carbono em solução sólida na martensita, o qual foi utilizado na maior formação de carbonetos TiC, conforme observado por microscopia eletrônica de varredura.
3. Independente da condição de têmpera, a maior dureza foi obtida nas amostras revenidas a 500°C, devido ao endurecimento secundário pela precipitação de carbonetos do tipo M_2C no interior da martensita e nos contornos de grão da austenita prévia. Entretanto, o revenido a 650°C causou efeito contrário (diminuição da dureza) por causa da formação de carbonetos de cromo grosseiros o que leva a diminuição da quantidade de carbono em solução sólida na martensita.
4. A tenacidade ao impacto das amostras revenidas a 500°C é bastante baixa quando comparada com as condições somente temperadas e/ou revenidas a 650°C, devido ao efeito de fragilização ao revenido que é ocasionado pelas impurezas segregadas.
5. A tenacidade ao impacto das amostras somente temperadas TS, TD e TT aumenta com o número de têmperas e apresenta relação com a diminuição da dureza dessas condições, o que pode estar ligado com a diminuição do carbono.
6. Na análise fractográfica, o modo de fratura das amostras revenidas a 500°C foi considerado frágil devido os diversos planos de clivagem formados. Já o modo de fratura das amostras somente temperadas e as revenidas a 650°C foi considerado dúctil, devido à presença de várias microcavidades.
7. A tenacidade à fratura elasto-plástica dinâmica aparente teve comportamento similar mesmo calculando em pontos de iniciação da trinca diferentes.
8. Quanto à avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular no aço supermartensítico: as amostras temperadas a 1000°C não foram sensibilizadas ($I_T/I_a = A_T/A_a = 0.000$). A sensibilização das amostras como temperadas e as que foram

revenidas em baixa temperatura (500°C e 600°) é justificada pelo empobrecimento de Cr em torno das partículas de Ti(C,N).

9. Para as amostras revenidas a 650°C e duplamente temperada (670°C/2h + 600°C/2h) , a austenita reversa presente na microestrutura, que se forma entre as agulhas de martensita e nos contornos de grãos da austenita prévia é preferencialmente atacada devido ao baixo teor de Cr e Mo contido.
10. A condição de tripla têmpera (1000°C + 900°C+800°C) e revenido a 650°C mostrou menor grau de sensibilização quando comparado com têmpera simples e dupla revenida em uma mesma temperatura devido ao baixo teor de austenita retida.
11. Quanto ao ensaio de polarização potenciodinâmica em solução 0,6 M NaCl, ocorreu diminuição do potencial de pite na medida em que se aumentou a temperatura de revenido, o que pode ser justificado pela precipitação do carboneto de cromo devido ao tratamento térmico de revenido.
12. Apenas a amostra TS apresentou o fenômeno de repassivação. Nas demais condições, os pites nuclearam e cresceram a potenciais maiores que os potenciais de pite durante a varredura direta, não completando a repassivação.
13. As condições TS-650, TT e TS-DT1 apresentaram dois potenciais de pite. Esse fato pode estar ligado à ocorrência de ataques localizados em duas diferentes regiões, na TT seria possivelmente na matriz e entorno do TiC, nas demais condições, na austenita reversa ou retida.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar curvas dilatométricas em outras taxas de aquecimento.
2. Realizar análise termodinâmica na temperatura A1, ou seja, 619°C.
3. Utilizar o método da variação da compliância para determinar o ponto de iniciação da trinca e calcular parâmetros da MFEP.
4. Estipular outras temperaturas de realização do ensaio de impacto Charpy Instrumentado, com o objetivo de determinar a temperatura de transição dúctil-frágil.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KRAUSS, G. **Steels Processing Structure and Performance**. USA: ASM International, 2005.
- [2] CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [3] BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, S. R. **Steels, Microstructure and Properties**. [S.l.]: Elsevier, 2006.
- [4] SENADORES, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo Comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 303L/316L. **R. Esc. Minas**, Ouro Preto, março 2007. 175-181.
- [5] SAGARA, M. et al. Development for Material and Application Technique of Stainless Steel Line Pipes. **Nippon Sttel & Sumitomo Metal Technical Report**, p. 259-265, 2015.
- [6] SINGH, S.; NANDA, T. Effect of Alloying and Heat Treatment on the Properties of Super Martensitic Stainless Steels. **International Journal of Engineering Technology and Scientific Research**, p. 6-9, 2013.
- [7] XIAOPING, M. et al. Studies on Nb Microalloying of 13Cr Super Martensitic. **The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2012**, 2012.
- [8] QIN, B.; WANG, Z. Y.; SUN, Q. S. Effect of tempering temperature on properties of 00Cr16Ni5Mo. **Materials Characterization** **59** , agosto 2008. 1096-1100.
- [9] CARROUGE, D.; BHADESHIA, H. K. D. H.; WOOLIN, P. Effect of d-ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones. **Institute of Materials, Minerals and Mining**, p. 377-389, 2004.
- [10] PEREDA, M. D. et al. Microelectrochemical corrosion study of super martensitic welds. **Corrosion Science** **53** , p. 3934-3941, 2011.
- [11] SILVA, G. F. et al. Influence of heat treatments on toughness and sensitization. **Materials Science**, Julho 2011. 7737-7744.
- [12] RAMIREZ, J. E. Weldability Evaluantion of Supermartensitic Stainless Pipe Steels. **Welding Journal** , p. 125-132, 2007.
- [13] BUNGARDT, K.; KUNZE, E.; HORN, E. Untersuchungenuber den Aufbau des Systems Eisen-Chrom-Kohlensroff. **Arch. Eisenhuttenwes** **29**, p. 193-203, 1958.
- [14] VIYANIT, E. Numerical Simulation of hydrogen assisted cracking in Supermartensitc Stainless Steel Welds. **Tese de doutorado**, Hamburg, 2005.

- [15] DHOOGHE, A. Supermartensitic stainless steels: a new family of Steels in offshore applications. **Stainless Steel Word**, p. 52-55, April, 1999.
- [16] TOUSSAINT, P.; DUFRANE, J. Advances in the making and base material properties of supermartensitic stainless steels (SMSS). **Supermartensitic Stainless 2002**, p. 23-27, 2002.
- [17] OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R. Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced crackig in supermartensitic and duplex stainless steels. **Materials and Design** , v. 29, p. 1934-1948, 2008. ISSN 10.1016.
- [18] MA, X. P. et al. Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N super. **Materials Science and Engineering A**, janeiro 2012. 271-279.
- [19] ROZNOVSKÁ, G. et al. The effect os heat treatment on microstructure and properties of a 13Cr6Ni2.5Mo supermartensitic steel. **Sborník vedeckých prací Vysoké školy bánské- Technické univerzity Ostrava. Rada hutnická roc. 48 c.**, p. 225-231, 2005.
- [20] GOOCH, T. G.; WOOLLIN, P.; HAYNES, A. G. Welding metallurgy of low carbon 13% chromium martensitic steels. **Supermartensitic Stainless Steel**, p. 188-199, 1999.
- [21] PIETA DIAS, G. Avaliação da tenacidade à fratura de um aço inoxidável supermartensíticos submetido à proteção catódica em água do mar. **Dissertação de mestrado**, Porto Alegre, 2009.
- [22] BILMES, P. D.; SOLARI, M.; LLORENTE, C. L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel wel metals. **Materials Characterization 46**, p. 285-296, 2001.
- [23] HORN, R. M.; RITICHIE, R. O. Mechanisms of tempered martensite embrittlement in low alloy steels. **Metallurgical Transactions v.9A**, Agosto 1978. 1039-1052.
- [24] SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Porto Alegre: Mc Graw Hill bookman, 2012.
- [25] SOMME, A. Secondary Hardening in Two Supermartensitic Stainless Steels. **Tese de doutorado da Norwegian University of Science and Technology**, Trondheim, Noruega, Junho 2012.
- [26] SOLBERG, J. K. Teknologiskemetaller og legeringer. **Institutt for materialteknologi, Gloshaugen**, Trondheim, Agosto 2010.
- [27] RODRIGUES, C. A. D. et al. Titanium and Molybdenum Content in Supermartensitic Stainless Steel. **Materials Science and Engineering A 460-461**, p. 149-152, 2007.
- [28] WOOLLIN, P. The weldability of improved martensitic stainless steels. **Technical Report 5673/9A/98, Welding Institute Report**, 1998.

- [29] KONDO, K. et al. Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Flowline. **Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference**, p. 303-309, 2002.
- [30] KAIN, V. et al. Detecting Classical and Martensite-Induced Sensitization Using the Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test. **Corrosion- Houston Tx 62**, p. 587-593, 2005.
- [31] AQUINO, J. M.; ROVERE, C. A. D.; KURI, S. E. Intergranular corrosion susceptibility in supermartensitic stainless steel weldments. **Corrosion Science**, Junho 2009. 2316-2323.
- [32] FOLKHARD, E. Welding Metallurgy of Stainless Steels. In: FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. Nova York: Wiem: Springer Verlag, 1988. p. 98-181.
- [33] MA, F.-Y. Corrosive Effects of Chlorides on Metals. **Intech Open Science**, Taiwan, 2012. ISSN 978-953-51-0275-5.
- [34] FRANKEL, G. S. Journal of Electrochemical Society. **The Eletrochemical Society, Inc.**, p. 2186-2199, 1998.
- [35] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: ed usp, 2003.
- [36] ČIHAL, V.; ŠTEFEC, R. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3867-3877, 2001.
- [37] ASTM G 61-86. Standart Test Method for Conduiting Cyclic Potentiodynamic measurements for localized corrosion susceptibility o iron, nickel ou cobalt- based alloys. In: **1997Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals tests methods and analytical procedures. Volume03.02: Wear and erosion; Metal Corrosion**.West Conshohocken, ASTM., 1997. 231-235.
- [38] FIGUEIREDO, K. M. Aplicação de ensaio de impacto Charpy Instrumentado no estudo da tenacidade à fratura dinâmica nas soldas a arco submerso em aços para caldeira. **Tese de doutorado**, São Carlos, 2004.
- [39] RODRIGUES, A. R. et al. Influência das variações microestruturais na tenacidade à fratura dinâmica aparente de aços estruturais. **Univesidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Departamento de Engenharia Mecânica**.
- [40] CHAOUADI, R.; FABRY, A. On the utilization of the instrumented Charpy impact test for characterizing the flow and fracture behavior of reactor pressure vessel steels. From Charpy To Present Impact Testing, v.30. **European Structural Integrity Society**, 2002. 103-117.
- [41] ADAMI GATTI, C. Tenacidade à fratura translaminar dinâmica de um laminado híbrido-metal titânio-grafite de grau aeronáutico. **Tese de doutorado**, São Carlos, 2009.
- [42] KOBAYASHI, T. Analysis of impact properties of A5333 steel for nuclear reactor pressure vessel by Intrumented Charpy Test. **Engineering Fracture Mechanics Vol19. No 1**, 1984. 49-65.

- [43] SCREENIVASAN, P. R. et al. Dynamic fracture toughness properties of a 9Cr-1Mo weld from instrumented impact and drop-weight tests. **International Journal of Pressure Vessel and Piping**, 1996. 60:149-59.
- [44] KRUGER, E.. Charpy Instrumentado: Análise da Instrumentação e da Influência de Condições Metalúrgicas de um Aço de Ultra-alta Resistência Mecânica na Tenacidade à Fratura Dinâmica. **Tese de doutorado**, Campinas, Setembro 2010.
- [45] GUTENBERG, J.; WHITE, R. **THERMOCALC**, 2009. Disponível em: <<http://www.metamorph.geo.uni-mainz.de/thermocalc/about/index.html>>. Acesso em: 23 jun. 2015.
- [46] TAVARES, S. S. M. et al. Influence of heat treatments on toughness and sensitization of a Ti-alloyed supermartensitic stainless steel. **Journal Materials Science**. **v46**., 2011. 7737-7744.
- [47] ASTM E23-07: Standard Test Method for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials.
- [48] RODRIGUES, A. R.; TOKIMATSU, R. C.; DELFORGE, D. Y. M. Influencia das Variações Microestruturais na tenacidade a fratura dinâmica aparente de aços estruturais. **Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Departamento de Engenharia Mecânica**, Ilha Solteira, SP.
- [49] TRONSKAR, J. P.; MANNAN, M. A.; LAI, M. O. Measurement of fracture initiation toughness and crack resistance in instrumented Charpy impact testing. **Engineering Fracture Mechanics** **69**, 2002. 321-338.
- [50] SILVA, R. R. Avaliação da zona termicamente afetada de um aço inoxidável supermartensítico. **Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais**, Abril 2010.
- [51] GESNOUIN, C. et al. Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels. **Corrosion Science**, 2004.
- [52] BILMES, P. D.; MIYAZAKI, T. **Mater Sci**, 1999.
- [53] PICKERING, F. B. Physical metallurgy and the design of steels. **Applied Science Publishers Ltd**, London.
- [54] NOVIKOV, L. **Teoria dos tratamentos térmicos**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1994.
- [55] CARROUGE, D. Phase transformation in weld supermartensitic stainless steels. **Tese de doutorado em filosofia em Ciências Naturais - University Cambridge**, Cambridge, outubro 2002.
- [56] WITT, F. J. An Engineering interpretation of POP-IN arrest and tearing arrest in terms of static crack arrest, Kia. **Engineering Fracture Mechanics Vol. 18, No5**, 1983. 997-1010.

- [57] HILDERS, O. A.; SANTANA, M. G. Toughness and fractography of austenitic type 304 stainless steel with sensitization treatments at 973 K. **Elsivier Science**, New York, 1988.
- [58] KIM, J. K.; LEE, J. S.; KIM, K. Y. Effect os chromium content on intergranular corrosion and precipitation of Ti-stabilized ferritic stainless steels. **Corrosion Science** **52**, p. 1847-1852, 2010.
- [59] LANDANOVA, E.; SOLBERG, J. K.; ROGNE, T. Carbide precipitation in HAZ of multipass weld in titanium containing and titanium free supermartensitic stainless steels - Part 1: Proposed precipitation mechanisms. **Corrosion Engineering Science and Tech.** **41**, p. 143-151, 2006.
- [60] DELLA ROVERE, C. A. et al. Corrosion behavior of radial friction welded supermartensitic stainless steel pipes. **Materials and Design** **65**, p. 318-327, 2015.
- [61] MAITRA, S.; ENGLISH, G. C. Mechanism of Localized Corrosion of 7075 Alloy Plate. **Metallurgical Transactions Vol 12A**, Março 1981. 535-541.
- [62] BARBOSA, B. A. R. S. et al. Influence of heat treatments on microstructure and pitting corrosion resistance of 15%Cr supermartensitic stainlees steel. **Corrosion Engineering Science and Technology** **49 (4)**, p. 311-315, 2014.
- [63] BILMES, P. D. et al. Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMO welds metals. **Corrosion Science** **48**, Outubro 2006. 3261-3270.
- [64] AQUINO, J. M.; DELLA ROVERE, C. A.; KURI, S. E. Localized Corrosion Susceptibility of Supermartensitic Stainless Steel in Weld Joints. **Corrosion, Vol 64, No1**, 2008. p.35-39.
- [65] YASUDA, M.; WEINBERG, F.; TROMANS, D. Pitting Corrosion of Al and Al-Cu Single Crystals. **J. Electrochem Soc., Vol 137**, 1990. 3708-3715.

8 APÊNDICE A

Valores de P_a , P_u , P_{max} e P_{esc} obtidos através do ensaio de impacto Charpy Instrumentado.

	P_a (kJ)	P_u (kJ)	P_{max} (kJ)	P_{esc} (kJ)
TS	5,59	18,51	21,13	16,43
TS-500	4,23	17,74	20,29	17,74
TS-650	4,67	17,73	19,65	14,99
TD	5,99	18,95	20,18	15,91
TD-500	4,58	17,29	18,86	16,95
TD-650	6,00	18,10	18,98	14,38
TT	6,31	17,74	19,81	17,23
TT-500	6,32	17,80	20,23	16,11
TT-650	5,92	17,03	18,60	14,32