

EDSON BENEDITO MARTINS FILHO

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE REVENIMENTO E DO pH SOBRE A
RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL
SUPERMARTENSÍTICO SM1MoNb

Trabalho Final de Graduação apresentado ao
curso de Engenharia de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo para
a obtenção do Título de Engenheiro de
Materiais.

São Paulo
2016

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

EDSON BENEDITO MARTINS FILHO

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE REVENIMENTO E DO pH SOBRE A
RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL
SUPERMARTENSÍTICO SM1MoNb

Trabalho Final de Graduação apresentado ao
curso de Engenharia de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo para
a obtenção do Título de Engenheiro de
Materiais.

Área de concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:

Neusa Alonso Falleiros

São Paulo

2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais, meus irmãos e amigos que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Aos meus amigos do curso de Engenharia de Materiais, que estiveram comigo ao longo destes anos, pelas alegrias, ansiedades e horas de estudo compartilhadas.

AGRADECIMENTOS

À engenheira e professora Dr.^a Neusa Alonso-Falleiros pelo tempo despendido na orientação deste trabalho.

Ao Engenheiro José Wilmar Calderón-Hernández pelo apoio na pesquisa e realização dos ensaios.

À minha noiva Heloisa Matsumoto que tem me apoiado e estado ao meu lado nos bons e maus momentos de minha vida.

Aos meus amigos e parentes que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

EPÍGRAFE

“Nunca, jamais, desanimeis, embora venham
ventos contrários.”

(Amábile Lúcia Visintainer)

RESUMO

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são utilizados nas indústrias de petróleo e gás, pois aliam boas propriedades mecânicas, soldabilidade e excelente resistência à corrosão. Eles são endurecidos pelo tratamento térmico de têmpera e, para otimizar suas propriedades mecânicas, são submetidos ao revenimento. Durante o revenimento, ocorre precipitação de fases, que, dependendo dos parâmetros temperatura e tempo, induzem alterações indesejadas nas propriedades desses aços.

Neste trabalho, o objetivo foi estudar o efeito do pH sobre a resistência à corrosão por pite de um aço inoxidável supermartensítico denominado SM1MoNb para diferentes temperaturas de revenimento (550°C, 575°C, 600°C, 625°C, 650°C, 700°C). Através de análises de difração de raios X observaram-se picos representativos de fase austenítica nas condições revenidas a 625°C e 650°C, e para todas as condições foram observados os picos de fase ferrítica (que neste caso é a martensita).

Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica indicaram que o tratamento térmico de revenimento influencia a resistência à corrosão por pite, observando-se o pior desempenho nas temperaturas de 625 °C e 650 °C.

Os resultados permitiram também determinar que o aumento do pH do eletrólito aumenta consideravelmente o potencial de pite (E_p) além de apresentar desvios padrão menores que permitem identificar o desempenho em cada condição de tratamento térmico.

Palavras-chave: Corrosão por Pite, Cloreto de Sódio, Aço Inoxidável Supermartensítico, Temperatura de Revenimento, Nióbio.

ABSTRACT

Supermartensitic Stainless Steels are used in the oil and gas industries, for ally good mechanical properties, weldability and excellent corrosion resistance. They are hardened by heat treatment quenching and to optimize their mechanical properties are subjected to tempering. During the tempering phase precipitation occurs which, depending on the temperature and time parameters, induce unwanted changes in the properties of these steels.

In this work, the objective was to study the effect of pH on the pitting corrosion resistance of Supermartensitic Stainless Steel called SM1MoNb for different tempering temperatures (550°C, 575°C, 600°C, 625°C, 650°C, 700 °C). Through analysis of X-ray diffraction peaks observed are representative of austenitic phase in the tempering condition at 625°C and 650°C and all conditions were observed ferritic phase peaks (which in this case is the martensite).

Electrochemical tests of potentiodynamic polarization indicated that the tempering heat treatment influences the pitting corrosion resistance, observing the worst performance at temperatures of 625°C and 650°C.

The results also may determine that increasing the pH of the electrolyte considerably increases the pitting potential (E_p) and it presents smaller standard deviations that identify the performance of each heat treatment condition.

Keywords: Pitting corrosion, Sodium Chloride, Supermartensitic Stainless Steel, Tempering Temperature, Niobium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da camada passiva do aço inoxidável. Fonte: ABINOX, 2014.....	19
Figura 2 - Diagrama Fe-Cr contendo fases alotrópicas. (Adaptado de SCHEUER, 2011 apud HANSEN, 1958).....	20
Figura 3 - Adaptado LIPPOLD e KOTECKI, 2005. Diagramas com teor de Fe e Cr pré-fixados. a) Diagrama pseudo-binário de Fe-Cr-C 13% em peso de Cr. b) Diagrama pseudo-binário de Fe-Cr-C de 17% em peso de Cr. Carbonetos C1 e C2 são da família $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , respectivamente. δ = ferrita delta; γ = austenita; α = ferrita; L = líquido.....	21
Figura 4 - Adaptado LIPPOLD e KOTECKI, 2005. a) Diagrama pseudo-binário de Fe-Cr-Ni (tie-line do Fe) na faixa de 5 a 30%Cr. b) Diagrama pseudo-binário de Fe-Cr-Ni (tie-line do Fe) na faixa de 15 a 40%Cr. δ = ferrita delta; γ = austenita; σ = fase sigma; L = líquido.	22
Figura 5 - Diagrama de Schaeffler (Adaptado de DAVIS (1994 apud ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009 p.118)) contendo a classificação de aços em determinadas regiões. “A” é a fase austenita, “F” ferrita e “M” martensita. Neles existem as ligas martensíticas, austeníticas e ferríticas.	23
Figura 6 - Estrutura atômica da austenita CFC. Sítios intersticiais da austenita: (a) interstícios octaédricos e (b) interstícios tetraédricos. Fonte: Padilha (1997) p.112.	24
Figura 7 - Estrutura atômica da ferrita (CCC). Sítios intersticiais da ferrita: (a) interstício octaédrico e (b) interstício tetraédrico. Fonte: Padilha (1997) p.113.	26
Figura 8 - Estrutura tetragonal compacta CCC da martensita. Sítios intersticiais da martensita. Esferas preta = átomos de Fe, esferas brancas = átomos de C. (a) interstícios octaédricos e (b) interstícios tetraédricos. Fonte: HONEYCOMBE, 1981, p.121.....	31
Figura 9 - Adaptado de PADILHA E RIOS, 2002. Seções isotérmicas do diagrama quaternário Fe-Cr-Ni-Mo contendo 70% em peso de ferro. a) Representa a liga a 1093°C. b) Liga a 816°C. α = ferrita, γ =austenita, σ =fase sigma, χ =fase chi, η =fase eta (fase de Laves Fe_2Mo)......	37
Figura 10 - Adaptado de SONG et al., 2013. Comparação da temperatura e tempo de revenimento. a) Quantidade de austenita revertida em 580°C em tempos de permanência	

distintos. b) Quantidade de austenita revertida em 610°C em tempos de permanência distintos.	
c) Influência do tempo, temperatura na quantidade de austenita revertida.	41
Figura 11 - Curva de polarização esquemática para aços inoxidáveis em solução de ácido sulfúrico com eletrodo de hidrogênio (Modificado de SEDRIKS, 1996).	44
Figura 12 - (a) Curvas de polarização sob influência do teor de Cr (Adaptado de OZAWA e ENGELL, 1966, apud SEDRIKS, 1985, p.128). (b) Efeito da adição de molibdênio sobre a densidade de corrente crítica (eixo principal) e sobre o potencial de passivação (eixo secundário).....	45
Figura 13 - Curvas de polarização típicas de aços inoxidáveis em solução de ácido sulfúrico com crescentes teores de cloreto (Adaptado de SEDRIKS, 1996).	46
Figura 14 - Potencial de equilíbrio de pH (Diagrama de Pourbaix). (a) Diagrama para o sistema cromo-água a 25°C (Adaptado de POURBAIX, 1973 p.151). b) Condições teóricas de corrosão, região de imunidade, passivação e corrosão do cromo (Adaptado de POURBAIX, 1973 p.151).	47
Figura 15 - Processo autocatalítico de corrosão por pite. Metal "M" sendo dissolvido pelo pite num ambiente contendo NaCl. O oxigênio do meio se adere à película, enquanto o cloreto ao pite. As setas tracejadas indicam o transporte de elétrons (Fonte: FRANKEL, 2003 p.47). ...	48
Figura 16 - Esquema da curva de polarização potenciodinâmica cíclica, realizada sobre aço UNS S30403 em solução 0,6 M NaCl (Fonte: CALDERÓN-HERNANDÉZ, 2012).	49
Figura 17 - Relação entre concentração de cloreto e pH com o rápido crescimento pelo diâmetro de pite de um aço 18%Cr-12%Ni-2%Mo-Ti (Adaptado de SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986).	51
Figura 18 - Curva resultante do ensaio de reativação potenciodinâmica em ciclo duplo (DL-EPR) usando o eletrólito 1M H ₂ SO ₄ +0,01M KSCN para o aço SM2MoNb, revenido por 1 hora a 600 °C. Fonte: OLIVEIRA, 2015.	53
Figura 19 – Comportamento da liga do aço 18Cr-8Ni em diferentes ambientes. a) Relação entre atividade de OH ⁻ para inibir e nuclear pites em função da atividade de Cl ⁻ , a 25°C. b) Efeito do pH no potencial de pite em solução de 0,1 M NaCl, 25°C para eletrodo padrão de hidrogênio (Modificado de Leckie e Uhlig (1966), p.1264-1265).	54

Figura 20 – Efeito da temperatura no potencial de pite. Adaptado de SEDRIKS, 1996. (a) Efeito da concentração de cloreto no potencial de pite. (b) Efeito da temperatura no potencial de pite.	55
Figura 21 - Forno tubular com atmosfera de argônio utilizado nos tratamentos térmicos. Fonte: CALDERÓN-HERNANDÉZ, 2012a.....	58
Figura 22 - Propriedades mecânicas de aços supermartensíticos 13%Cr em função da temperatura de revenimento. a) Limite de escoamento (LE) em MPa. b) Limite de resistência a tração (LR) em MPa. c) Alongamento (E,%). d) Energia de impacto - ensaio <i>Charpy</i> a temperatura ambiente em J. e) Potencial de pite (E_p) em mV. Adaptado de MA et al., 2012.	59
Figura 23 - Corpos de prova sem embutimento lixados até a lixa #600.	60
Figura 24 - Esquema dos equipamentos utilizados na obtenção da curva de polarização potenciodinâmica. a) Computador acoplado ao potenciostato e célula eletroquímica. b) Célula eletroquímica durante o ensaio: 1–Termômetro, 2- Amostra embutida em resina, 3-Eletrodo de Calomelano Saturado, 4 – Contra-eletrodo de platina 5-Nível da solução eletrolítica, 6- <i>Dummy Cell</i> (interface célula eletroquímica e <i>software</i>).	61
Figura 25 - Imagens de ocular de 200x de aumento para campo claro e escuro, sem ataque. Temperatura de revenimento de 550°C.	65
Figura 26 - Imagens de ocular de 200x de aumento para campo claro e escuro, sem ataque. Temperatura de revenimento de 650°C.	66
Figura 27 - Imagens de ocular de 200x de aumento para campo claro e escuro, sem ataque. Temperatura de revenimento de 700°C.	67
Figura 28 - Revenimento de 550°C. a) Aumento de 50x. b) Aumento de 100x. c) Aumento de 200x. d) Aumento de 500x.	68
Figura 29 - Revenimento de 650°C. a) Aumento de 50x. b) Aumento de 100x. c) Aumento de 200x. d) Aumento de 500x.	69
Figura 30 - Revenimento de 700°C. a) Aumento de 50x. b) Aumento de 100x. c) Aumento de 200x. d) Aumento de 500x.	70
Figura 31 - Imagens detectadas por elétrons secundários para revenimentos a 550°C. a) 1000x. b) 1000x. c) 1500x. d) 5000x.	71

Figura 32 - Imagens detectadas por elétrons retroespalhados da amostra revenida a 550°C. a) 1500x. b) 5000x.....	72
Figura 33 - Imagens detectadas por elétrons secundários para o revenimento a 650°C. a) 1000x. b) 1000x. c) 1500x. d) 5000x.	72
Figura 34 - Imagem detectada por elétrons retroespalhados para revenimento a 650°C 5000x.	73
Figura 35 - Imagens detectadas por elétrons secundários da amostra revenida a 700°C. a) 1000x - relevo, contornos de grão e precipitados. b) 1000x – relevo, contornos de grão e precipitados.....	73
Figura 36 - Imagens detectadas por elétrons retroespalhados da amostra revenida a 700°C. a) 5000x – ripas de martensita orientadas. b) 5000x – ripas de martensita com diferentes orientações (contornos de grão).....	74
Figura 37 – EDS da área 1 da amostra revenida a 550°C.....	75
Figura 38 - EDS do ponto 1 da amostra revenida a 550°C.....	76
Figura 39 - EDS da área 3 da amostra revenida a 650°C.	77
Figura 40 - EDS do ponto 1 da amostra revenida a 650°C.....	78
Figura 41 - EDS da área 3 da amostra revenida a 700°C	79
Figura 42 – EDS do ponto 1 da amostra revenida a 700°C.	80
Figura 43 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 550°C	82
Figura 44 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido a temperatura de 575°C.	82
Figura 45 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 600°C.	83
Figura 46 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido a temperatura de 625°C.	83
Figura 47 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 650°C.	84

Figura 48 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 700°C.	84
Figura 49 – Comportamento do potencial de pite em função da temperatura de revenimento.	85
Figura 50 - Imagens de microscopia óptica da morfologia de pites a 550°C de revenimento. a) 100x. b) 200x. c) 500x.....	86
Figura 51 - Imagens de microscopia óptica da morfologia de pites a 600°C de revenimento. a) 100x. b) 200x. c) 500x.....	87
Figura 52 - Imagens de microscopia óptica da morfologia de pites a 700°C de revenimento. a) 100x. b) 200x. c) 500x.....	88
Figura 53 - Difrátogramas de raios x em função do revenimento: a) 550°C. b) 575°C. c) 600°C. d) 625°C. e) 650°C. f) 700°C.	89
Figura 54 - Difrátograma com refinamento matemático de Rietveld com revenido de 625°C.	90
Figura 55 - Difrátograma com refinamento matemático de Rietveld com revenido de 650°C.	90
Figura 56 – Potencial de pite em função de temperatura de revenimento para pH 6 e 8,2.	91
Figura 57 - Grau de sensitização em função da temperatura de revenimento. Adaptado de CALDERÓN-HERNÁNDEZ, 2016.....	92
Figura 58 - Quantificação de Austenita revertida sobre o revenimento.	93
Figura 59 – Variação do Potencial de pite com o pH de aços inoxidáveis. Adaptado de SEDRIKS, 1996.	93
Figura 60- Diagrama de Pourbaix faixa de pH 6 a 8. (a) Diagrama para o sistema cromo-água a 25°C (Adaptado de POURBAIX, 1973 p.151). b) Condições teóricas de corrosão, região de imunidade, passivação e corrosão do cromo (Adaptado de POURBAIX, 1973 p.151).....	94
Figura 61 – Simulação termodinâmica com Thermo-Calc. Precipitação de fases sobre o efeito da temperatura. Adaptado de CALDERÓN-HERNÁNDEZ et al., 2016.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições típicas de aços inoxidáveis austeníticos mais comuns.....	25
Tabela 2- Composição química típica de aços inoxidáveis ferríticos mais comuns.	26
Tabela 3 - Composições típicas de aços inoxidáveis endurecidos por precipitação.	28
Tabela 4 - Composição química (% em peso) dos aços inoxidáveis dúplex e superdúplex.....	29
Tabela 5 - Composição química (% em peso) de alguns aços inoxidáveis martensíticos.....	32
Tabela 6 - Composição química (% em peso) dos aços inoxidáveis supermartensíticos.....	33
Tabela 7 - Propriedades mecânicas dos elementos químicos do aço inoxidável. Fonte: (YONEKUBO, 2010).	36
Tabela 8 - Estruturas cristalinas e composição de fases e precipitados prováveis nos aços inoxidáveis.....	38
Tabela 9 - Composição química do aço inoxidável supermartensítico 1MoNb. Porcentagem em massa.	57
Tabela 10 - Composição química obtida área 1 da amostra revenida a 550°C.....	75
Tabela 11 - Composição química obtida do ponto 1 da amostra revenida a 550°C.	76
Tabela 12 - Composição química obtida da área 3 da amostra revenida a 550°C.....	77
Tabela 13 – Composição química obtida do ponto 1 da amostra revenida a 650°C	78
Tabela 14 - Composição química obtida da área 3 da amostra revenida a 700°C.....	79
Tabela 15 - Composição química obtida do ponto 1 da amostra revenida a 700°C.	80
Tabela 16 - Potencial de pite obtido para cada ensaio em determinada temperatura de revenimento.	85
Tabela 17 – Valores médios de potencial de pite em função da temperatura de revenimento.	91

LISTA DE SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
BSE	Back Scattered Electrons
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CCTM	Centro de Ciências e Tecnologia em Materiais
CFC	Cúbico de Face Centrada
CTMSP	Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo
DL-EPR	Eletroquímica de Repassivação Potenciodinâmica – Duplo Loop
DRX	Difração de Raios X
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	Energia Dispersiva de Raios X
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
GS	Grau de Sensitização
HRC	Hardness Rockwell C
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LADICON	Laboratório de Desenvolvimento, Instrumentação e Combustível Nuclear
LE	Limite de Escoamento
LR	Limite de Resistência à Tração
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio Óptico
PAR	Princeton Applied Research
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number
SE	Secondary Electrons
SM	Supermartensítico
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro de rede
$Ac1$	Temperatura de início da transformação austenítica
$Ac3$	Temperatura de transformação de fase de ferrita para austenita
d	Espessura do plano cristalino ou distância interatômica
E_h	Potencial aplicado referente ao eletrodo padrão de hidrogênio
E_{pp}	Potencial de proteção ou de o repassivação de pite (também E_{ppa})
E_t	Potencial de transpassivação
i_a	Densidade de corrente anódica ou de ativação
i_{crit}	Densidade de corrente crítica
i_{pp}	Densidade de corrente de passivação
i_r	Densidade de corrente reversa ou de reativação
M	Fase martensítica
M_s	Temperatura de início da formação martensítica
α	Fase ferrita
γ	Fase austenita
δ	Fase ferrita delta
η	Fase intermetálica secundária: fase de Laves
λ	Comprimento de onda
σ	Fase intermetálica secundária: Sigma
χ	Fase intermetálica secundária: Chi
χ^2	Método estatístico do Chi^2

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	16
2	OBJETIVO.....	18
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1	AÇOS INOXIDÁVEIS.....	19
3.2	CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS	20
3.2.1	Metalurgia dos aços inoxidáveis	20
3.2.2	Diagrama de Schaeffler	22
3.2.3	Aços inoxidáveis austeníticos	24
3.2.4	Aços inoxidáveis superausteníticos	25
3.2.5	Aços inoxidáveis ferríticos	25
3.2.6	Aços inoxidáveis superferríticos	27
3.2.7	Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação.....	27
3.2.8	Aços inoxidáveis duplex	28
3.2.9	Aços inoxidáveis superduplex.....	28
3.2.10	Aços inoxidáveis martensíticos	30
3.2.11	Aços inoxidáveis supermartensíticos.....	33
3.2.12	Influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis	34
3.3	PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS.....	37
3.3.1	Precipitação de fase <i>chi</i> (χ).....	39
3.3.2	Precipitação de carbonetos	39
3.3.3	Precipitação de ferrita- δ	40
3.3.4	Precipitação de austenita retida e revertida.....	40
3.4	CORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS	42
3.4.1	Eletroquímica e resistência à corrosão	43
3.4.2	Corrosão por pite.....	47
3.4.3	Passivação	49
3.4.4	Nucleação.....	49
3.4.5	Crescimento do pite	50
3.5	SENSITIZAÇÃO.....	51

3.6	CORROSÃO EM MEIO ALCALINO E EFEITO DO PH.....	53
3.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD	55
4	MATERIAL E MÉTODOS	57
4.1	TRATAMENTOS TÉRMICOS	57
4.2	PREPARAÇÃO DE CORPOS DE PROVA	59
4.3	ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	60
4.4	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS.....	61
4.5	ENSAIOS DE CORROSÃO POR PITE	62
4.6	TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL	62
4.6.1	Microscopia óptica.....	62
4.6.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	63
4.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	63
5	RESULTADOS	64
5.1	MICROESTRUTURA.....	64
5.1.1	Microscopia óptica.....	64
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	70
5.2	ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	81
5.3	MORFOLOGIA DE PITE	86
5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	88
6	DISCUSSÃO	91
7	CONCLUSÃO.....	97
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
	ANEXO A	108

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

À procura por materiais com maior durabilidade e resistência à corrosão, sujeitos a condições severas de trabalho e a ambientes agressivos, como ambientes corrosivos e temperaturas elevadas, resultou no desenvolvimento de ligas metálicas que tivessem propriedades superiores em relação às convencionais já existentes.

Os aços inoxidáveis apresentam uma boa resistência mecânica, tenacidade, ductilidade e excelente resistência à corrosão em geral. Eles são úteis para diversas aplicações, dentre elas, a de maior destaque é a indústria de petróleo e gás, cuja exploração e produção podem ser tanto em terra (*onshore*) ou em alto-mar (*offshore*). Os ambientes de aplicação desses setores são extremamente agressivos que requerem a utilização de materiais com elevada resistência mecânica e à corrosão. Os aços inoxidáveis são excelentes alternativas para tais aplicações, entretanto, são geralmente mais caros que os aços carbono e de baixa liga convencionais devido à composição química (elementos mais nobres presentes) e processos de fabricação.

No Brasil, o uso do aço inoxidável vem crescendo nos últimos anos, principalmente devido à descoberta de novas reservas subterrâneas de petróleo e gás em alto-mar. Este local possui maiores concentrações de contaminantes que as reservas pós-sal, e estão dentro de uma nova fronteira tecnológica de produção, conhecida como camada pré-sal (ABINOX, 2015a).

O pré-sal é uma sequência de rochas sedimentares formadas há mais de 100 milhões de anos entre o espaço geográfico criado pela separação do antigo continente Gondwana (antigo continente unificado). À medida que os continentes se distanciavam, os materiais orgânicos acumulados nesse novo espaço foram sendo cobertos pelas águas do mar do oceano Atlântico, que estava se formando. A partir daí, iniciava a formação de uma camada de sal que atualmente chega até dois mil metros de espessura. Esta camada de sal que se depositou sobre a matéria orgânica ali acumulada, reteve-a por milhões de anos, até que processos termoquímicos a transformassem em hidrocarbonetos, como o petróleo e gás natural (ALMEIDA, 2006).

Este segmento da indústria tem lançado grandes desafios à cadeia de fornecedores de produtos metálicos, como por exemplo, tubos, válvulas, compressores, bombas, trocadores de calor, flanges, que serão utilizados na confecção de equipamentos aplicados nas áreas de exploração e produção (*upstream*) como também no refino, transporte e distribuição

(*downstream*), onde exigem materiais com elevada resistência à corrosão aliada a excelentes propriedades mecânicas (ABINOX, 2015a).

As condições de operação se tornaram cada vez mais severas, por isso no setor de óleo e gás existem normas nacionais e internacionais altamente exigentes que regulam estes processos e que determinam as aplicações dos materiais, como por exemplo, na seleção de materiais de aço inoxidável em *offshore* regido pela norma norueguesa, NORSOK M-001 Materials Selection, cujo objetivo é avaliar a corrosão e selecionar materiais adequados para determinados serviços, além de determinar o tipo de proteção contra a corrosão, prefixar limites de projeto para materiais específicos e traçar requisitos de qualificação para novos materiais e novas aplicações para os materiais (SERRA, 2010).

Os meios corrosivos presentes em ambiente *offshore* mais comuns são caracterizados pela presença das seguintes substâncias: CO₂, H₂S, oxigênio, cloreto e ácidos orgânicos (SERRA, 2010). No caso dos tubos de revestimento a condição adversa está associada à concentração de CO₂ e à presença de H₂S, que apenas possibilita a utilização de aços inoxidáveis supermartensíticos e superduplex, pois são os aços mais adequados atualmente para atender aos desafios tecnológicos deste novo cenário de exploração e produção (ABINOX, 2015a).

Contudo, atualmente, ainda existe a necessidade de continuar pesquisando novos materiais para aplicação nas mais diversas novas tecnologias. A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) ao longo de várias décadas tem-se comprometido com o avanço tecnológico do país, especificamente, dando valor ao elemento químico nióbio desde sua extração até em suas aplicações nos aços em geral. No Brasil encontra-se a maior reserva mundial conhecida (98%) e o maior produtor deste elemento.

Assim, o presente trabalho visa estudar o comportamento eletroquímico de um aço inoxidável supermartensítico contendo 1%Mo e adição de 0,11% Nb (SM1MoNb). Trabalhos anteriores para o mesmo aço mostraram resultados benéficos sobre a resistência corrosão devido à adição de Nb, entretanto ainda há questões não respondidas, como efeitos do tratamento de revenimento sobre a corrosão por pite em diferentes pH. Com os resultados obtidos neste projeto, espera-se ampliar os conhecimentos sobre este tipo de liga e sua resistência à corrosão.

2 OBJETIVO

O presente trabalho consiste em estudar o efeito do tratamento térmico de revenimento (temperaturas de 550, 575, 600, 625, 650 e 700°C) e do pH sobre a resistência à corrosão por pite de um aço inoxidável supermartensítico, contendo 1%Mo e 0,11%Nb, denominado “SM1MoNb”, através de curvas de polarização potenciodinâmica em eletrólito com $\text{pH} \approx 8,2$ (pH da água marinha), comparando-as com resultados de um trabalho anterior realizado com pH 6.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são denominados de aço alta liga e são caracterizados por diagramas binários e ternários de Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni, contendo pelo menos 10,5% em peso de Cr em sua composição química. Esse valor, em solução sólida, proporciona melhor resistência à corrosão quando comparado aos demais aços, sendo a presença de Cr um requisito essencial para que haja formação de uma camada passiva de óxido de cromo (Cr_2O_3) nos aços inoxidáveis. Os aços comuns, ao carbono e fundidos, reagem com o oxigênio do ar formando uma camada superficial de óxido de ferro, extremamente poroso e que permite a contínua oxidação ao longo do tempo, o que acentua o processo de corrosão. (CHIAVERINI, 1990; LIPPOLD e KOTECKI, 2005; SCHWEITZER, 2007).

A camada passiva de Cr_2O_3 (Figura 1) aderente à superfície do material é fina, impermeável e invisível. Este filme se forma instantaneamente por causa da afinidade entre o Cr e o oxigênio do meio. Esta formação rápida contribui nos processos de fabricação, pois serve de proteção contra possíveis desgastes, como usinagem e conformação mecânica, que podem tornar precoce a oxidação da liga (ABINOX, 2014).

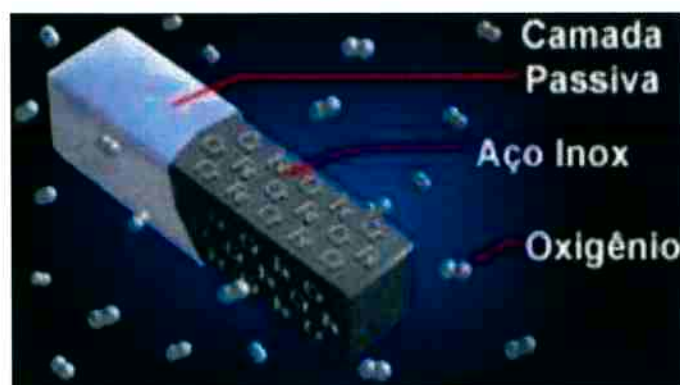


Figura 1 - Esquema da camada passiva do aço inoxidável. Fonte: ABINOX, 2014.

Além da excelente resistência à corrosão, aços inoxidáveis possuem boa resistência mecânica e também resistência a temperaturas elevadas, baixas e muito baixas (criogênicas). Apresentam baixa rugosidade superficial, facilidade de conformação, moderada soldabilidade e resistência a choques térmicos. Assim, as diversas classes do aço inoxidável são aplicadas em diversos setores da engenharia (ABINOX, 2014).

3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

3.2.1 Metalurgia dos aços inoxidáveis

Por apresentarem boa resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas e outras vantagens atreladas às diversas aplicações tecnológicas, foram desenvolvidos aços inoxidáveis classificados de acordo com seus elementos de liga e microestrutura apresentada em temperatura ambiente. Estes aços são divididos de acordo com as fases predominantes em sua matriz e constituem três grupos básicos a partir dela: austeníticos, ferríticos e martensíticos. A combinação destas fases, a alteração da composição química e/ou ainda adição de fases secundárias, caracterizam outros tipos de aço inoxidável, que são: endurecíveis por precipitação e duplex. Ainda, existem as subclasses dos aços já citados, cujos elementos de liga presente variam e/ou são adicionados outros elementos não pertencentes à classe originária, resultando em propriedades diferentes e específicas para determinadas aplicações. As subclasses citadas são: superausteníticos, superferríticos, supermartensíticos e superduplex (MCGUIRE, 2008).

O diagrama binário Fe-Cr (Figura 2) revela as fases presentes no aço inoxidável em equilíbrio termodinâmico a partir de diferentes teores de Fe e Cr, sob diferentes temperaturas. Este diagrama mostra as possíveis fases em equilíbrio que são: austenita (γ), ferrita (α), sigma (σ) e as misturas $\gamma + \alpha$ e $\alpha + \sigma$.

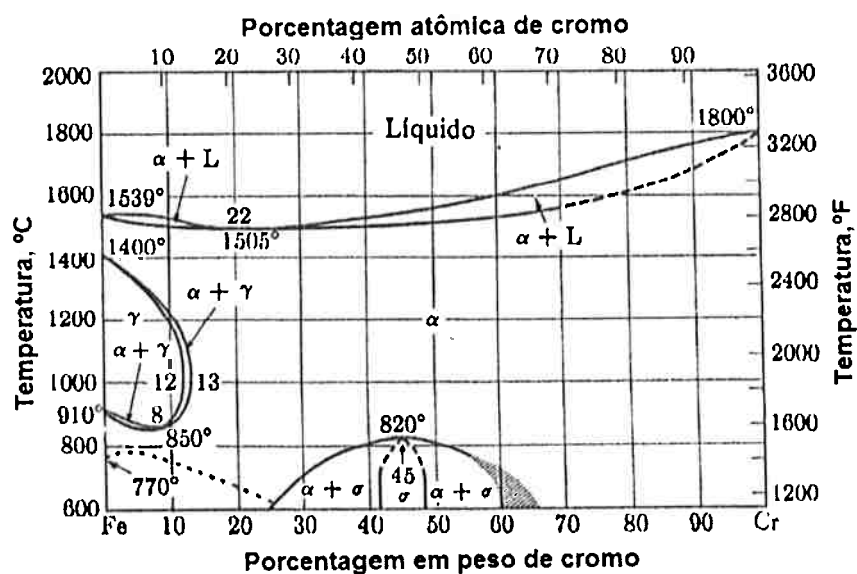


Figura 2 - Diagrama Fe-Cr contendo fases alotrópicas. (Adaptado de SCHEUER, 2011 apud HANSEN, 1958).

Os diagramas pseudo-binários de Fe-Cr-C (Figura 3) representam a precipitação de possíveis fases e carbonetos metálicos, C_1 e C_2 , em aços contendo 13 e 17% em peso de Cr, respectivamente. Tais diagramas são *tie-lines* do diagrama ternário, evidenciando a transformação de fase com o aumento do teor de Cr, como também sendo uma ferramenta para prever a estabilidade das fases e suas microestruturas que serão formadas a temperatura ambiente e, em caso de resfriamento rápido, a austenita estabilizada pode ser transformada em martensita, principalmente para ligas com baixo teor de C. O carboneto C_1 é um carboneto na forma de $M_{23}C_6$, ou seja, $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$. O C_2 é na forma de M_7C_3 que representa $(Cr,Fe)_7C_3$. Estes são os principais tipos de carbonetos precipitados nos aços inoxidáveis e que causam o empobrecimento de Cr em sua matriz metálica, reduzindo a resistência à corrosão (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; SCHWEITZER, 2007).

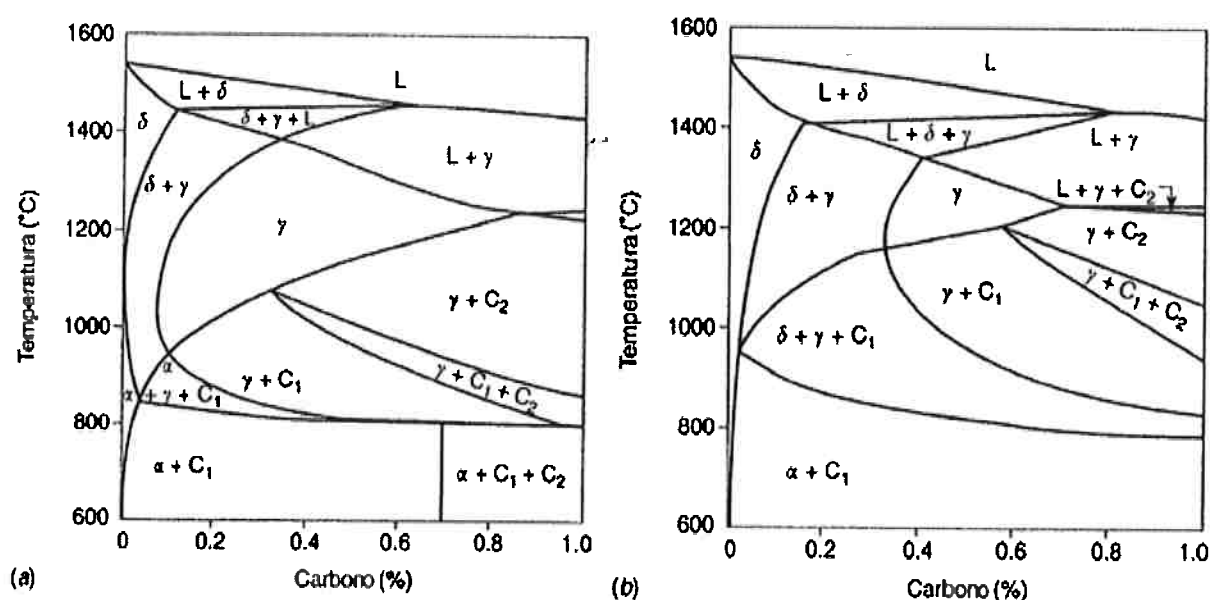


Figura 3 - Adaptado LIPPOLD e KOTECKI, 2005. Diagramas com teor de Fe e Cr pré-fixados. a) Diagrama pseudo-binário de Fe-Cr-C 13% em peso de Cr. b) Diagrama pseudo-binário de Fe-Cr-C de 17% em peso de Cr. Carbonetos C_1 e C_2 são da família $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , respectivamente. δ = ferrita delta; γ = austenita; α = ferrita; L = líquido.

Os diagramas pseudo-binários de Fe-Cr-Ni com teor de Fe pré-fixado (Figura 4) revelam o tipo de matriz metálica em equilíbrio após a solidificação. Estes mostram as transformações de fases encontradas a partir do aumento do teor de Cr.

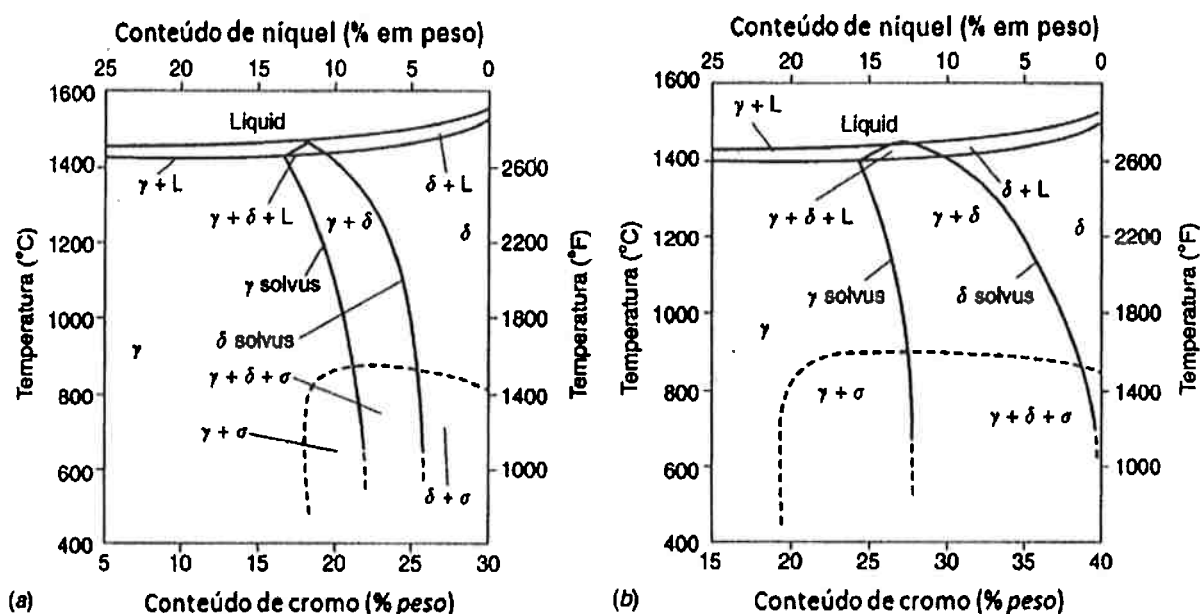


Figura 4 - Adaptado LIPPOLD e KOTECKI, 2005. a) Diagrama pseudo-binário de Fe-Cr-Ni (tie-line do Fe) na faixa de 5 a 30%Cr. b) Diagrama pseudo-binário de Fe-Cr-Ni (tie-line do Fe) na faixa de 15 a 40%Cr. δ = ferrita delta; γ = austenita; σ = fase sigma; L = líquido.

Os diagramas Fe-Cr-Ni auxiliam diversos processos metalúrgicos, como os tratamentos térmicos e os processos de soldagem em geral. No caso da soldagem tal diagrama é importante para antever as fases precipitadas após a solidificação e assim prever propriedades necessárias para aprovação da solda. No entanto, para obter informações das condições ideais de operação de solda (soldabilidade), tal diagrama não é suficiente. Para tal finalidade é necessário outro tipo de diagrama, no qual as porcentagens em peso de Cr e Ni (principais elementos) e de outros elementos essenciais são conhecidas previamente para realizar o cálculo de previsão microestrutural.

3.2.2 Diagrama de Schaeffler

O diagrama de Schaeffler auxilia a partir dos elementos químicos presentes no aço, na previsão de estabilização de certas fases, que sofrem influência dos elementos de liga presentes. O elemento químico gamagênico é estabilizador de austenita, ou seja, favorece a formação de austenita. Dentre os elementos, cada um tem sua influência particular no aço e os principais são: cromo (Cr), molibdênio (Mo), titânio (Ti) e nióbio (Nb). Assim como os gamagênicos, os elementos alfa gênicos (estabilizadores de ferrita), também têm suas

particularidades e favorecem a formação de ferrita no aço. Dentre os principais estão: carbono (C), nitrogênio (N), manganês (Mn) e níquel (Ni) (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Este diagrama (Figura 5), muito utilizado em soldagem para determinar fases presentes no metal de solda, é um exemplo de estudo que prevê a microestrutura do aço. O eixo das abcissas, representado por $\%Cr_{equivalente}$ (Equação 1), revela o poder ferritizante do aço, sendo calculado pela soma dos elementos alfa-gênicos em relação ao Cr. O eixo de ordenadas, obtido pelo $\%Ni_{equivalente}$ (Equação 2), representa o poder austenitizante, sendo calculado pela soma dos elementos gama-gênicos em relação ao Ni. (ROBERGE, 1999; BAULY, 2000). As equações 1 e 2 são os eixos do diagrama, segundo Sedriks (1996).

$$\%Ni_{equivalente} = \%Ni + \%Co + 30(\%C) + 25(\%N) + 0,5(\%Mn) + 0,3(\%Cu) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \%Cr_{equivalente} = \%Cr + 2(\%Si) + 1,5(\%Mo) + 5(\%V) + 5,5(\%Al) + 1,75(\%Nb) \\ + 1,5(\%Ti) + 0,75(\%W) \end{aligned} \quad (2)$$

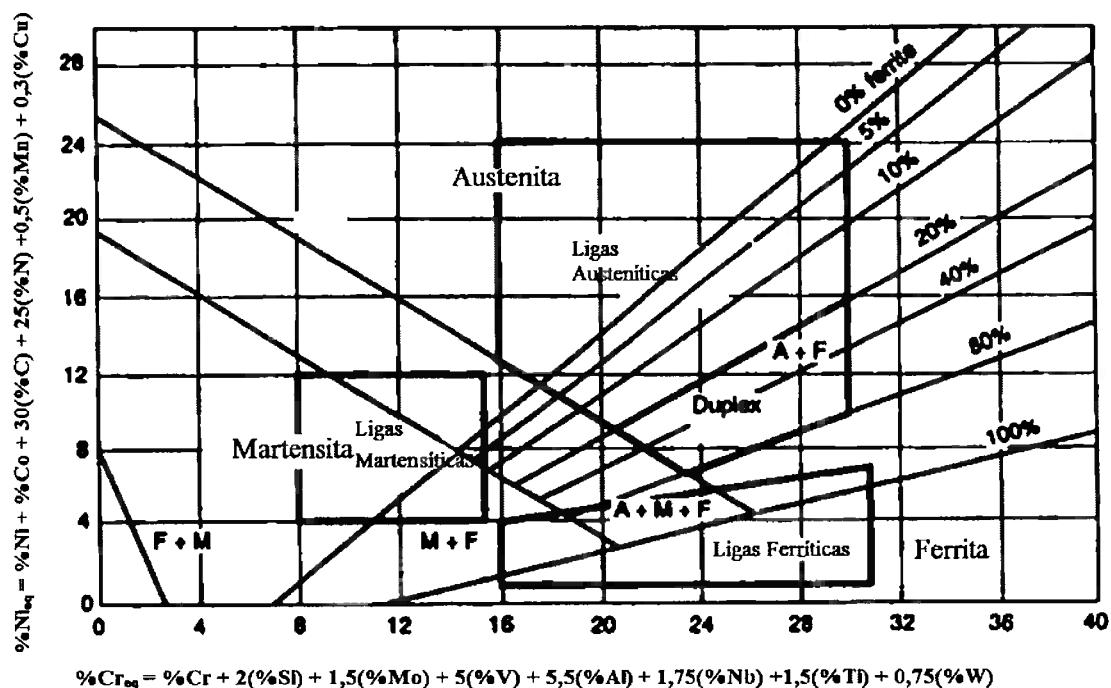


Figura 5 - Diagrama de Schaeffler (Adaptado de DAVIS (1994 apud ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009 p.118)) contendo a classificação de aços em determinadas regiões. “A” é a fase austenita, “F” ferrita e “M” martensita. Neles existem as ligas martensíticas, austeníticas e ferríticas.

Para prever a microestrutura de um aço inoxidável após processos de soldagem ou tratamentos térmicos através apenas da composição química, o diagrama de Schaeffler é suficiente, entretanto, este diagrama possibilita uma avaliação microestrutural ínfima, pois

variáveis extremamente importantes, como taxa de resfriamento, tratamentos térmicos e seu tempo de permanência e as condições de processo de fabricação não são adotadas nesse cálculo (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009).

3.2.3 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços austeníticos são ligas Fe-Cr-Ni com a matriz de estrutura austenítica, cuja formação é decorrente da presença de elementos gamagênicos mais comuns, como Ni, Mn, N e C, sendo divididos de acordo com suas ligas: Cr-Ni e Cr-Mn-N. Sua estrutura é do tipo cúbica de face centrada (CFC) (Figura 6). Eles não possuem magnetismo como os ferríticos e martensíticos, têm ótima ductilidade, plasticidade, estampabilidade, soldabilidade e tenacidade, inclusive em temperaturas criogênicas. O teor de C varia de 0,03 a 0,15%, Cr varia de 16 a 25%, Ni até 25% e Mn até 15% (DAVIS, 1994; WASHKO e AGGEN, 1998).

Geralmente, os aços inoxidáveis austeníticos oferecem maior resistência à corrosão em comparação aos ferríticos e martensíticos e, por isso, são os que possuem maior número de ligas e aplicações (MCGUIRE, 2008). A tabela 1 mostra os tipos de aços normalizados mais comuns utilizados na indústria.

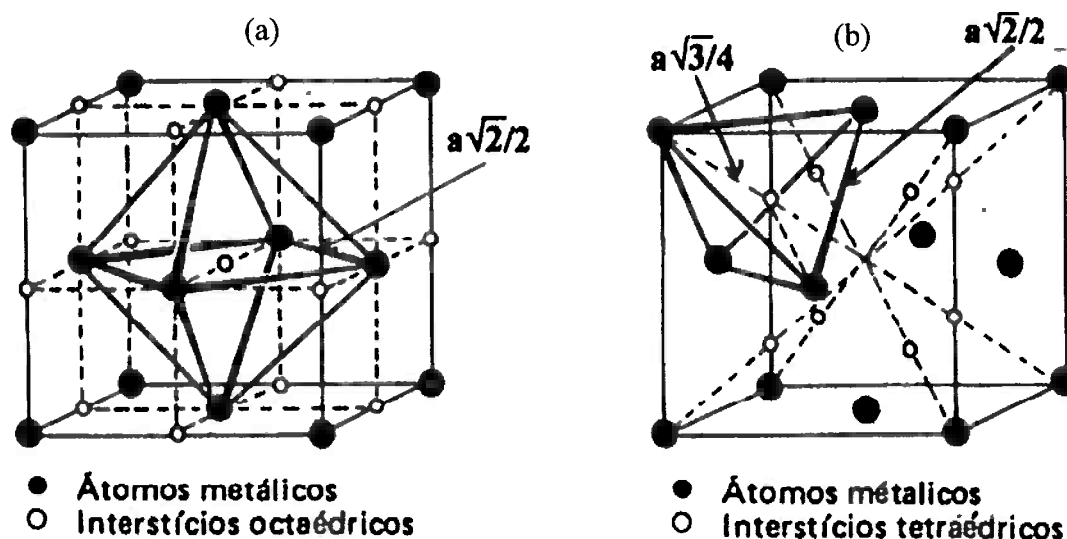


Figura 6 - Estrutura atômica da austenita CFC. Sítios intersticiais da austenita: (a) interstícios octaédricos e (b) interstícios tetraédricos. Fonte: Padilha (1997) p.112.

Tabela 1 - Composições típicas de aços inoxidáveis austeníticos mais comuns.

Composição (%)									
UNS	AISI	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Outros
S30100	301	16-18	6-8	0,15	2	1	0,045	0,030	-
S30400	304	18-20	8-10	0,08	2	1	0,045	0,030	-
S30403	304L	18-20	8-12	0,03	2	1	0,045	0,030	-
S30430	304Cu	17-19	8-10	0,08	2	1	0,045	0,030	3-4 Cu
S30451	304N	18-20	8-10,5	0,08	2	1	0,045	0,030	0,1-0,16 N
S30453	304LN	18-20	8-12	0,03	2	1	0,045	0,030	0,1-0,16 N
S34800	348	17-19	9-13	0,08	2	1	0,045	0,030	Nb + Ta 10 x C ^b

Fonte: Sedriks (1996 p.14 apud Specialty Steel Industry of the United States, Washington, D. C.).

a. Valores sozinhos são máximos.

b. Mínimo.

No diagrama Fe-Cr-C anteriormente citado (Figura 4), percebe-se a influência da região de estabilidade da austenita e a influencia do teor de cromo e níquel sobre determinadas temperaturas. Fica evidente também a presença de outros tipos de fases em níveis mais elevados de cromo, como a fase secundária sigma, inclusive a presença de fase ferrítica, muito comum em aços austeníticos.

3.2.4 Aços inoxidáveis superausteníticos

Os superausteníticos são ligas da subclasse do austenítico e apresentam tal denominação devido à alta quantidade de Cr e Mn e, principalmente, Mo (~6%), Ni (25 a 38%), N (~0,20%) em sua composição química, que melhoram, principalmente, as propriedades de resistência à corrosão. Comparado com os aços austeníticos convencionais, os aços superausteníticos possuem baixo teor de C, que favorece a conformação e soldabilidade e apresentam elevada resistência à corrosão por pites devido à alta quantidade de Cr e Mo (NASCIMENTO e MEI, 2012; DAVIS, 1994; WASHKO e AGGEN, 1998).

3.2.5 Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem fase matriz ferrítica, sendo esta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) (Figura 7) que é a mesmo do ferro puro à temperatura

ambiente. O principal elemento de liga é o Cr com teores entre 11 e 17%. O teor de C é baixo, o que resulta em limitada resistência mecânica. Entretanto, alguns tipos deste aço podem ser destacados pelo maior teor de C, tal como o AISI430 (tabela 2). A adição ou remoção de certos elementos afeta diretamente nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão desta liga (PAREDES, 2011; KUBASCHEWSKI, 1982).

A característica marcante dos ferríticos é o seu baixo custo de produção, devido ao baixo teor de Ni (elemento de alto custo) e menor teor de Cr comparado aos austeníticos. Sendo assim, o teor de Cr limita a resistência à corrosão e o Ni as propriedades mecânicas da liga, tais como tenacidade, conformabilidade e soldabilidade. Logo, a fundamental vantagem de seu emprego na indústria em geral é a resistência à corrosão atmosférica atrelada ao custo relativamente baixo. A tabela 2 mostra alguns aços ferríticos comuns (ABINOX, 2015b; PAREDES, 2011; DAVIS, 1994).

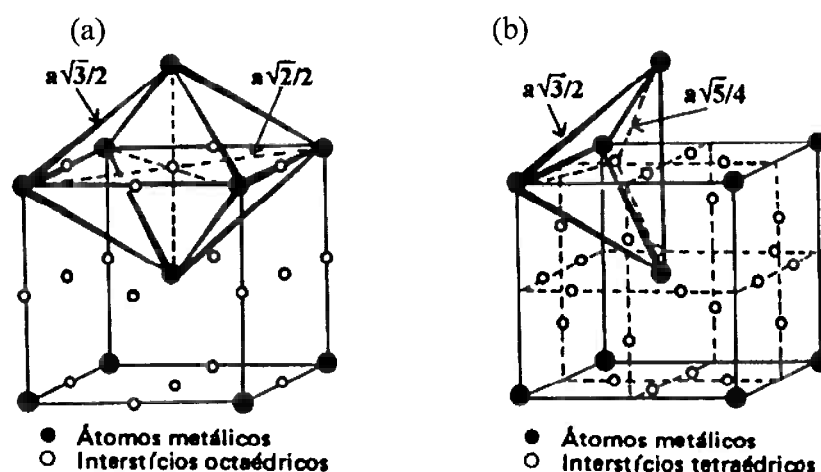


Figura 7 - Estrutura atômica da ferrita (CCC). Sítios intersticiais da ferrita: (a) interstício octaédrico e (b) interstício tetraédrico. Fonte: Padilha (1997) p.113.

Tabela 2- Composição química típica de aços inoxidáveis ferríticos mais comuns.

UNS	AISI	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Outros
S40500	405	0,08	1,00	0.040	0.030	1,00	11,50–14,5	0,60	0,10–0,30 Al
S40900	409	0,08	1,00	0,045	0,045	1,00	10,50– 11,75	0,50	6xC-0,75Ti
S42900	429	0,12	1,00	0,040	0,030	1,00	14,0-16,0	0,75	-
S43000	430	0,12	1,00	0,040	0,030	1,00	16,0–18,0	0,75	-

Fonte: Roberge (1999 p.1095).

Valores sozinhos são máximos.

3.2.6 Aços inoxidáveis superferríticos

Os superferríticos são ligas da subclasse dos aços ferríticos e sua aplicação se destaca no setor *offshore* (ambientes salobros), apresentando maior ductilidade e resistência à corrosão por pite e por fresta, além de possuírem boa resistência à corrosão sobtensão em comparação aos ferríticos. Estas ligas contêm alto teor de Cr e Mo, o que resulta em maior resistência à corrosão, inclusive podendo ser maior que aços austeníticos e duplex. Por isso, torna-o de excelente aplicabilidade em ambientes cloretados e aquáticos e sua escolha também se deve ao baixo custo em comparação aos outros inoxidáveis, devido à baixa quantidade de Ni (ANDRADE, 2006).

3.2.7 Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação

Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são ligas Fe-Cr-Ni com matriz martensítica (de baixo carbono), austenítica ou a mistura das duas (semi-austeníticos), sendo endurecidos pela precipitação de compostos intermetálicos formados pela adição de elementos com baixos teores como alumínio (Al), cobre (Cu), titânio (Ti) e Nb. Estes compostos podem ser carbonetos/nitretos ou fases secundárias. O tratamento térmico destes aços consiste na solubilização seguida pelo envelhecimento. Na solubilização os compostos intermetálicos à base de Cu, Nb e Al são dissolvidos na matriz austenítica, seguida por resfriamento rápido (têmpera) o suficiente para manter a solução sólida supersaturada metaestável, formando estrutura martensítica ou austenítica. Durante o envelhecimento subsequente (temperatura mais baixa do que a solubilização) ocorre a precipitação controlada (tempo e temperatura monitorados) obtendo tamanho fino de precipitados, o que eleva a dureza do aço, sem provocar distorções estruturais, como empenamentos e trincas que ocorrem na têmpera. Os compostos intermetálicos são geralmente do tipo: Ni_3Al , Ni_3Ti , $Ni_3(Al,Ti)$, $NiAl$, Ni_3Nb , Ni_3Cu , carbonetos diversos e fase de Laves (η) (MCGUIRE, 2008; DAVIS, 1994; WASHKO e AGGEN, 1998).

Uma das principais vantagens do emprego destes aços é a sinergia das propriedades estruturais presentes, como por exemplo, adquirindo resistência à corrosão comparável à dos aços austeníticos e resistência mecânica comparável à dos martensíticos, ou ainda, características de somente uma delas. A classificação de austeníticos, martensíticos e semi-austeníticos (martensítico e austenítico) é utilizada de acordo com a sua microestrutura obtida

em solução sólida na condição pós-têmpera (temperatura ambiente). As propriedades destas ligas se caracterizam por: boa ductilidade, boa tenacidade e moderada resistência à corrosão. A composição química de alguns aços está na tabela 3 (INFOMET, 2015).

Tabela 3 - Composições típicas de aços inoxidáveis endurecidos por precipitação.

UNS	AISI	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Outros
S40500	405	0,08	1,00	0.040	0.030	1,00	11,50–14,5	0,60	0,1–0,3 Al
S40900	409	0,08	1,00	0,045	0,045	1,00	10,50– 11,75	0,50	6xC-0,75Ti
S42900	429	0,12	1,00	0,040	0,030	1,00	14,0-16,0	0,75	-
S43000	430	0,12	1,00	0,040	0,030	1,00	16,0–18,0	0,75	-

Fonte: MATHERS, 2015.

3.2.8 Aços inoxidáveis duplex

Aços Dúplex são ligas magnéticas de microestrutura bifásica baseadas no sistema Fe-Cr-Ni, contendo teores de Cr (22 a 25%), Ni (5 a 7%), Mo (até 4%) e baixo teor de C (<0,03%). Estes aços contêm 50% de fase ferrítica (CCC) e 50% austenita (CFC), entretanto pode variar de 20 até 80% de ferrita. Devido à sua estrutura austeno-ferrítica atrelado à quantidade de elementos químicos presentes, tais como Ni, silício (Si), Cu e tungstênio (W), os dúplex apresentam resistência mecânica e resistência à corrosão superiores aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos convencionais, tornando-os mais caros (DAVIS, 1994; WASHKO e AGGEN, 1998).

3.2.9 Aços inoxidáveis superduplex

São caracterizados pela composição química similar ao dos aços inoxidáveis duplex, entretanto com maiores teores de Cr, Ni, Mo e N e com adições menores de Cu e W, sendo amplamente utilizados em ambientes contendo íons cloreto (Cl⁻) (águas marinhas e *offshore*). Possuem comportamento complexo na transformação e precipitação de fases, pois durante seu processamento na etapa de resfriamento, desenvolvem-se microestruturas contendo frações volumétricas de fases austeníticas e ferríticas (duras e moles, respectivamente), obtendo assim diferentes propriedades mecânicas e físico-químicas, além de susceptibilidade à formação de

trincas devido às altas tensões internas resultantes. Estas características dificultam e encarecem sua produção, principalmente, devido à baixa conformabilidade e usinabilidade, além do número equivalente à resistência à corrosão por pite (*pitting resistance equivalente number* - PREN), um número calculado a partir de uma fórmula empírica (equação 3), baseada apenas na composição química e usada pela indústria em geral para comparar os diferentes tipos de aços inoxidáveis quanto à sua resistência à corrosão por pite. Este número se baseia principalmente nos teores de Cr, Mo e N presentes no aço, principais elementos que influenciam nessa propriedade. A propriedade mais nobre em relação aos duplex é sua superior resistência à corrosão por pite, sendo o valor de PREN >40 necessário para caracterizar tal aço como superduplex (DAVIS, 1994; WASHKO e AGGEN, 1998; ALVAREZ-ARMAS e DEGALLAIX-MOREUIL, 2009). A tabela 4 mostra a composição química de aços duplex e superduplex mais comuns.

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 1,65\% \text{W} + 16\% \text{N} \quad (3)$$

Tabela 4 - Composição química (% em peso) dos aços inoxidáveis duplex e superduplex.

Aço Inoxidável Duplex									
Denominação	UNS	Composição (%)							
		C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Outros(s)
DP-3	S31260	0,03	1,00	0,75	24,0-26,0	5,50-7,50	0,030	0,030	2,50-3,50Mo; 0,20-0,80Cu; 0,10-0,30N; 0,10-0,50W
2205	S31803	0,03	2,00	1,00	21,0-23,0	4,50-6,50	0,030	0,020	2,50-3,50Mo; 0,08-0,20N
2304	S32304	0,03	2,50	1,00	21,5-24,5	3,0-5,50	0,040	0,040	0,50-0,60Mo; 0,05-0,60Cu; 0,05-0,20N
Aço Inoxidável Superduplex									
URANUS 50®	S32404	0,04	2,00	1,00	20,5-22,5	5,5-8,5	0,030	0,010	2,0-3,0Mo; 1,0-2,0Cu; 0,20N
SAF 2507®	S32750	0,03	1,20	0,8	24,0-26,0	6,0-8,0	0,035	0,020	0,5 Cu; 0,24-0,32N; 3-5,0Mo
-	S32760	0,03	1,0	1,0	24,0-26,0	6,0-8,0	0,03	0,01	0,5-1,0Cu; 0,2-0,3N; 3,0-4,0Mo; 0,5-1 W

Fonte: Washko e Aggen (1998)

Valores sozinhos indicam valor máximo.

3.2.10 Aços inoxidáveis martensíticos

São ligas ferromagnéticas do sistema Fe-Cr com fase matriz martensítica (M). A martensita é uma estrutura metaestável tetragonal de corpo centrado (TCC) (Figura 8) extremamente dura e frágil, sendo formada a partir da transformação da austenita (γ). A transformação da austenita para martensita em ligas ferrosas pode ser feita ou por tratamento térmico ou por deformação.

A martensita nos aços inoxidáveis martensíticos são formadas através de tratamento térmico e tem estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) e é regida teoricamente pela equação 4, através da composição de elementos de liga presentes, sendo M_s a temperatura de início de formação da martensita (KWIETNIEWSKI e KISS, 2010).

A transformação ocorre através da estabilização no campo austenítico em altas temperaturas (acima de A_{c3}), transformando ferrita em austenita e seguido de resfriamento brusco, que transforma austenita em martensita. A cinética desta reação impossibilita que átomos intersticiais de carbono se difundam pela estrutura cristalina, o que caracteriza a elevada dureza logo após têmpera. Os meios refrigerantes mais comuns durante a têmpera são água, ar, óleo ou sais fundidos (SHEWMON, 1969).

$$M_s(^{\circ}C)=1032-42(\%Cr)+61(\%Ni)+33(\%Mn)-28(\%Si)-1667(\%[C+N]) \quad (4)$$

Os aços inoxidáveis martensíticos possuem maior teor de C (até 1,2%) e menor teor de Cr (10,5 a 18%) em comparação aos outros aços e, devido a isso, apresentam alta resistência mecânica e baixa resistência à corrosão atreladas a estes elementos, respectivamente. Durante o tratamento térmico, o C tende a se precipitar com o Cr na forma de carbonetos ($M_{23}C_6$ e M_7C_3), provocando diminuição de C na matriz, ocasionando a dificuldade de obtenção da martensita, pois quando estes são formados nos contornos de grão da austenita, a M_s sobe devido à facilitação do cisalhamento dos planos, em função da saída do C intersticial e Cr substitucional, podendo formar a fase martensita nos contornos de grão. A diminuição do Cr também afeta diretamente na resistência à corrosão. O Mo (até 2,75%), como citado anteriormente, agrega maior resistência à corrosão por pite e pode aumentar a possibilidade de precipitação de fases intermetálicas. Além destes elementos há adições de outros, tais como Nb, Si, W, e vanádio (V) que podem ser adicionados para modificar a temperabilidade

(resposta da têmpera após o endurecimento) (WASHKO e AGGEN; PANOSSIAN, 1993; TRUMAN, 1976; KWIETNIEWSKI e KISS, 2010).

Logo que obtida a matriz martensítica bruta, após a têmpera, a dureza e fragilidade do aço se elevam e criam tensões internas que precisam ser atenuadas por outro tratamento térmico denominado revenimento. Este tratamento consiste em deixar o aço por cerca de 1 a 3 horas em temperatura branda (100 a 700°C) sendo resfriado em seguida nos mesmos meios refrigerantes da têmpera, reduzindo a dureza e, conseqüentemente, a fragilidade e tensões, acarretando no aumento da tenacidade e ductilidade do aço. Outro fator importante é a influência do revenimento na precipitação de carbonetos e fases secundárias, como a fase *Chi* (χ) e de Laves (η), que podem causar empobrecimento do Cr e Mo da matriz, diminuindo a performance de resistência à corrosão. Os tratamentos de têmpera e revenimento são obrigatórios para obtenção de uma liga martensítica (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 2006).

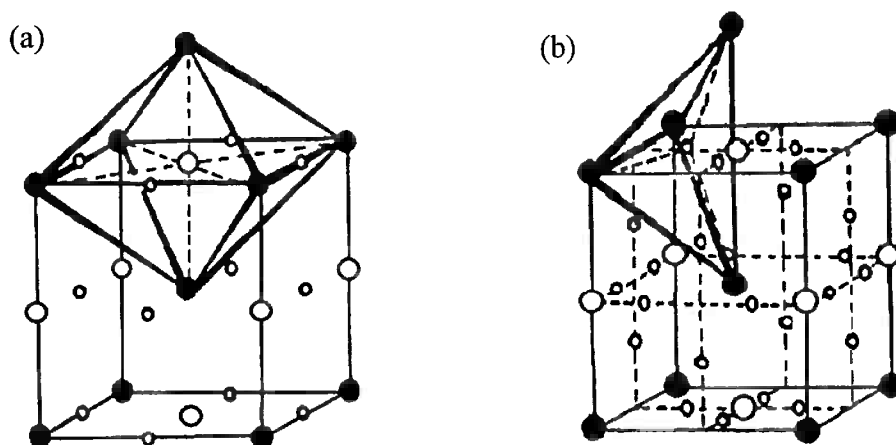


Figura 8 - Estrutura tetragonal compacta CCC da martensita. Sítios intersticiais da martensita. Esferas preta = átomos de Fe, esferas brancas = átomos de C. (a) interstícios octaédricos e (b) interstícios tetraédricos. Fonte: HONEYCOMBE, 1981, p.121.

O aço martensítico é dividido de acordo com o teor de carbono em três grupos: baixo, médio e alto carbono. O primeiro grupo com menor teor de C tem composição igual ou menor a 0,06% em peso, limitando a dureza a um valor máximo de 35 HRC (dureza Rockwell-C). O segundo grupo consiste em aços com teor médio de C entre 0,06 a 0,3 % e a dureza desse varia de 35 a 55 HRC. O terceiro grupo é composto por aços de alto teor de C acima de 0,3 % e dureza de 55 a 65 HRC (CHIAVERINI, 1990).

Outro tratamento que pode ser realizado previamente à têmpera é o recozimento, cuja finalidade é aliviar tensões internas resultantes do forjamento e laminação durante a

fabricação do aço e ajustar o tamanho de grãos. Além disso, o estado recozido destes aços podem apresentar microestrutura ferrítica e precipitados de carbonetos de Cr devido a temperaturas de recozimento menores que 800°C. Assim, muitos desses aços no estado recozido têm grande parte de seu conteúdo de Cr precipitado e retirado da solução sólida substitucional, que requer um mínimo remanescente de 10,5% de Cr para garantir resistência à corrosão. Isto explica a baixa resistência à corrosão desta liga e da real necessidade de passarem pela têmpera, onde a ferrita se transforma em austenita e os carbonetos são solubilizados, sendo em seguida, durante o resfriamento rápido, a austenita transformada em martensita (CHIAVERINI, 1990).

Os aços inoxidáveis martensíticos são utilizados largamente na indústria mundial, com destaque no setor de óleo e gás, entretanto, devido a sua baixa soldabilidade perdem mercado para outros tipos de aços inoxidáveis. Um dos fatores que contribuem para a baixa qualidade da solda é o teor de carbono, que exerce um efeito da dureza da martensita. Este teor tem sido cada vez mais reduzido, contribuindo para a soldabilidade e melhor resistência à corrosão devido a menor formação de carbonetos comparada aos convencionais martensíticos, o que caracteriza um subgrupo desta classe discutido no item seguinte (HENKE, 2010). A tabela 5 mostra os principais aços martensíticos.

Tabela 5 - Composição química (% em peso) de alguns aços inoxidáveis martensíticos.

Aço	UNS	Composição química (% em peso)							
		C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Outros
410S	S41008	0,08	1,0	1,0	11,5- 13,5	0,60	0,04	0,030	-
403	S40300	0,15	1,0	0,5	11,5- 13,0	-	0,04	0,030	-
420	S42000	0,15 mín.	1,0	1,0	12,0- 14,0	-	0,04	0,030	-
440F	S44020	0,95- 1,20	1,25	1,0	16,0- 18,0	0,75	0,04	0,10- 0,35	0,08N
440F Se	S44023	0,95- 1,20	1,25	1,0	16,0- 18,0	0,75	0,04	0,030	0,15mín.Se; 0,60Mo

Fonte: Washko e Aggen (1998).

Valores únicos são máximos

3.2.11 Aços inoxidáveis supermartensíticos

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (SM) foram introduzidos a partir de 1990 como alternativa menos dispendiosa em relação aos aços austeníticos e dúplex no setor de petróleo e gás nas tubulações *onshore* e *offshore*. Atualmente, são usados em oleodutos e gasodutos de coleta, que contêm produtos com alto teor de dióxido de carbono (CO₂) e de gás sulfídrico (H₂S), como também nos componentes dos poços de extração de petróleo (árvore de natal) (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; ALMEIDA, 2006). Estes aços são ligas Fe-Cr-Ni-Mo pertencentes à subclasse dos aços inoxidáveis martensíticos convencionais, aliando baixos custos de produção e manutenção com melhor soldabilidade, propriedades mecânicas e também resistência à corrosão quando comparada aos martensíticos. Os SM possuem resistência à corrosão intermediária entre os aços convencionais SM 13Cr e os aços duplex 22Cr, sendo seu melhor desempenho resultado do baixo teor de carbono (~ 0,01%), maior teor de níquel (4 a 6%) e adição de elementos de liga Mo e Ti (MA et al., 2013; KONDO et al., 1999; DUFRANE, 1999; AMAYA e UEDA, 1999). Os SM são subdivididos em três categorias de acordo com os teores de elementos de liga Cr e Ni (tabela 6).

Tabela 6 - Composição química (% em peso) dos aços inoxidáveis supermartensíticos.

Nível de liga	Composição química (% em peso)								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Outros
Baixa	0,01	1,5	0,2	11	1,5	-	0,5	<0,01	-
Média	0,01	0,5	0,2	13	4,5	1	0,5	0,05 ^a	Ti ^b
Alta	0,01	0,5	0,2	12	6	2,5	0,2	0,05 ^a	Ti ou V ^b

Fonte: Lippold e Kotecki (2005 apud Marshal, Farrar e Gooch . Welding of ferritic and martensitic 11-14 % Cr steels, Welding in the World, 45, p. 32-55, 2001).

Nota: a Alguns contém <0,01 %, outros tanto quanto 0,08 %. b contém até 0,3 %.

Estes aços passam pelos mesmos tratamentos térmicos que os martensíticos, entretanto, como o carbono é diretamente ligado à formação da martensita (fase metaestável) e sua presença é menor nestes aços, caso haja energia suficiente de ativação térmica, haverá maior tendência de sua decomposição em produtos mais estáveis, que são a fase ferrita e carbonetos do tipo M₇C₃ e M₂₃C₆. Esse baixo teor pode também induzir a precipitação de

fases secundárias indesejáveis, de acordo com os parâmetros de temperatura e tempo de revenimento (TRUMAN, 1976; LIM et al.,1993; MIAO et al.,1993). Segundo os autores Lippold e Kotecki (2005), a redução de C nos aços SM é compensada pela adição de Ni para promover a formação de austenita, expandindo sua região de estabilização e também melhorando a capacidade de endurecimento do material. O Mo é adicionado para melhorar a resistência à corrosão, enquanto a adição de Ti pode ser utilizado para estabilizar o C através da formação de carbonetos de titânio (TiC) e também atuar como um refinador de grão. Ramirez (2007) verificou a vantagem da diminuição do teor de carbono no aço SM e constatou que devido a isso, ocorre aumento do teor de cromo na matriz, reduzindo-se assim a formação de carbonetos deletérios. Segundo Henke (2010), nos aços SM o carbono deve ser muito reduzido por causa de sua influência na formação da martensita, que aumenta com o teor de carbono, aumentando a probabilidade de indução de trincas e corrosão sobtensão.

Oliveira (2015) verificou a influência da adição de 0,1% Nb na resistência mecânica do aço SM2MoNb (similar ao deste estudo, com 2% Mo) através de medidas de dureza e constatou que a adição de 0,1% Nb causa maior resistência mecânica no aço e que a dureza para o aço ao nióbio é sempre maior quando comparado ao aço sem este elemento.

Em suma, as propriedades mecânicas e químicas dos aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos são muito afetadas pela concentração de C, pela quantidade de elementos de liga e pela microestrutura formada como também pelos processos de fabricação e de tratamento térmico. Em caso de tratamento térmico inadequado nos aços SM, existe a possibilidade de mudanças significativas na microestrutura, o que reduz valores de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (VIYANIT, 2005).

3.2.12 Influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis

Como já citado, os elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis, em geral, influenciam em determinadas características no qual cada um tem sua função particular. A seguir, os elementos são discutidos particularmente separados pela propriedade alfacênica e gamagênica (PADILHA e GUEDES, 1994; LIPPOLD e KOTECKI, 2005; CHIAVERINI, 1990; HONEYCOMBE, 1981):

Elementos alfaagênicos:

Cromo: é o principal elemento responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis e pode ser adicionado em teores de 10,5 a 30%. É o elemento formador do filme de óxidos resistente à corrosão e oxidação e um forte formador de carbonetos além de favorecer a formação das fases intermetálicas sigma (σ) e Chi (χ). Tem importante papel na elevação da dureza da ferrita em solução sólida.

Silício: tem função desoxidante durante a fusão e promove resistência à corrosão, quando presente entre 4 a 5% a elevadas temperaturas.

Molibdênio: em combinação com o Cr, aumenta a estabilidade na camada passiva e aumenta a resistência à corrosão, principalmente em meios cloretados (Cl^-) e ácidos. É essencial no combate à corrosão por pite (localizada) e galvânica. Contribui notoriamente para a resistência dos materiais sob condições de elevadas temperaturas e, quando em excesso, junto ao alto teor de Cr dos aços inoxidáveis, eleva formação de compostos intermetálicos. Nos aços martensíticos seu emprego influencia diretamente na formação dos carbonetos.

Vanádio: forma carbonetos/nitretos, além de aumentar a solubilidade de C e N no aço.

Alumínio: retarda formação de fases sigma, sendo normalmente adicionado em pequenas quantidades com a função desoxidante do aço, além de refinar os grãos.

Nióbio: retarda formação de fases σ , melhora a resistência mecânica e são normalmente utilizados como elementos estabilizadores do C e do N presentes no aço. Influenciam na precipitação de carbonetos e nitretos ao nióbio do tipo MC, M_6C e MN, evitando a formação de carbonetos e nitretos do tipo M_7C_3 , M_{23}C_6 , M_2N que são precipitados preferencialmente ao cromo, sendo assim, a presença de Nb é muito importante para evitar o empobrecimento de Cr na matriz (SCHWEITZER, 2007; MA et al., 2013; OLIVEIRA, 2015).

Titânio: promove a solubilidade de C e N além de reduzir a corrosão intergranular. É formador de carbonetos/nitretos ao Ti do tipo MC e MN, evitando assim o empobrecimento de cromo na matriz que ocorre com a formação de carbonetos/nitretos ao cromo do tipo M_{23}C_6 , M_7C_3 , M_6C , MN e M_2N (SCHWEITZER, 2007).

Tungstênio: controla o balanço estrutural e melhora a resistência à corrosão, principalmente a corrosão por pite.

Elementos gamagênicos:

Níquel: atua na diminuição da solubilidade de C e N, aumenta a resistência a altas temperaturas e ao impacto, bem como a tenacidade. Em geral, melhora as propriedades mecânicas facilitando processos de fabricação.

Cobalto: aumenta a resistência a altas temperaturas e a condutividade térmica da liga. Eleva a resistência ao revenimento, assim como o magnetismo residual dos aços.

Fósforo: Aumenta a resistência à corrosão e ao desgaste, porém diminui a resistência ao choque, o que eleva a fragilidade do material.

Carbono: por meio de tratamento térmico, possibilita a transformação de austenita em martensita, endurecendo o material conforme sua quantidade. Em solução sólida aumenta a resistência mecânica e eleva a resistência a altas temperaturas. Em algumas aplicações ou tratamentos térmicos, devido à reação com o cromo, reduz a resistência à corrosão.

Nitrogênio: melhora a resistência à corrosão, além de trazer melhorias de resistência mecânica. Ele retarda a formação da fase sigma e contribui para o endurecimento do aço.

Manganês: aumenta a solubilidade de N e C e tem pouco efeito sobre a fragilização da liga. É usado para elevar a resistência mecânica e dureza e, conseqüentemente, aumenta a resistência ao desgaste e a abrasão (FARIAS, 2013).

Cobre: quando presente promove sua precipitação que endurece a liga, elevando outras propriedades mecânicas. Também pode ser adicionado para reduzir a taxa de corrosão em meios não oxidantes (FARIAS, 2013).

As propriedades dos elementos químicos presentes no aço inoxidável estão presentes na tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas dos elementos químicos do aço inoxidável. Fonte: (YONEKUBO, 2010).

Propriedades	C	Cr	Ni	S	Mn	Si	P	Cu	Mo	Se	Ti ou Nb
Resistência à corrosão	-	↑	↑	↓	-	-	↑	-	↑	-	-
Propriedades mecânicas	↑	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	-	↑
Resistência à alta temperatura	-	↑	↑	↓	-	-	-	-	↑	-	↑
Soldabilidade	↓	↓	-	↓	↑	-	↓	-	↑	-	↑
Trabalhabilidade a frio	↓	↓	↑	↓	-	-	-	↑	-	-	-

3.3 PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS

Durante o tratamento térmico dos aços supermartensíticos ocorrem precipitação de compostos metálicos, tais como os carbonetos e nitretos, que foram discutidos anteriormente. Entretanto, outras fases deletérias podem precipitar e tornarem um empecilho na performance do aço, afetando propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. As fases deletérias denominadas fases intermetálicas (secundárias) são compostos metálicos que surgem entre a estrutura martensítica do aço SM. O aço estudado neste projeto é uma liga Fe-Cr-Ni-Mo, que através do diagrama quaternário das Figuras 9-a e 9-b pode-se prever a formação destas fases nos aços SM, destacando: fase χ e de Laves (η).

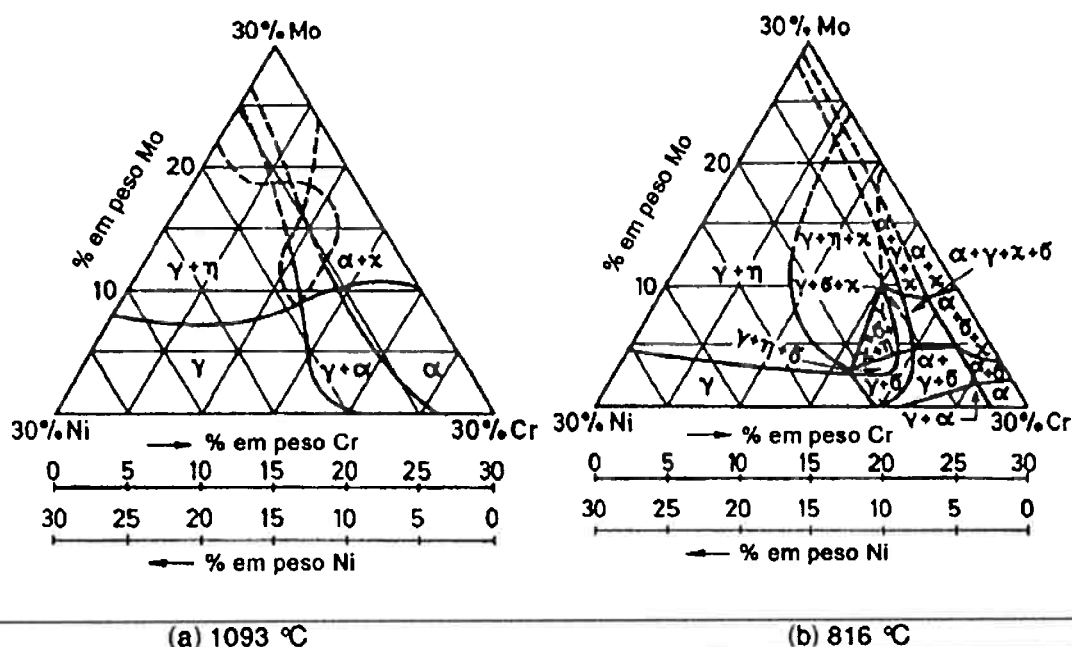


Figura 9 - Adaptado de PADILHA E RIOS, 2002. Seções isotérmicas do diagrama quaternário Fe-Cr-Ni-Mo contendo 70% em peso de ferro. a) Representa a liga a 1093°C. b) Liga a 816°C. α = ferrita, γ =austenita, σ =fase sigma, χ =fase chi, η =fase eta (fase de Laves Fe_2Mo).

Segundo os autores Padilha, Plaut e Rios (2007) as fases secundárias e outros precipitados, são atreladas de acordo com os elementos presentes nestes precipitados. Na tabela 8 estão apresentadas as fases intermetálicas, carbonetos e nitretos, capazes de se precipitarem nos aços inoxidáveis em geral, geralmente após tratamentos térmicos, processos de fabricação ou de soldagem.

Tabela 8 - Estruturas cristalinas e composição de fases e precipitados prováveis nos aços inoxidáveis.

Fase	Célula unitária	Átomos por célula	Composição
Carbonetos			
$M_{23}C_6$	CFC	116	$(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$; $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$
MC	CFC ord.	8	$(Ti, Nb, V)C$
M_6C	CFC	112	$(Fe, Mo, Nb, Cr)_6C$
M_7C_3	Pseudo Hex.	40	$(Cr, Fe)_7C_3$
Nitretos			
MN	CFC ord.	8	ZrN; TiN; NbN, VN
M_2N	Hexagonal	9	$(Cr, Fe)_2N$
Fase-Z	Tetragonal	6	CrNNb
Fases intermetálicas			
Sigma (σ)	TCC	30	$(Fe, Ni)_x(Cr, Mo)_y$
Chi (χ)	CCC	58	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$; $(Fe, Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$
Laves (η)	Hexagonal	12	Fe_2Mo ; Fe_2Nb ; Fe_2Ta ; Fe_2Ti ; Fe_2W
G	CFC	116	$Ni_{16}Nb_6Si_7$; $Ni_{16}Ti_6Si_7$; $(Ni, Fe, Cr)_{16}(Nb, Ti)_6Si_7$
R	Hexagonal	53 (159)	$Fe_{22}Mo_{18}Cr_{13}$; $(Fe, Ni)_{10}Cr_5Mo_3Si_2$
Mu (μ)	Romboédrica	13	$(Fe, Cr)_7(Mo, W)_6$; $(Cr, Fe)_7(Mo)_2$; $(Cr, Fe, Mo)_4$

Fonte: Padilha e Rios (2002)

Nos aços SM a fase secundária que possui maior destaque é a fase chi (χ), pois contém cromo e, por causa de sua precipitação, empobrece o teor dele e de molibdênio na matriz. Os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 têm maior destaque devido à alteração da resistência à corrosão, principalmente na corrosão por pite. Além disso, pode ocorrer a precipitação de fases alotrópicas, tais como: ferrita- δ e austenita como serão vistas nos itens seguintes (SEDRIKS, 1996).

O aço estudado neste projeto foi dividido em várias amostras que foram todas tratadas de maneiras idêntica nos tratamentos de recozimento, normalização e têmpera. Entretanto, todas passaram por temperaturas de revenimento diferentes, como será visto no item 4 (Materiais e Métodos). Assim, para cada amostra ocorrem diferentes modos de precipitações de fases alotrópicas, secundárias e precipitados, que serão discutidos detalhadamente nos itens subsequentes.

3.3.1 Precipitação de fase *chi* (χ)

Como já mencionado, a resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis é afetada pelos fenômenos de precipitação que ocorrem durante o tratamento térmico, principalmente pela precipitação de fases ricas em cromo e molibdênio, tal como as fases sigma (σ) e Chi (χ). A fase χ possui estrutura CCC e composição nominal do tipo $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ ou $(\text{Fe}, \text{Ni})_{36}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_4$, conforme a tabela 8. Esta fase se precipita entre 50 a 590°C, dependendo do tipo de liga e sua presença afeta a tenacidade em função de sua quantidade. Devido à presença de Cr e Mo em sua composição, quando precipitada, ela empobrece a matriz do aço destes elementos, sendo assim considerada como fase deletéria. A adição dos elementos de liga níquel, titânio ou nióbio aceleram sua formação (PAREDES, 2011).

Oliveira (2015) verificou que a adição de Nb ao aço SM2MoNb (similar ao deste estudo) evita a formação de carbonetos do tipo M_{23}C_6 e da fase χ devido à formação antecipada de NbC em maiores temperaturas e também graças a sua lenta cinética de difusão nas temperaturas mais baixas que impedem a dissolução de NbC para formação de M_{23}C_6 . A fase Chi também contribui com aumento de dureza e aumento do grau de sensitização (GS), uma vez que consome cromo e molibdênio de sua matriz. LO, SHEK e LAI (2009) verificaram a influência do aumento de Mo na liga correspondendo ao aumento de precipitação de fase χ no aço.

3.3.2 Precipitação de carbonetos

Os carbonetos mais comuns encontrados nos aços supermartensíticos são do tipo M_{23}C_6 , MC, M_6C e M_7C_3 e suas composições químicas estão detalhadas na tabela 8. Os M_{23}C_6 , M_6C e M_7C_3 , quando precipitados, são os principais agentes causadores do empobrecimento de Cr e Mo, o que causa menor resistência à corrosão do aço. Os M_7C_3 precipitam na faixa de temperatura entre 950 a 1050°C, enquanto os carbonetos M_{23}C_6 e MC precipitam em temperaturas abaixo de 950°C. O M_6C precipita em temperaturas mais brandas durante o revenimento. A precipitação destes compostos só pode ser evitada pela solubilização dos mesmos, seguida de resfriamento rápido a partir de uma temperatura elevada, tal como na têmpera e revenimento (MARTINS, 2006).

Como a precipitação desta fase está diretamente relacionada ao teor de carbono, em aços inoxidáveis cuja porcentagem deste é muito baixa, a precipitação de carbonetos torna-se

menos importante. Estudos envolvendo aços duplex e superduplex com baixo teor de C mostraram que a corrosão intergranular causada pela precipitação de carbonetos é improvável (SMUK, 2004).

3.3.3 Precipitação de ferrita- δ

A fase ferrita- δ é a fase CCC resultante da transformação da austenita após o resfriamento, quando submetida à elevada temperatura de austenitização (liga fundida) ou devido ao balanço incorreto de elementos de liga que alteram o M_s do sistema (CARROUGE, 2004). Ela pode apresentar diferentes microestruturas, retendo aspectos da estrutura de solidificação e na maioria das vezes possui morfologia grosseira quando comparada com a ferrita α (PAREDES, 2011).

Quando presente em certa quantidade em aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos, a ferrita- δ traz efeitos deletérios sobre propriedades mecânicas, como tenacidade e dureza (QIN, WANG e SUN, 2007). Sua presença também traz efeitos indesejáveis na resistência à corrosão, mesmo quando existente em pequena quantidade na matriz austenítica, que reduz o potencial de corrosão por pite (E_p). Entretanto, em caso de elevada quantidade, comum em aços superdúplex, sua presença não pode ser considerado prejudicial (SEDRIKS, 1996). Devido a estes efeitos prejudiciais, Calderón-Hernández e Passanante (2013) realizaram testes para verificar a influência na diminuição desta fase por meio de recozimento de um aço supermartensíticos em meio básico contendo 3,5%NaCl e 20% NaOH e obtiveram a conclusão que o recozimento a 48 horas chega a praticamente eliminar totalmente a ferrita- δ , resultando em um maior E_p no aço recozido.

Os SM, quando contêm baixo teor de C ($<0,01\%$) e Cr acima de 11% prejudicam a estabilidade da fase austenítica e exigem a adição de elementos gamagênicos de forma a evitar a formação de ferrita- δ (KONDO et al., 1999).

3.3.4 Precipitação de austenita retida e revertida

A fase de austenita remanescente que não se transformou em martensita após a têmpera é chamada de austenita retida, sendo resultante de diferentes ciclos térmicos. Com a adição de elementos de liga ocorre redução da M_s , conduzindo a uma transformação martensítica incompleta, quando se parte acima do campo austenítico ($>Ac_3$), e,

consequentemente, remanescendo austenita (retida). Outra origem da austenita retida é a partir do revenimento, geralmente em temperaturas muito altas (pouco acima de A_{c1}), o que leva a formação de austenita rica em elementos de liga, que reduzem M_s e tornam a fase austenítica estável a temperatura ambiente. Já em temperaturas de revenimento mais brandas, entre 620°C , ocorre a chamada reversão da martensita formada na têmpera em austenita revertida instável (austenita revertida), uma fase com menos elementos de liga, que reduz a tenacidade do aço e altera propriedades de resistência à corrosão (SILVA, 2009).

Segundo os autores Song et al. (2013), através de ensaios de difração de raios x (DRX) em aço martensítico Cr13Ni4Mo, revelaram que a quantidade de austenita revertida formada aumenta com o tempo de permanência e temperatura de revenimento (Figura 10), numa faixa de 580 a 610°C . Também revelaram a influência dos carbonetos na formação da austenita revertida, assim como a influência do níquel, pois quase sempre ela é nucleada próxima aos carbonetos durante o revenimento e a difusão de Ni auxilia em seu crescimento. Segundo eles o enriquecimento de Ni e o tamanho ultrafino deste tipo de austenita foram considerados os fatores principais que são os responsáveis pela sua estabilidade na matriz martensítica.

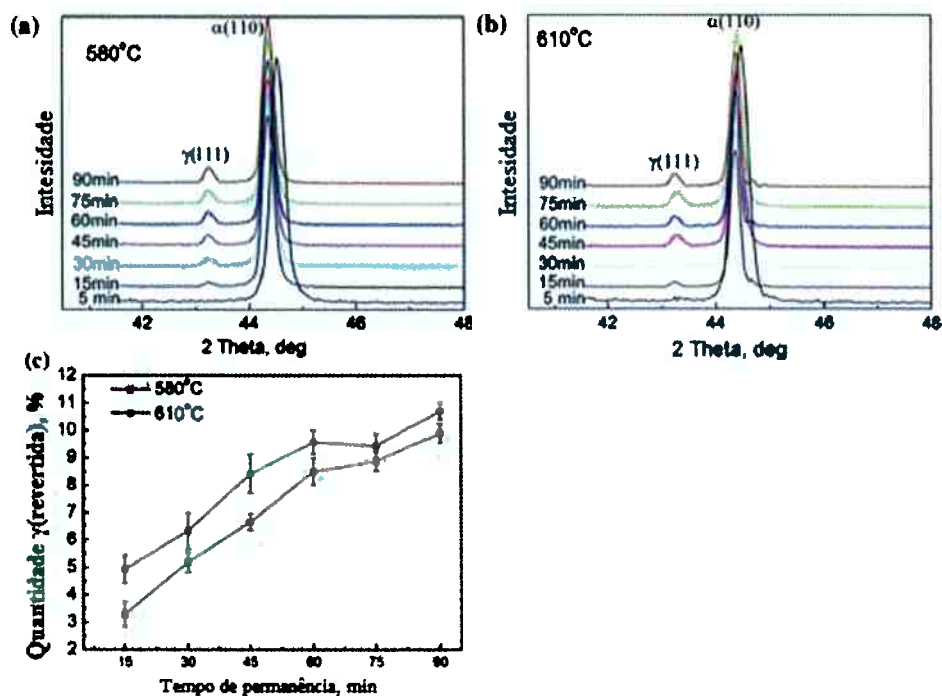


Figura 10 - Adaptado de SONG et al., 2013. Comparação da temperatura e tempo de revenimento. a) Quantidade de austenita revertida em 580°C em tempos de permanência distintos. b) Quantidade de austenita revertida em 610°C em tempos de permanência distintos. c) Influência do tempo, temperatura na quantidade de austenita revertida.

Ma et al (2012) verificaram que adições de Nb ao aço SM1MoNb retardam a formação de austenita revertida e propicia a formação de precipitados em nanoescala (5 a 15 nm). Os autores também verificaram que a temperatura de revenimento influencia na formação de austenita revertida.

Bilmes et al (2009) realizaram ensaios de corrosão por polarização anódica em meio contendo cloretos (Cl^-) para um aço soldado com os teores em peso de 12,74%Cr, 3,71%Ni, 0,53%Mo, 0,3%Si, 0,001%S e 0,008%P com o objetivo de analisar a resistência à corrosão por pite na solda e no metal de base após tratamentos térmicos de revenimento e verificaram que o revenido influencia no aumento da quantidade de austenita revertida e, conseqüentemente, também no aumento dos potenciais de pite (E_p) e de repassivação (E_{pp}). Entretanto, Kimura et al. (2001) verificaram que a austenita retida não influencia diretamente na resistência à corrosão do aço martensítico 13Cr (0,025%C; 13%Cr; [4 a 6%]Ni; [1 a 2%]Mo) e sim seus precipitados de Cr e Mo que diminuem com o aumento dela.

No entanto, para Thelning (1984) a presença de austenita retida é considerada benéfica para a tenacidade, pois pode atenuar a propagação de trincas causadas devido à fase dura martensítica. Para outros autores a quantidade elevada dela promove diminuição em propriedades mecânicas, como resistência à fadiga e ao impacto, além de afetar a estabilidade estrutural, principalmente quando o aço é aplicado em altas temperaturas, o que o possibilita de se transformar novamente em martensita e, assim, o volume estrutural retido aumenta, induzindo grande esforço interno, que muitas vezes se manifesta com trincas (HERRING, 2005).

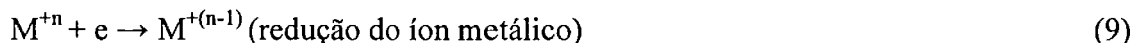
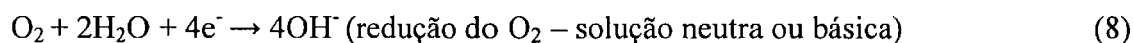
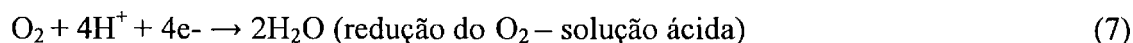
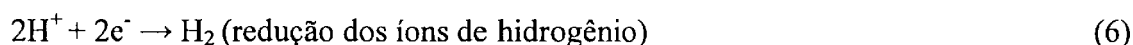
3.4 CORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS

Como dito anteriormente, aços inoxidáveis em geral são caracterizados pela presença de uma película protetora de óxido, denominada película passiva, que surge mediante a adsorção de átomos ou moléculas contendo oxigênio do ambiente na superfície do aço, devido à sua afinidade química com o elemento cromo (presente em solução sólida), formando óxido de cromo (Cr_2O_3). Esta película protege os aços inoxidáveis da corrosão generalizada, salvo em ambientes altamente agressivos. O grau desta proteção está ligado à espessura e continuidade da película, fazendo o fluxo de corrente cair a níveis muito pequenos e, assim, o material quase não sofre corrosão (material passivado). Entretanto, outros tipos de corrosão, principalmente as localizadas, ocorrem em aços inoxidáveis devido à quebra local desta

película passiva em regiões de preferencial adsorção de íons agressivos, o que impede o metal de sofrer novas repassivações. Os tipos de corrosão localizada em aços inoxidáveis SM mais comuns são: corrosão por pite e a corrosão intergranular (sensitização). Os itens subsequentes detalham cada tipo de corrosão (POHLMAN, 2003; WOLYNEC, 2003 e KRUGER, 2003).

3.4.1 Eletroquímica e resistência à corrosão

Nas reações eletroquímicas os elétrons existentes são considerados como reagentes e produtos e, para que isto ocorra, precisa-se de um meio para permitir a movimentação dos íons, chamado eletrólito. Para os aços inoxidáveis ou outros tipos de metais, o meio aquoso (solução) é o eletrólito mais comum para diversos tipos de corrosão. De certo modo, a corrosão é o fenômeno que ocorre quando um metal é colocado em contato com um meio aquoso, o que provoca uma série de reações que resultam em perda de massa do metal ao longo do tempo, ou seja, existem reações anódicas (dissolução do metal e liberação de elétrons) e reações catódicas (consumo de elétrons) simultaneamente num mesmo sistema. Esta degradação é classificada como corrosão em meios aquosos e é um fenômeno eletroquímico, pois envolve a passagem de corrente elétrica através de uma distância finita por meio da passagem de elétrons devido à movimentação de partículas carregadas (íons da solução). A troca de cargas entre metal e eletrólito é caracterizada principalmente pela reação anódica do metal M, formando íons metálicos M^{+n} (oxidação), representada pela Equação 5 (WOLYNEC, 2003; SEDRIKS, 1986). As equações 6 a 10 mostram as reações catódicas mais comuns em soluções aquosas (redução) (SEDRIKS, 1986):



Algumas práticas que retardam ou atenuam o processo de corrosão baseiam-se em proteções catódicas e anódicas e os parâmetros monitorados normalmente são: temperatura, área de contato metal/eletrólito, concentração iônica, pH e potencial do sistema.

No caso de aços inoxidáveis, para a película se manter passiva (estável) o sistema deve permanecer em determinada faixa de valores de potenciais. A curva de polarização monitora tais valores e regiões, sendo representada pelo potencial aplicado em mV (E) em função do logaritmo da densidade de corrente em $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\log i$), conforme a Figura 11.

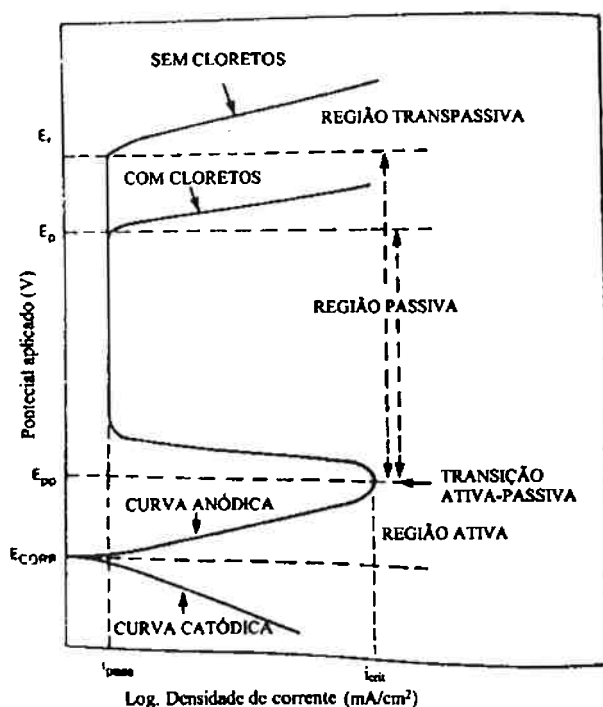


Figura 11 - Curva de polarização esquemática para aços inoxidáveis em solução de ácido sulfúrico com eletrodo de hidrogênio (Modificado de SEDRIKS, 1996).

A partir da Figura 11 temos a região ativa (curva anódica) entre o potencial de passivação (E_{pp}) e o potencial de corrosão (E_{corr}) – intersecção entre a curva anódica do metal e a curva catódica de hidrogênio. Na curva ativa ocorre a dissolução anódica da matriz e, a partir de E_{corr} , quando se aumenta o potencial e atinge E_{pp} , a densidade de corrente atingida é chamada corrente crítica (i_{crit}), onde ocorre transição da região ativa/passiva. À medida que se aumenta o valor de potencial aplicado, a densidade de corrente cai, até atingir um valor muito baixo, denominada corrente passiva (i_{pp}). A partir daí, conforme o potencial se eleva, nenhuma ou pequenas variações na densidade de corrente surgem nessa região, chamada de região passiva até que seja atingido o potencial de transpassivação (E_t), que indica onde se inicia a dissolução da película passiva e, em potenciais mais elevados, a eletrólise da água com formação de oxigênio (WOLYNEC, 2003).

A região que a película passiva é estável depende de vários parâmetros, entre eles estão: composição química do aço, composição química do eletrólito, temperatura, pH, potencial do sistema e tempo de permanência, área de contato metal ao eletrólito, entre outros (KRUGER, 2003; POURBAIX, 1974).

A composição química nos aços inoxidáveis supermartensíticos, devido à presença de cromo e molibdênio, influencia na estabilidade da região passiva da curva de polarização. Na Figura 12-a nota-se que à medida que o teor de cromo aumenta, a região ativa diminui e aumenta o trecho de passivação. Já para o molibdênio (Figura 12-b), aumentando seu teor, a densidade de corrente i_{crit} e o potencial E_{pp} diminuem, e a região passiva se amplia (SEDRIKS, 1996; CLAYTON e OLEJFORD, 1995).

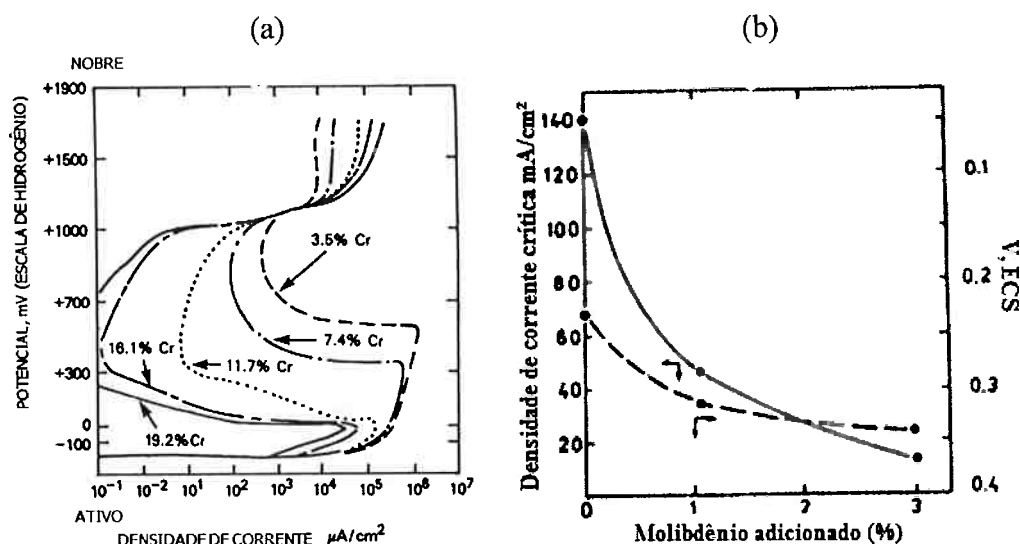


Figura 12 - (a) Curvas de polarização sob influência do teor de Cr (Adaptado de OZAWA e ENGELL, 1966, apud SEDRIKS, 1985, p.128). (b) Efeito da adição de molibdênio sobre a densidade de corrente crítica (eixo principal) e sobre o potencial de passivação (eixo secundário).

Outro parâmetro importante é a influência da concentração do eletrólito. A partir das Figuras 11 e 13, percebe-se a influência no aumento da concentração de cloreto, que provoca diminuição no potencial de pite (E_p) e também diminui a região passiva. O potencial de pite é um limite potencial que não pode ser excedido, pois uma vez atingido, o material é perfurado e avariado. Esse tipo de problema é muito comum nos aços inoxidáveis em meios cloretados, principalmente no ramo industrial e será detalhado nos itens subsequentes (SEDRIKS, 1996).

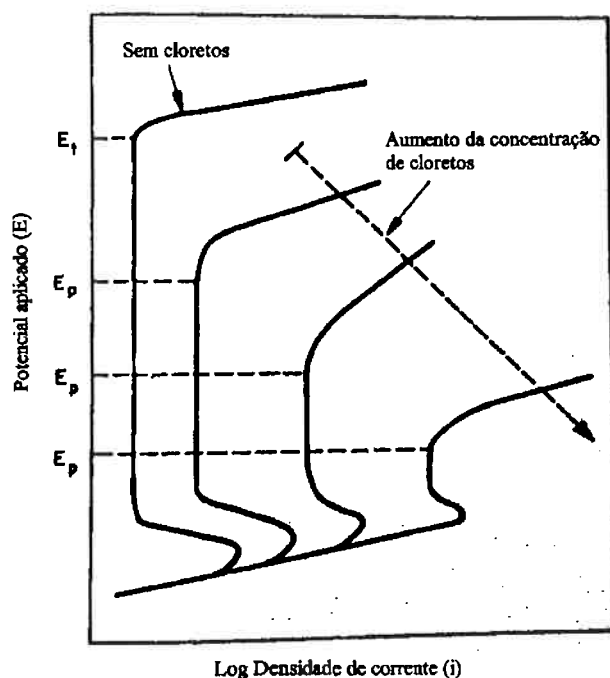


Figura 13 - Curvas de polarização típicas de aços inoxidáveis em solução de ácido sulfúrico com crescentes teores de cloreto (Adaptado de SEDRIKS, 1996).

Partindo dos parâmetros pH, concentração do eletrólito e potencial do sistema de um metal, podemos utilizar o diagrama de potencial de equilíbrio de pH (diagrama de Pourbaix) para saber a região de estabilidade da película passiva. As linhas representam as fronteiras entre as áreas de estabilidade das várias espécies iônicas de um determinado elemento. A partir deste diagrama podemos determinar o comportamento do sistema em determinadas aplicações envolvendo os parâmetros citados. As Figuras 14-a e 14-b representam graficamente as possíveis fases de equilíbrio estável de um sistema eletroquímico do elemento cromo, onde E_h representa o potencial aplicado referente ao eletrodo padrão de hidrogênio (POURBAIX, 1973 e WOLYNEC, 2003).

A corrosão em aços inoxidáveis é estudada perante polarizações anódicas em eletrólitos de interesse, de modo a quantificar a resistência do material à dissolução, através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica que registram o logaritmo da densidade de corrente em função do potencial do sistema.

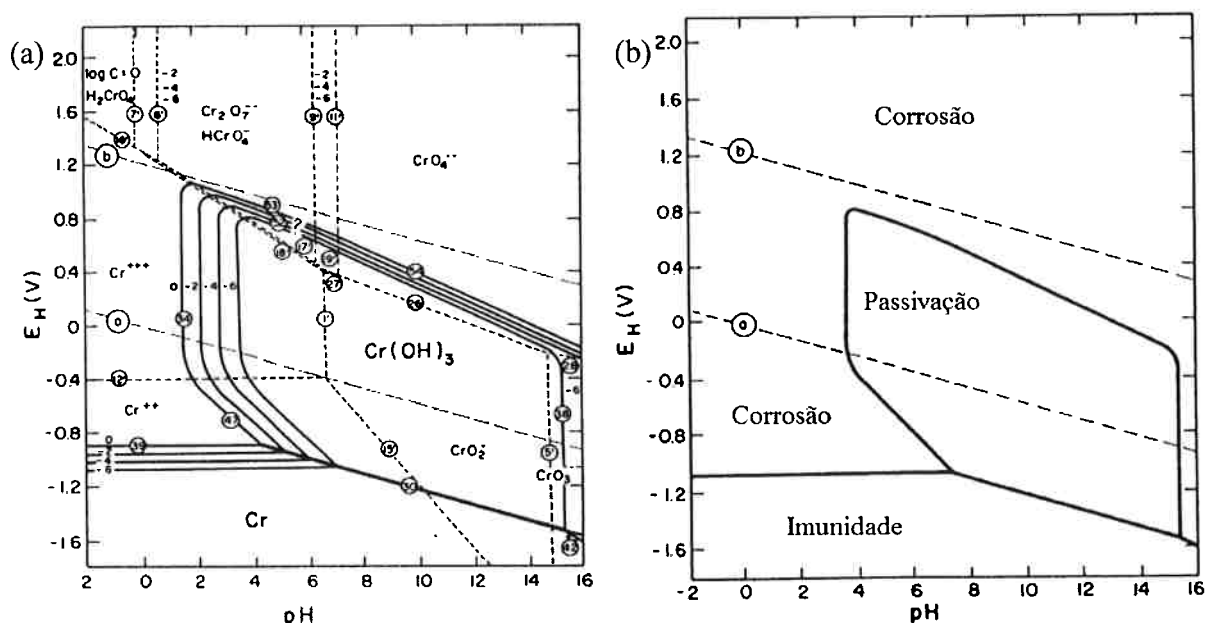


Figura 14 - Potencial de equilíbrio de pH (Diagrama de Pourbaix). (a) Diagrama para o sistema cromo-água a 25°C (Adaptado de POURBAIX, 1973 p.151). b) Condições teóricas de corrosão, região de imunidade, passivação e corrosão do cromo (Adaptado de POURBAIX, 1973 p.151).

3.4.2 Corrosão por pite

O tipo de corrosão que geralmente mais ocorre nos aços inoxidáveis supermartensíticos é do tipo corrosão localizada, tais como corrosão por pite, corrosão por fresta e corrosão intergranular, sendo a primeira estudada neste projeto por meio de ensaios eletroquímicos. Esta corrosão é altamente localizada e caracterizada por formar pequenas cavidades na camada passiva (superfície do metal), denominadas de pite. O grande destaque deste processo é que ocorre em metais passivos (aços inoxidáveis) na presença de meios agressivos, contendo ânions halogênicos, tais como íons cloreto (Cl^-) e brometo (Br^-). (SHREIR, 1976).

O pite é consequência da dissolução do metal em íons metálicos em regiões preferenciais, justamente em áreas vulneráveis da superfície onde a película passiva foi rompida quando exposta a meios (geralmente contendo cloreto), formando assim uma cavidade. A liberação de íons positivos atrai ainda mais íons cloreto para a cavidade com intuito de neutralizar a carga do sistema. Os íons cloreto na presença dos cátions metálicos formam ligações de sais, que hidrolisam a água, produzindo H^+ e Cl^- , o que acidifica o meio e impede a formação de nova película, o que caracteriza este tipo de corrosão como

autocatalítica, tornando um sério risco ao material, como mostra a Figura 15 (FRANKEL, 2003).

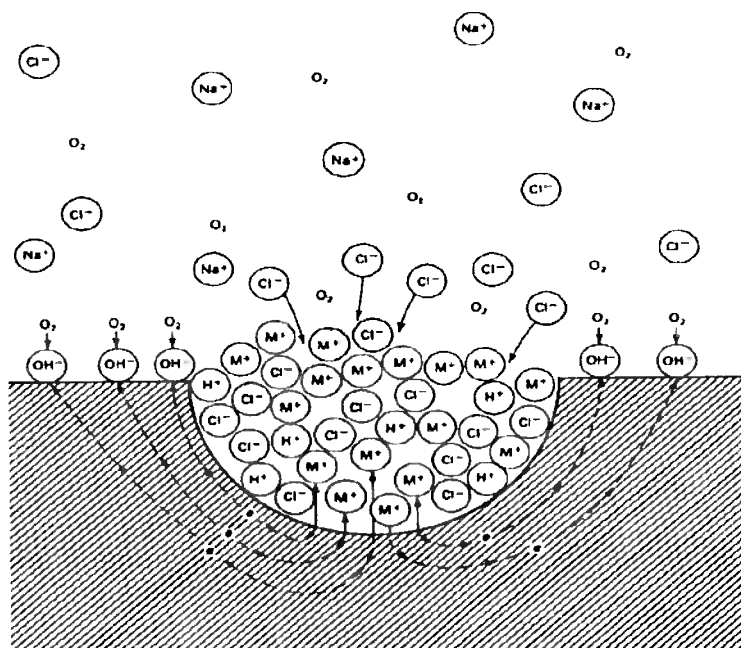


Figura 15 - Processo autocatalítico de corrosão por pite. Metal "M" sendo dissolvido pelo pite num ambiente contendo NaCl. O oxigênio do meio se adere à película, enquanto o cloro ao pite. As setas tracejadas indicam o transporte de elétrons (Fonte: FRANKEL, 2003 p.47).

A técnica eletroquímica potenciodinâmica cíclica (Figura 16) é um ensaio de corrosão (destrutivo) estudado neste projeto que visa determinar os potenciais aplicados ao material para saber determinadas propriedades naquele eletrólito. Dentre eles, merece destaque o potencial de pite (E_p), que revela a resistência à corrosão por pite num determinado meio sob determinadas condições ambientais. A Figura 16 representa a técnica por meio da curva de polarização na direção anódica até atingir o potencial de pite (E_p), o qual é normalmente considerado como sendo a interseção das retas definidas pela alteração da inclinação da curva. O potenciostato é programado para que quando a densidade de corrente atinja um determinado valor ($\sim 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$), o varrimento do potencial seja revertido, assim, a densidade de corrente volta a diminuir e o varrimento na direção catódica permanece até que a curva descendente cruza com a curva ascendente obtida inicialmente pelo varrimento anódico, determinando o potencial de repassivação (E_{ppa}), o qual indica o valor de potencial abaixo do qual o material é imune à corrosão por pite.

No presente trabalho, o ensaio utilizado foi o de polarização potenciodinâmica, onde a polarização se encerra quando a densidade de corrente atinge $10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$. Para analisa-lo é

necessário entender o processo de corrosão por pite nas seguintes etapas discutidas a seguir: passivação, nucleação e crescimento do pite.

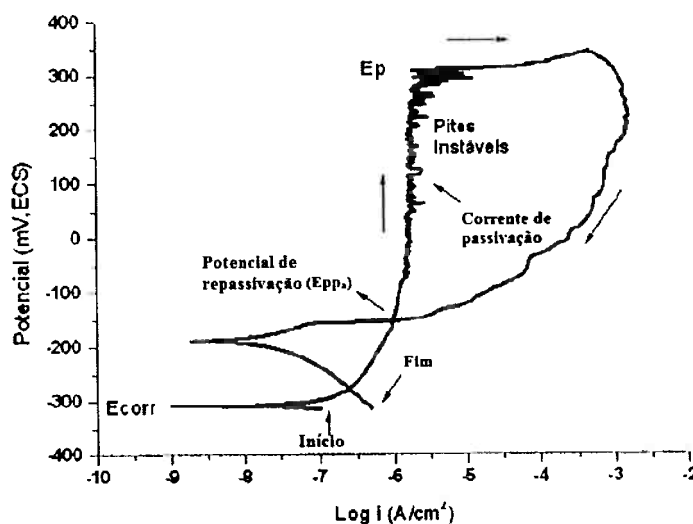


Figura 16 - Esquema da curva de polarização potenciodinâmica cíclica, realizada sobre aço UNS S30403 em solução 0,6 M NaCl (Fonte: CALDERÓN-HERNANDÉZ, 2012).

3.4.3 Passivação

Como já mencionado o cromo é o elemento principal que reage com o oxigênio do meio, formando uma película de óxido na superfície, denominado de película passiva. Esta camada passiva protege o metal reduzindo a transferência de cátions do metal para o meio ambiente, evitando a sua perda de massa. No entanto, mesmo que este filme seja rompido, ele pode se regenerar (repassivação) em atmosferas oxidantes, mantendo assim a propriedade protetora do material. A qualidade, resistência e espessura desta película, bem como sua resistência à corrosão, estão diretamente ligadas à composição química, tratamento térmico, condições oxidantes superficiais e processos de fabricação do aço. O rompimento desta camada se deve à adsorção de íons cloreto em regiões com pontos heterogêneos da superfície, denominados de sítios preferencias de nucleação que será detalhado no item seguinte (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986; SATO, 1982; SEDRIKS, 1996).

3.4.4 Nucleação

A nucleação do pite ocorre quando o potencial de pite (E_p) é atingido graças às imperfeições da película passiva (heterogeneidade) que agravam sua coerência, deixando o

aço inoxidável mais susceptível à corrosão. A nucleação e o crescimento contínuo de pelo menos um pite inicia quando E_p é atingido e os íons Cl^- presentes em solução reagem com o metal da superfície, formando cloretos metálicos que são solúveis, causando sua dissolução de, dando o início do crescimento do pite continuamente (processo autocatalítico) (SEDRIKS, 1986; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986).

O potencial de pite pode ser influenciado pelos mesmos parâmetros que afetam a estabilidade da película passiva comentados anteriormente, como também das imperfeições que esse filme pode apresentar, sendo elas de origem química, por exemplo - composição química heterogênea ao longo da superfície - ou física, como a presença de defeitos estruturais que ocasionam enfraquecimento ou descontinuidade da película passiva. Os principais sítios de nucleação são (SEDRIKS, 1996; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986; KNUTSEN e BALL, 1991):

- Contornos de grão são em geral locais onde se concentram compostos segregados ou impurezas.
- Contornos entre a matriz metálica e inclusões não metálicas, especialmente inclusões de sulfeto de manganês (MnS) (solúveis em alguns eletrólitos).
- Regiões nos contornos de precipitados de segunda fase, que empobrecem a matriz em molibdênio e cromo (comum na sensitização).
- Defeitos mecânicos superficiais tais como riscos e trincas.
- Defeitos superficiais ocasionados pela livre movimentação de discordâncias.

3.4.5 Crescimento do pite

A corrosão por pite é um processo autocatalítico, já que em seu interior são criadas condições que estimulam a atividade contínua para o crescimento do mesmo. A Figura 15 mostra a natureza autocatalítica de um pite crescendo na presença de cloreto de sódio. No interior do pite, o metal é dissolvido criando cátions metálicos (M^+), os quais liberam elétrons, na presença de um eletrólito, a partir da reação: $M \rightarrow M^+ + ne^-$. Estes elétrons são consumidos na reação de redução pelo oxigênio na superfície adjacente ao pite, segundo a reação: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. A rápida dissolução de cátions produz um excesso de carga positiva (M^+) dentro do pite atraindo íons cloreto para manter a neutralidade elétrica, gerando alta concentração de MCl , que em presença de H_2O , produz a hidrólise ($M^+Cl^- + H_2O \rightarrow M^+OH^- + H^+Cl^-$) gerando uma alta quantidade de íons H^+ . Com isso, ocorre a diminuição do pH na

cavidade do pite o que realimenta e da continuidade ao processo, denominado de autocatalítico (FONTANA, 1987; SEDRIKS, 1996).

O crescimento do pite de um aço 18%Cr-12%Ni-2%Mo-Ti foi estudado por Szklarska-Smialowska (1986) que determinou a influência da concentração molar de cloreto produzido no interior do pite, revelando a relação entre a concentração de cloreto e do pH (concentração de íons H^+) a partir do crescimento de seu diâmetro, conforme a Figura 17. O pite também atua como uma pequena área anódica ligada à grande superfície adjacente da camada passiva do metal situada fora dele (área catódica), que causa um efeito galvânico, devido a este desequilíbrio eletroquímico oriundo da diferença de potencial, acelerando o crescimento do pite (CALDERÓN-HERNÁNDEZ, 2012a).

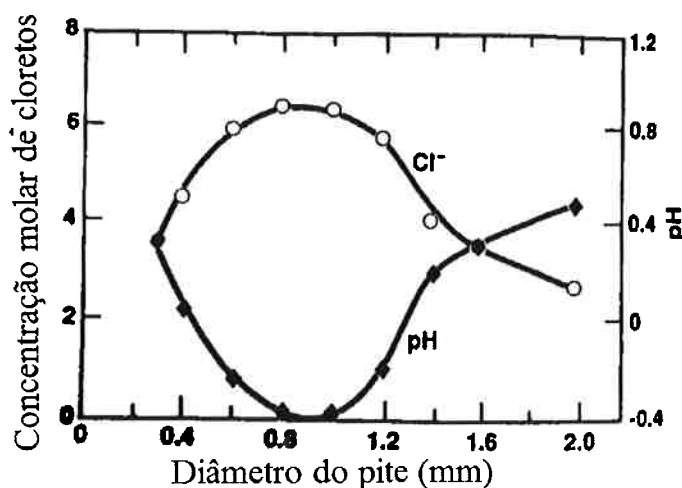


Figura 17 - Relação entre concentração de cloreto e pH com o rápido crescimento pelo diâmetro de pite de um aço 18%Cr-12%Ni-2%Mo-Ti (Adaptado de SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986).

3.5 SENSITIZAÇÃO

A corrosão intergranular é geralmente causada pela redução de cromo da matriz com sua precipitação em torno de limites de grão, na forma de carbonetos de cromo. A formação de carbonetos de cromo em fronteiras de grão é causada por tratamentos térmicos em intervalos de temperatura específicos e/ou por exposição a elevadas temperaturas de trabalho ou ainda devido a processos de soldagem (CALDERÓN-HERNÁNDEZ et al., 2012b). A sensitização leva à corrosão do tipo localizada de aços inoxidáveis e sua ocorrência está intimamente ligada com a existência de regiões deficientes em cromo, podendo, geralmente,

que aços nessa condição sofram tanto a corrosão localizada, intergranular ou intragranular, como a corrosão por pite (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986).

O termo sensitização, empregado para designar a região empobrecida em cromo, está associado à corrosão intergranular, pois é nos contornos de grão que normalmente ocorre a precipitação dessas fases. Os contornos são locais preferenciais de precipitação por serem regiões de descontinuidades no reticulado com maior coeficiente de difusão em comparação ao interior do grão. São neles para os quais segregam parte dos solutos de toda a liga, permitindo também a precipitação de segunda fase (OLIVEIRA, 2015).

Segundo os autores Alonso-Falleiros, Magri e Falleiros (1999) a sensitização nos aços inoxidáveis martensíticos pode ocorrer intergranularmente, precipitando carbonetos de cromo nos contornos de grão da fase austenítica original, como também intragranularmente. A propriedade mecânica de tenacidade, obtida após o tratamento de revenimento, depende da quantidade de carbonetos de cromo dispersos pela matriz martensítica. Assim, isso explica o porquê da propriedade mecânica dos aços inoxidáveis martensíticos ser obtida durante a temperatura de revenimento, onde há estas precipitações. Os autores também revelaram a dependência entre a temperatura de revenimento com o grau de sensitização.

O Grau de Sensitização (GS) – parâmetro obtido proporcional à quantidade de área da superfície da amostra que está pobre em cromo - pode ser obtido pela técnica Eletroquímica de Reativação Potenciodinâmica (EPR), por exemplo, pelo método do duplo *loop* (DL-EPR) em meios ácidos contendo H_2SO_4 . No método DL-EPR, ilustrado na Figura 18, o GS é o obtido pelo quociente dos dois máximos de corrente (i_r/i_a), sendo que i_r é a densidade de corrente reversa ou de reativação e i_a é a densidade de corrente anódica ou de ativação. (SEDRIKS, 1996). O GS (%) é calculado a partir da equação 11:

$$GS\% = 100 \cdot (i_r/i_a) \quad (11)$$

Camillo et al. (2010) concluíram para um aço inoxidável supermartensítico semelhante ao do projeto (0,01C - 12,01Cr - 2,42Mo - 0,1Ti), que o revenimento altera a resistência à corrosão do material devido à precipitação de carbonetos de cromo. Eles obtiveram GS para a amostra temperada e revenida a 550°C de aproximadamente 60%, enquanto para a amostra sem revenimento (somente temperada), aproximadamente 15%.

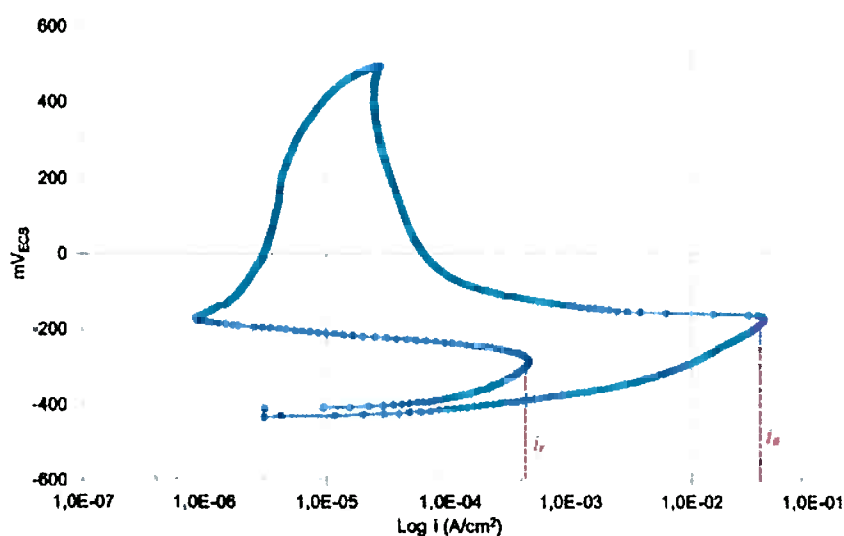


Figura 18 - Curva resultante do ensaio de reativação potenciodinâmica em ciclo duplo (DL-EPR) usando o eletrólito 1M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{M KSCN}$ para o aço SM2MoNb, revenido por 1 hora a 600 °C. Fonte: OLIVEIRA, 2015.

3.6 CORROSÃO EM MEIO ALCALINO E EFEITO DO PH

Existem alguns íons que reduzem a tendência de corrosão por pite em aços inoxidáveis em soluções cloretadas. São chamados de íons inibidores de pite, sendo o íon hidroxila (OH^-) um deles. Rui et al. (2012) e Long (2013) revelaram, empiricamente, para seus respectivos aços inoxidáveis que o potencial de corrosão por pite se eleva com o aumento do pH. Entretanto, enquanto o potencial de pite tem menores aumentos para intervalos ácidos de pH, em meios alcalinos (pH básico) exibem grande aumento e as curvas de polarização são altamente deslocadas para determinados intervalos de pH. Este efeito se deve a mecanismos de inibição envolvendo adsorção competitiva ou a formação de películas passivas mais protetoras devido aos íons hidroxila (SEDRIKS, 1996; TZANEVA, 2013).

Leckie e Uhlig (1966) através de ensaios determinaram a concentração mínima de alguns íons inibidores de corrosão por pite em aços inoxidáveis 18Cr-8Ni em soluções com diferentes concentrações de Cl^- . A Equação 12, obtida por eles, mostra a relação entre a concentração do íon cloreto com o íon hidroxila. Através desta equação é possível confirmar que quanto maior a concentração de OH^- (maior pH), maior a concentração crítica de Cl^- para que ocorra a nucleação de um pite, ou seja, o meio alcalino pode servir como proteção contra a corrosão por pite, porém até determinadas concentrações de OH^- , tal como mostra a Figura 19-a (atividade de Cl^- e OH^-). Além dos íons, estabeleceram uma correlação entre o pH e o potencial de pite para este aço, conforme a Figura 19-b. Nota-se também que a partir de pH 10 o potencial de pite começa a ser reduzido gradativamente, não sendo mais benéfico contra a

corrosão e sim um promovedor de seu processo de formação, o que denomina este fenômeno de corrosão alcalina.

$$\log[\text{Cl}^-] = 1,62\log[\text{OH}^-] + 1,84 \quad (12)$$

O uso de meio alcalino é comprovado no ramo industrial, principalmente em tubulações de aço inoxidável em diversas aplicações, inclusive utilizada atualmente em tubulações internas de caldeiras, que usam água desmineralizada sem gás oxigênio e com pH em torno de 8,5 e 9, como forma de evitar a corrosão precoce e proteger sua camada passiva, o que atenuando a corrosão e aumenta a vida útil do equipamento (ASME, 1979).

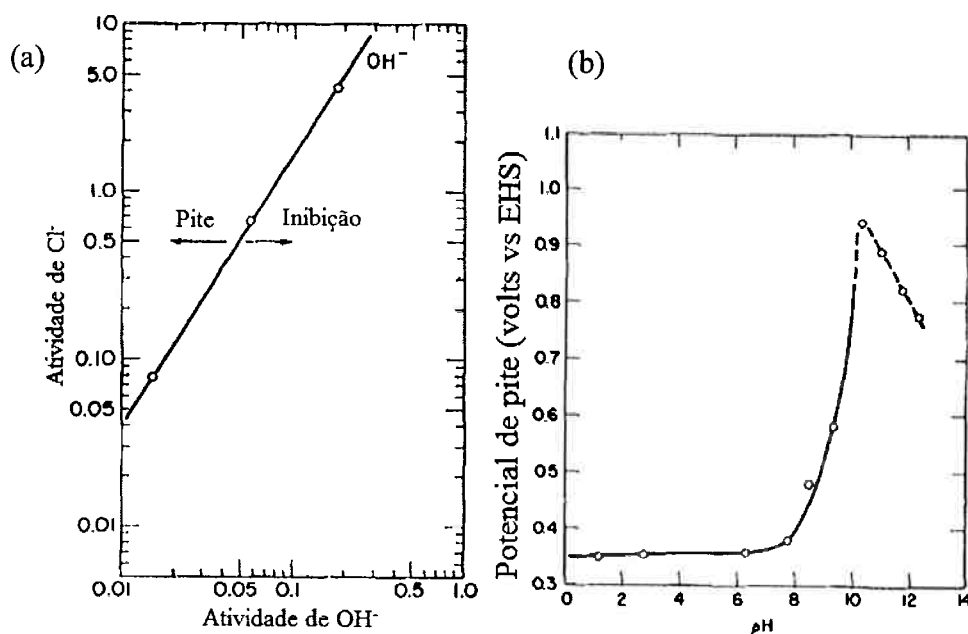


Figura 19 – Comportamento da liga do aço 18Cr-8Ni em diferentes ambientes. a) Relação entre atividade de OH^- para inibir e nuclear pites em função da atividade de Cl^- , a 25°C. b) Efeito do pH no potencial de pite em solução de 0,1 M NaCl, 25°C para eletrodo padrão de hidrogênio (Modificado de Leckie e Uhlig (1966), p.1264-1265).

A temperatura é outro parâmetro determinante na resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis. Sua função com base nos valores de concentração de cloreto está na Figura 20-a, a qual revela a diminuição do potencial de pite com aumento da temperatura de um aço 304. A Figura 20-b também revela o efeito da temperatura para aços inoxidáveis, sendo o 316 que se melhor comporta entre temperaturas de 70 a 100°C, não variando seu E_p .

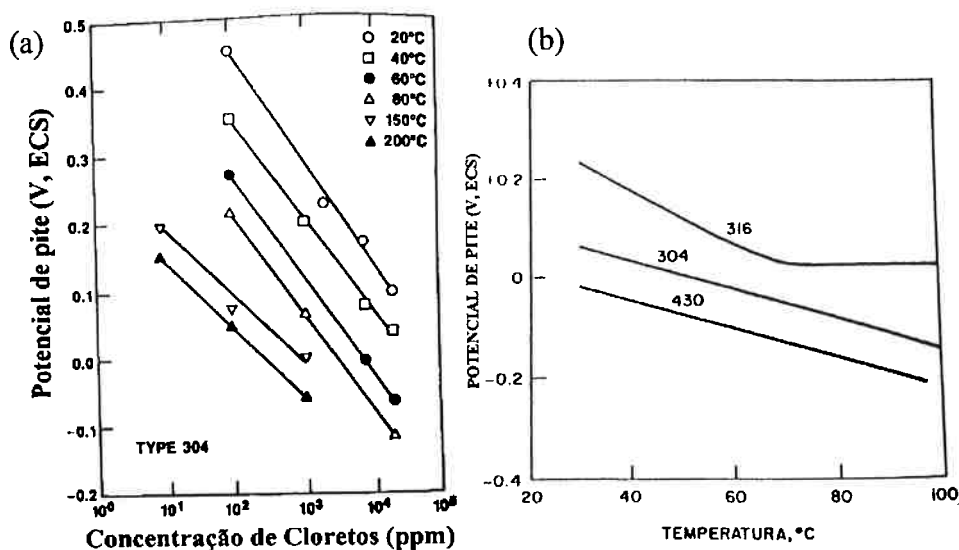


Figura 20 – Efeito da temperatura no potencial de pite. Adaptado de SEDRIKS, 1996. (a) Efeito da concentração de cloreto no potencial de pite. (b) Efeito da temperatura no potencial de pite.

3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD

A difração consiste em incidir um feixe monocromático de raios X num ângulo θ , com comprimento de onda (λ), num conjunto de planos cristalinos com certa espessura (d), difratando tal feixe desde que a distância extra percorrida por cada feixe seja um múltiplo inteiro de λ , conforme a lei de Bragg (Equação 13). A geometria do reticulado define as direções nas quais acontece a difração. Os espaçamentos do plano ($h\ k\ l$) se relacionam com os parâmetros de rede e ângulo do reticulado da amostra estudada, desde que sejam cúbicos, conforme a equação 14 onde “ a ” é o parâmetro de rede (PADILHA E FILHO, 2004; CULLITY, 1948).

$$n\lambda_{hkl} = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (13)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (14)$$

De acordo com a lei de Bragg, um pico bem determinado com pequeno ângulo 2θ de um difratograma representa um cristal sem deformações, enquanto um pico mais alargado (maior ângulo 2θ) representa deformações no reticulado.

Por meio do conceito de que a intensidade relativa de diferentes conjuntos de picos que representam as fases do aço é relacionada às suas proporções numa amostra, foram

desenvolvidos diferentes métodos quantitativos matemáticos para estimar, com o menor erro possível, a quantidade fases na difração de raios X, tal como o método de Rietveld. Este método utiliza comparações com amostras de referência de determinadas proporções conhecidas de fases, que devem ser preparadas caso a caso.

Alguns parâmetros podem interferir no resultado obtido, tais como a orientação preferencial, micro absorção e granulação da uma amostra. Estes podem gerar dificuldades para se obter resultados quantitativos dentro de intervalos de precisão e exatidão aceitáveis. Devido a isso, com o aprimoramento da tecnologia computacional, foi desenvolvida uma metodologia que permite o refinamento de estruturas cristalinas, possibilitando a quantificação de suas fases por difração de raios X a partir do método matemático de Rietveld. O refinamento permite que os vários interferentes no padrão difratométrico sejam considerados, compensados, corrigidos ou então minimizados. O termo refinamento refere-se ao processo de ajuste dos parâmetros utilizados na geração do padrão teórico obtido para que seja o mais próximo do experimental (RIETVELD, 1969; ANTONIASSI, 2010). Assim, o método de Rietveld objetiva a minimização da diferença entre um difratograma calculado e um experimental através do método de mínimos quadrados consistindo de integrações matemáticas sucessivas da curva de difração obtida até que a curva teórica seja próxima à curva obtida, permitindo assim a obtenção de resultados quantitativos das fases, cuja qualidade do refinamento é verificada através de indicadores estatísticos numéricos que são utilizados durante o processo iterativo e no término para verificar se o refinamento está se procedendo satisfatoriamente (GOBBO, 2003).

O método de refinamento matemático de Rietveld foi utilizado neste projeto com objetivo de quantificar a presença da fase caracterizada nos picos dos difratogramas, caracterizados conforme o banco de dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado o aço inoxidável supermartensítico, denominado SM 1MoNb, cuja composição química está apresentada na tabela 8. Os teores percentuais em massa (%) de cada elemento tabelado evidencia os teores de Mo, Nb e Ti para a classificação de um aço supermartensítico e também para a denominação utilizada por Ma et al., (2012) de aço “SM1MoNb”.

Tabela 9 - Composição química do aço inoxidável supermartensítico 1MoNb. Porcentagem em massa.

Aço	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb	V	Ti
1MoNb	0,008	0,39	0,63	0,010	0,007	13,35	5,10	1,08	0,010	0,11	-	0,0080

As amostras foram doadas pelas universidades McMaster University e North Eastern University e foram fabricadas no formato de lingotes em um forno de indução a vácuo sendo em seguida laminadas a quente a 1100 °C, produzindo chapas com espessura resultante de 12 mm (MA et al., 2012).

4.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Tais chapas como recebidas foram estudadas e analisadas previamente por Calderón-Hernández e Passanante, 2013. As análises metalográficas não revelaram a presença de fases indesejadas dispersas sobre a matriz martensítica do aço SM1MoNb, tal como a fase ferrita delta (δ). Como já citado, esta fase é considerada uma fase indesejável, de modo geral, pois em grandes quantidades influencia diretamente nas propriedades mecânicas (HENKE, PAREDES e CAPRA, 2013).

Os autores, Rho et al., (2000), identificaram que a presença da ferrita delta influi na diminuição da resistência à fadiga. A tenacidade e a resistência à corrosão também são reduzidas (QI, WANG e SUN, 2007; CALDERÓN-HERNÁNDEZ e PASSANANTE, 2013). Todavia, em pequenas quantidades, segundo Sánchez-Cabrera et al. (2007) é responsável pela redução de propagação de trincas em juntas soldadas. Como o objetivo deste trabalho foi investigar a matriz totalmente martensítica isenta de fases metálicas indesejáveis e oriundas de processos de laminação a quente, realizaram-se tratamentos térmicos a fim de sanar tais características indesejadas. Os tratamentos foram realizados em forno tubular com atmosfera

de argônio (Figura 21), pertencente ao hall tecnológico “Prof. Dr. Carlos Dias Brosch” do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

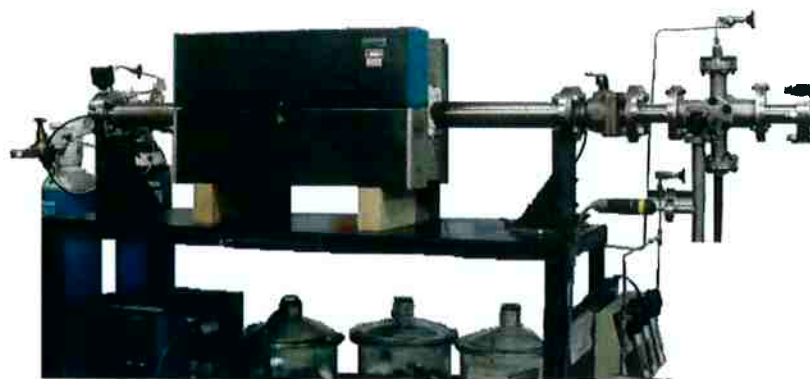


Figura 21 - Forno tubular com atmosfera de argônio utilizado nos tratamentos térmicos. Fonte: CALDERÓN-HERNANDÉZ, 2012a.

Como o aço SM1MoNb é isento de ferrita delta, não requer o tratamento térmico de recozimento a fim de eliminá-la. Após a confecção e avaliações prévias das chapas, as mesmas sofreram têmpera com temperatura a 1050°C seguida de resfriamento em óleo, a fim de transformar os grãos austeníticos em matriz totalmente martensítica.

As chapas de aço SM1MoNb, para aperfeiçoarem suas propriedades mecânicas, foram submetidas ao revenimento pós-têmpera. Ma et al (2012) realizaram em seu trabalho tratamentos de revenimento durante duas horas com resfriamento em óleo nas seguintes temperaturas: 550, 575, 600, 625, 650 e 700°C. O revenimento realizado no projeto seguiu exatamente o mesmo procedimento dos autores e as propriedades mecânicas e eletroquímicas analisadas por eles estão apresentadas na Figura 22. O aço do presente projeto está representado na Figura 22 como 13Cr-5Ni-1Mo-0,1Nb. Além deste aço, Ma et al. (2012) também estudaram outros aços supermartensíticos com diferentes teores de Mo, Nb, V e N e C, denominados de SM1Mo, SM2Mo e SM2MoNb.

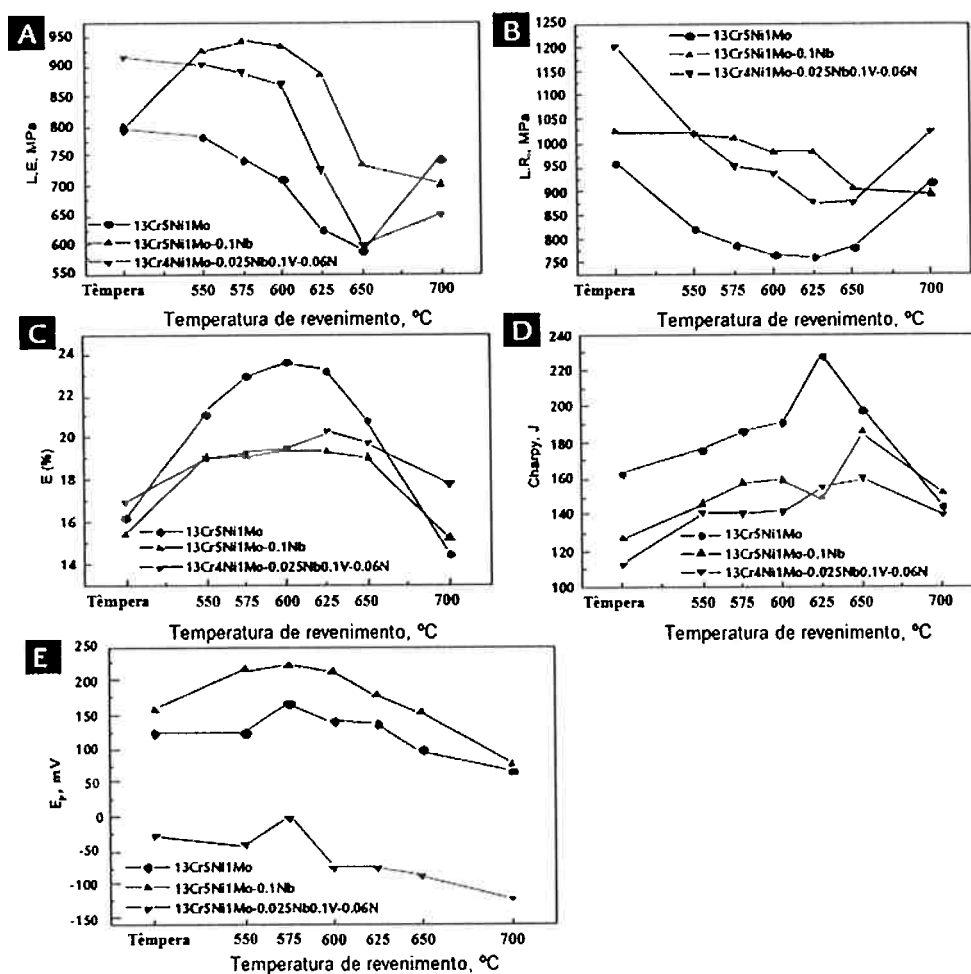


Figura 22 - Propriedades mecânicas de aços supermartensíticos 13%Cr em função da temperatura de revenimento. a) Limite de escoamento (LE) em MPa. b) Limite de resistência a tração (LR) em MPa. c) Alongamento (E,%) d) Energia de impacto - ensaio Charpy a temperatura ambiente em J. e) Potencial de pite (E_p) em mV. Adaptado de MA et al., 2012.

A partir da figura 22, percebe-se que as melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão por pite são obtidas entre 575 a 625°C. Já o Limite de Resistência (L.R.) manteve-se praticamente constante, reduzindo-se no final entre as temperaturas de 650 e 700°C. O aço 13Cr-5Ni-1Mo-0,1Nb apresentado é o mesmo aço SM1MoNb aqui estudado.

4.2 PREPARAÇÃO DE CORPOS DE PROVA

Após as etapas de tratamentos térmicos preliminares, as amostras foram cortadas em pequenos paralelepípedos de tal maneira que a face a ser analisada estivesse perpendicular ao sentido de laminação e com uma área final de aproximadamente 100 mm², tal como a Figura 23. O lixamento da superfície até a lixa #600 objetivou retirar em torno de 2 mm de espessura com a finalidade de evitar efeitos indesejáveis de superfície pós-tratamento térmico. Depois

de embutidas, em resina sintética de cura a quente, foram lixadas novamente até a lixa #1200 e polidas até o pano de 1 μm com pasta de diamante. Para cada temperatura de revenimento, foram preparados dois corpos de provas, servindo como uma medida de precaução em caso de alguma avaria.



Figura 23 - Corpos de prova sem embutimento lixados até a lixa #600.

4.3 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

O estudo da resistência à corrosão por pite foi realizado através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica, que fornecem o valor do potencial de pite (E_p). Esse potencial corresponde ao aumento brusco da densidade de corrente, a partir do trecho passivo, quando é realizada a polarização anódica com certa velocidade de varredura.

O equipamento usado para realização dos ensaios foi um potenciostato/galvanostato modelo 273A, com célula de corrosão modelo K0047, eletrodo de calomelano saturado (ECS) e um fio de platina como contra eletrodo. Todo o aparato experimental foi manufaturado pela empresa PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR). Para a aquisição dos dados durante ensaio foi utilizado o programa PowerSuite, versão 2.58, 2003, também da PAR. O arranjo experimental é apresentado na Figura 24-a e a célula de corrosão utilizada pode ser vista na Figura 24-b.

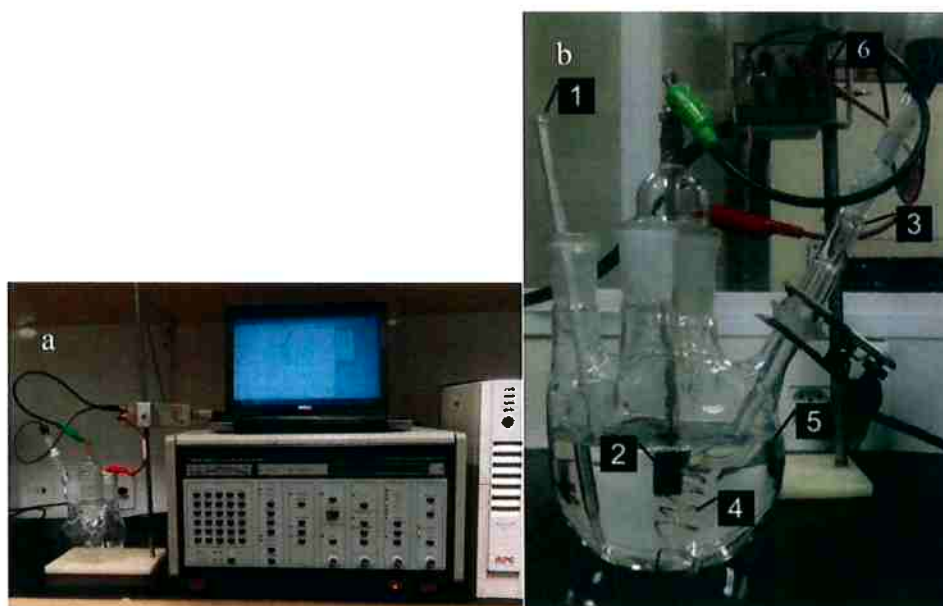


Figura 24 - Esquema dos equipamentos utilizados na obtenção da curva de polarização potenciodinâmica. a) Computador acoplado ao potenciostato e célula eletroquímica. b) Célula eletroquímica durante o ensaio: 1-Termômetro, 2- Amostra embutida em resina, 3-Eletrodo de Calomelano Saturado, 4 – Contra-eletrodo de platina 5-Nível da solução eletrolítica, 6- *Dummy Cell* (interface célula eletroquímica e *software*).

Após os ensaios eletroquímicos de corrosão, as amostras foram limpas com água destilada e álcool, em seguida secas e observadas em microscópio óptico, a fim de verificar a morfologia de corrosão por pite.

4.4 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Para o preparo do eletrólito foram separadas duas soluções com 3,5% em peso de NaCl (0,6M) e água destilada. Para a obtenção dos valores de pH utilizou-se phmetro para monitorar e agitador para estabilizar a solução. A primeira solução foi inalterada e manteve o pH estabilizado em torno de 6,2. À segunda solução foram acrescentadas algumas gotas de solução concentrada a 0,3M NaOH, alterando o pH para em torno de 10. A solução final é a segunda solução acrescentada à primeira por meio de béquer e conta-gotas com o propósito do pH se estabilizar em torno de 8,2. Este valor perdurou-se por cerca de 1 hora, reduzindo-se gradativamente ao passar do tempo. Tal fato se deve ao efeito do íon comum entre íons Na^+ provenientes da adição de NaCl e NaOH à solução. O aumento de íons reverte a dissociação dos íons Na^+ e OH^- em solução, ocorrendo o precipitado coloidal de NaOH, causando a redução de pH. O valor de pH 8,2 obtido ($\pm 0,2$) objetivou aproximar da água salgada marinha.

4.5 ENSAIOS DE CORROSÃO POR PITE

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em eletrólito do item anterior. As curvas foram levantadas com velocidade de varredura de 1mV.s^{-1} , imposta a partir do potencial de circuito aberto, sem uso de sobretensão catódica, até que fosse atingida a densidade de corrente em torno de 10^{-3} A.cm^{-2} .

O potencial de pite (E_p) foi medido como sendo o potencial em que ocorre a mudança de inclinação na curva de potencial de eletrodo. E_p é o potencial originário do início da nucleação e crescimento contínuo de pelo menos um pite e, portanto, um parâmetro utilizado para determinar a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis.

4.6 TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Para a caracterização microestrutural foram utilizadas diversas técnicas de análise. Cada método tem seu foco específico na análise qualitativa. A seguir estão detalhados os equipamentos utilizados.

4.6.1 Microscopia óptica

O microscópio utilizado neste trabalho para os resultados de corrosão por pite é da marca Olympus, modelo BX 60M, com uma câmera digital acoplada, da marca Micrometrics, com 3 mega pixels de resolução e sinal de saída ligado em um computador controlado pelo programa Micrometrics SE Premium. O equipamento está instalado no Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT-USP). Também foi utilizado outro microscópio para o exame microestrutural das amostras atacadas e sem ataque. O equipamento é da marca Leitz, modelo Metalloplan e encontra-se no Laboratório de Metalografia do LADICON - Laboratório de Desenvolvimento, Instrumentação e Combustível Nuclear do CTMSP - Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo.

4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado neste trabalho é da marca Philips, modelo XL 30, controlado pelo programa computacional Microscope Control Mctrl. O acessório de análise de dispersão de energia acoplado ao MEV é da marca EDAX, modelo NEW XL 30 132-10, controlado pelo programa computacional EDAX Genesis 4000. O equipamento pertence ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O equipamento utilizado neste trabalho foi o difratômetro de raios X da marca Rigaku, com radiação $\text{CuK}\alpha$, instalado no Centro de Ciências e Tecnologia em Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CCTM – IPEN).

A partir da curva experimental os desvios e ruídos foram obtidos com o auxílio de um software (GSAS) e expressos numa linha fina onde o erro experimental é calculado pelo método estatístico do χ^2 (Chi^2). Quanto mais próximo de zero este erro, melhor é a precisão dos cálculos de refinamento matemático de Rietveld.

5 RESULTADOS

Os resultados deste estudo estão apresentados nos itens subsequentes. Dentre os quais, incluem-se exames de microscopia óptica (MO) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV), este dividido em imagens de detectores de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. Também por meio do MEV, foi utilizada a energia dispersiva de raios X para identificar e quantificar os elementos presentes em certas regiões. Na sequência incluem-se resultados de ensaios eletroquímicos de polarização e resultados de difração de raios X.

5.1 MICROESTRUTURA

Os exames metalográficos foram realizados por duas técnicas diferentes: microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

5.1.1 Microscopia óptica

Primeiramente, realizou-se lixamento e polimento até a pasta de diamante de 1 μm a fim de avaliar a distribuição de inclusões no aço SM1MoNb, como mostram as figuras 25, 26 e 27. O campo escuro ajuda a quantificar a presença das inclusões.

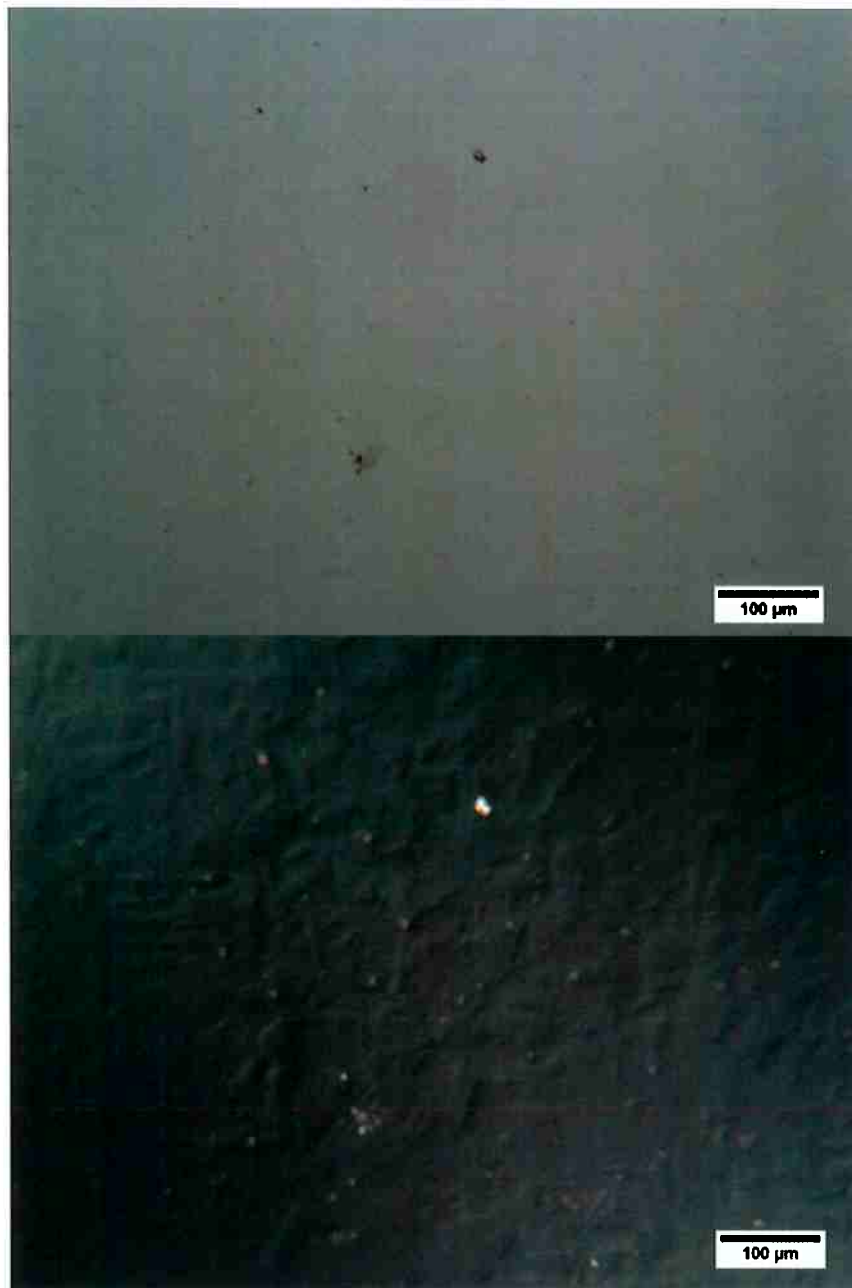


Figura 25 - Imagens de ocular de 200x de aumento para campo claro e escuro, sem ataque. Temperatura de revenimento de 550°C.



Figura 26 - Imagens de ocular de 200x de aumento para campo claro e escuro, sem ataque. Temperatura de revenimento de 650°C.



Figura 27 - Imagens de ocular de 200x de aumento para campo claro e escuro, sem ataque. Temperatura de revenimento de 700°C.

Para a caracterização microestrutural através de MO, realizou-se ataque químico com reagente V₂A (100 ml ácido clorídrico concentrado, 100 ml água destilada, 10 ml ácido nítrico concentrado e 0,3 ml de inibidor) que foi utilizado para revelar estrutura martensítica nas temperaturas de revenido de 550, 650 e 700°C, conforme as Figuras 28, 29 e 30. Tal reagente é utilizado para revelar estruturas de aços inoxidáveis.



Figura 28 - Revenimento de 550°C. a) Aumento de 50x. b) Aumento de 100x. c) Aumento de 200x. d) Aumento de 500x.

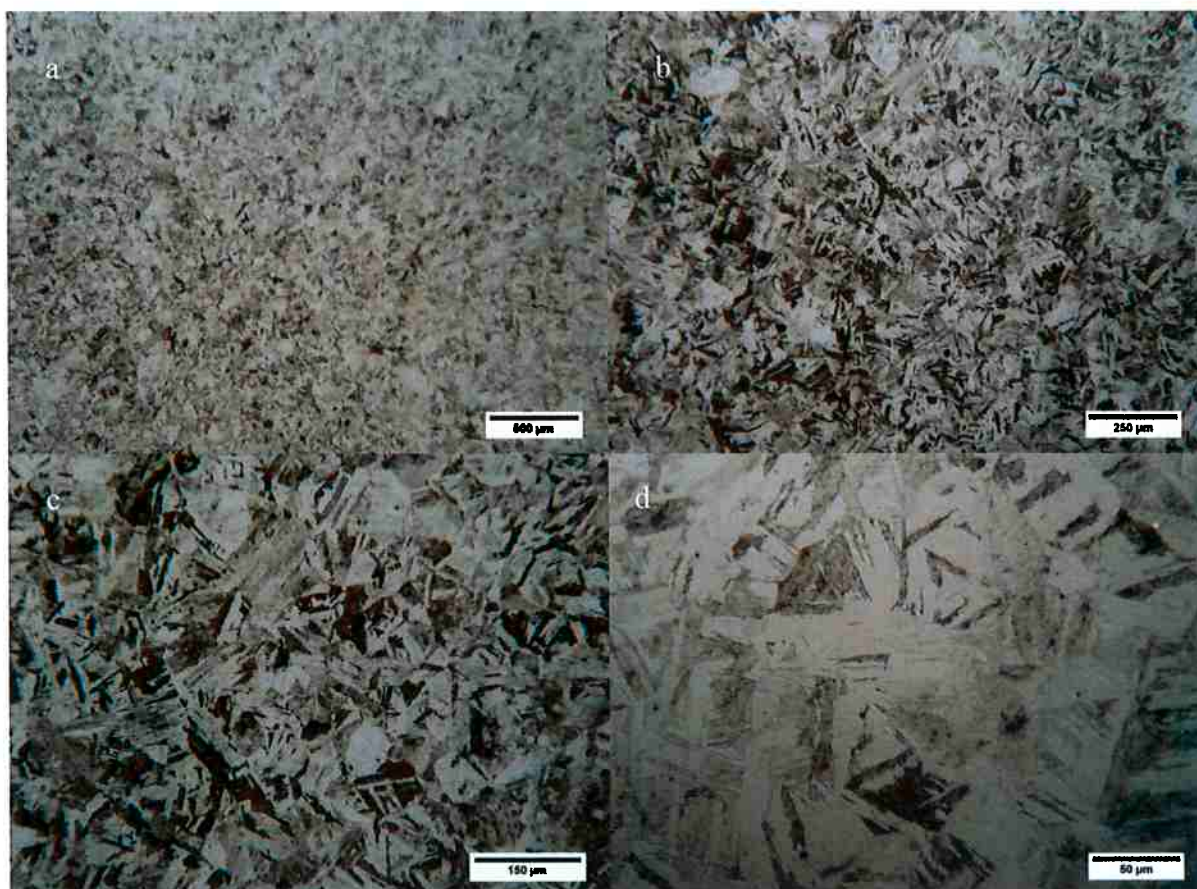


Figura 29 - Revenimento de 650°C. a) Aumento de 50x. b) Aumento de 100x. c) Aumento de 200x. d) Aumento de 500x.



Figura 30 - Revenimento de 700°C. a) Aumento de 50x. b) Aumento de 100x. c) Aumento de 200x. d) Aumento de 500x.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para a análise da estrutura e precipitados foram utilizadas imagens de MEV, cuja técnica é baseada na interação entre um feixe emitido de elétrons sob a superfície da amostra analisada, onde detectores posicionados captam os determinados tipos de elétrons (secundários e retroespalhados) que já se interagiram com certo volume de amostra e foram reemitidos (GOLDSTEIN et al., 2003; PADILHA, 2004).

As imagens estão separadas de acordo com o detector de elétrons secundários (*secondary electron* – SE) e retroespalhados (*Back scattered electrons* – BSE). As amostras foram lixadas até a lixa #600 e polidas até 1 μm com pasta de diamante, sendo atacadas com reagente de vilella (5ml HCl + 2g ácido pícrico + 100ml álcool etílico) para revelar as estruturas martensíticas. As imagens detectadas por SE possuem aumento de 1000, 1500 e 5000x e as por BSE possuem aumento de 1500 e 5000x. Os SE são emitidos bem próximos à superfície da amostra e permitem observar a superfície e detalhes da sua morfologia e textura (contraste do relevo). Os elétrons BSE são emitidos aproximadamente do centro do volume

de interação e produzem imagens que individualizam fases a partir das variações em suas composições químicas, através de diferentes tons de cinza gerados em função do número atômico médio das fases. Nestas, as áreas mais claras indicam presença de elementos químicos com número atômico mais elevado (contraste de massa ou número atômico) (GOLDSTEIN et al., 2003; PADILHA, 2004).

As imagens subsequentes foram obtidas nas temperaturas de revenimento de 550, 650 e 700°C.

Revenimento de 550°C:

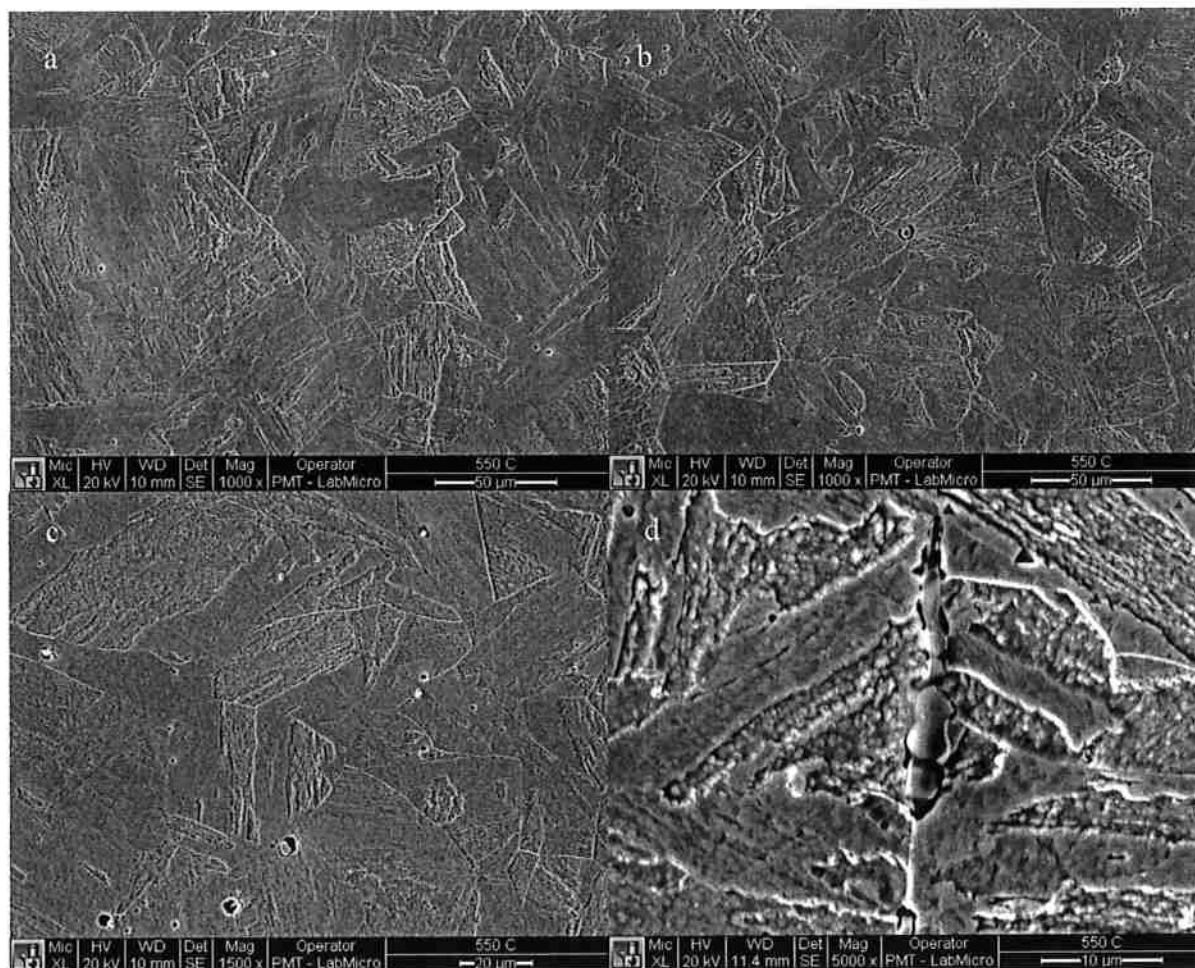


Figura 31 - Imagens detectadas por elétrons secundários para revenimentos a 550°C. a) 1000x. b) 1000x. c) 1500x. d) 5000x.

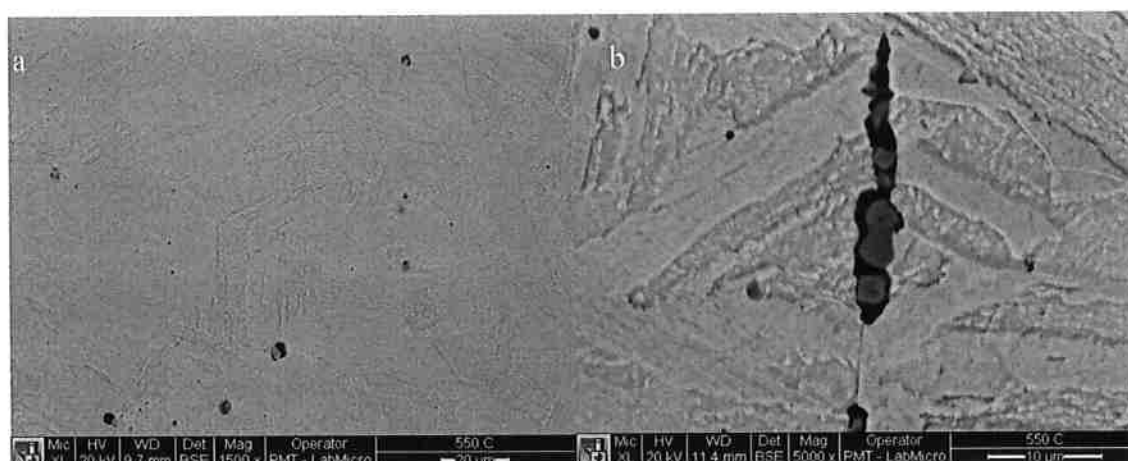


Figura 32 - Imagens detectadas por elétrons retroespalhados da amostra revenida a 550°C. a) 1500x. b) 5000x.

As Figuras 31 e 32 revelam ripas de martensita bem localizadas e distribuídas, bem como seus contornos de grão. Na Figura 32 os precipitados (pontos escuros na imagem) são destacados revelando suas presenças em diversos tamanhos.

Revenimento a 650°C:

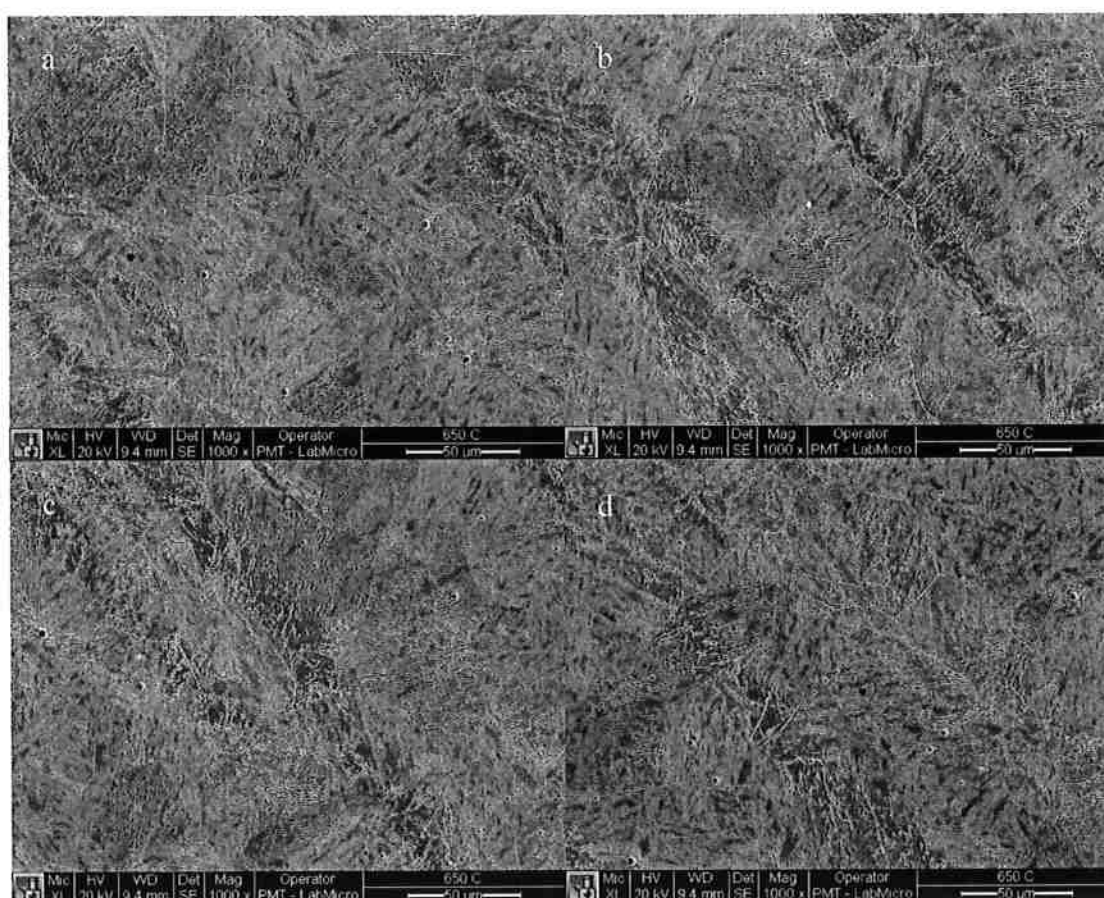


Figura 33 - Imagens detectadas por elétrons secundários para o revenimento a 650°C. a) 1000x. b) 1000x. c) 1500x. d) 5000x.

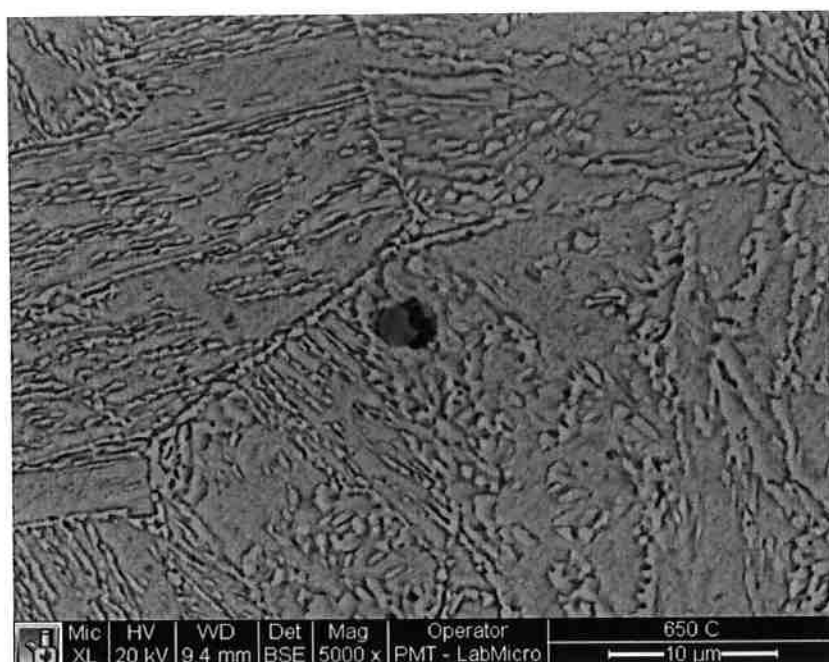


Figura 34 - Imagem detectada por elétrons retroespalhados para revenimento a 650°C 5000x.

A partir das Figuras 33 e 34 observou-se a presença de martensita revenida, que é mais fina que a anterior, cujos contornos de grão não são bem definidos. Há também a presença de precipitados aleatórios na matriz martensítica.

Revenimento a 700°C:

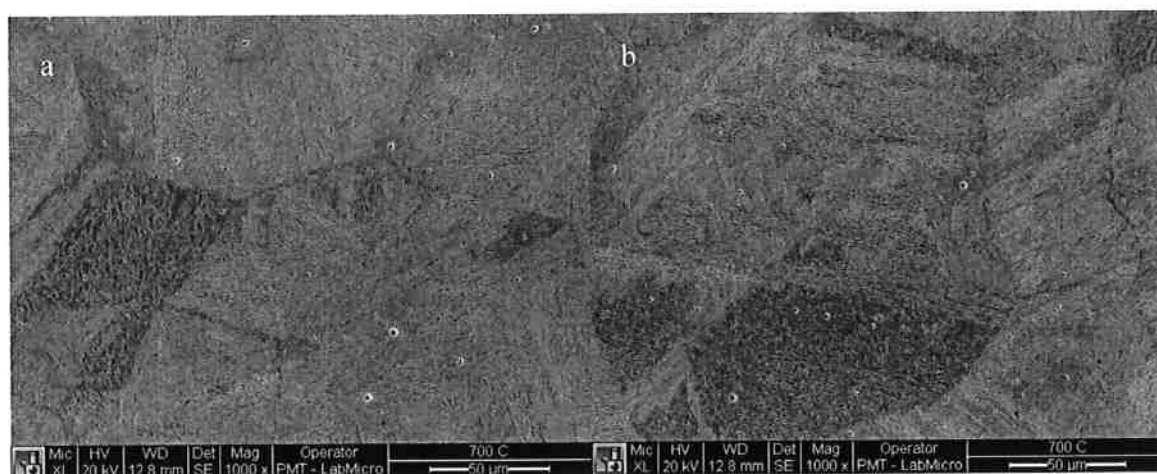


Figura 35 - Imagens detectadas por elétrons secundários da amostra revenida a 700°C. a) 1000x - relevo, contornos de grão e precipitados. b) 1000x – relevo, contornos de grão e precipitados.

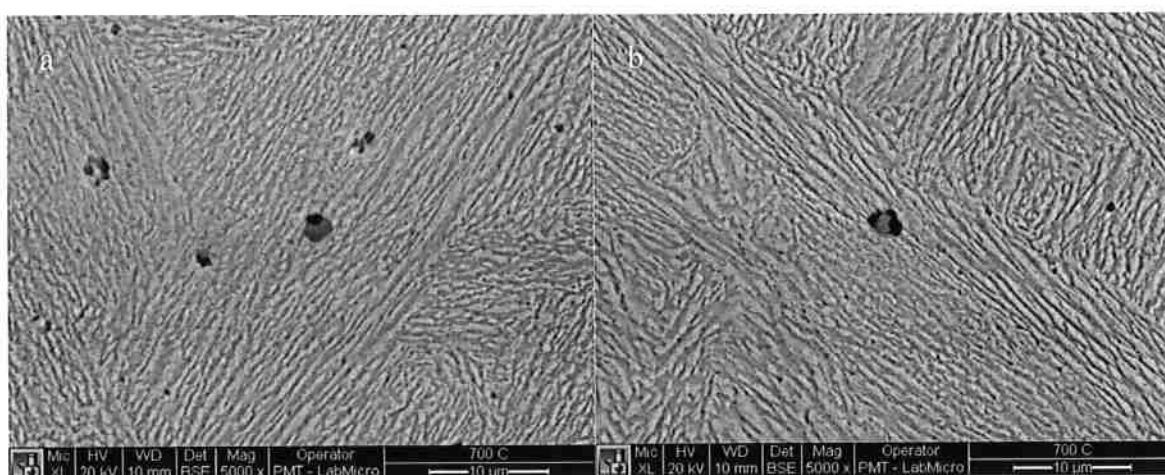


Figura 36 - Imagens detectadas por elétrons retroespalhados da amostra revenida a 700°C. a) 5000x – ripas de martensita orientadas. b) 5000x – ripas de martensita com diferentes orientações (contornos de grão).

As Figuras 35 e 36 revelam pequenas e finas ripas de martensita muito bem distribuídas delimitadas pelos seus contornos da antiga austenita. Na Figura 35 é possível perceber a presença de contornos de grão da antiga austenita notados através do revelo por meio da diferença de tons de cinza. Na Figura 36 os contornos não são tão evidentes, entretanto pode-se percebê-los através da diferença de orientação das ripas de martensita, revelando assim os contornos de grão. Nas Figuras 35 e 36 foram encontrados possíveis pontos que são inclusões não metálicas ou outros precipitados.

As imagens de SE e BSE serviram como referência para delimitar pontos e determinadas áreas para a análise de energia dispersiva de raios x (EDS). Este método consiste em os raios X característicos emitidos da parte mais profunda da amostra, possibilitando identificar e quantificar elementos químicos presentes em determinadas porções da amostra excitada com base nos espectrômetros de raios X formados e caracterizados pelo detector de EDS (Energia Dispersiva de Raios X). Neste método, as energias são determinadas por detectores, o qual revela o comprimento de onda (λ) dos raios X característicos, permitindo assim identificar os átomos que os emitiram, sendo que a intensidade é proporcional à concentração dos mesmos. Esta técnica auxilia no estudo do coeficiente de partição dos elementos químicos entre as fases. Cada elemento químico presente no volume de amostra analisada gera um conjunto de picos característicos, determinando qualitativa e quantitativamente todos os elementos nele constituintes (GOLDSTEIN et al., 2003; PADILHA, 2004).

As imagens seguintes detectadas por EDS têm a finalidade de identificar o tipo de precipitados por meio de sua composição química obtida bem como a matriz martensítica,

delimitada pela área total da imagem, que objetiva comprovar a composição química do aço SM1MoNb.

Revenimento a 550°C:

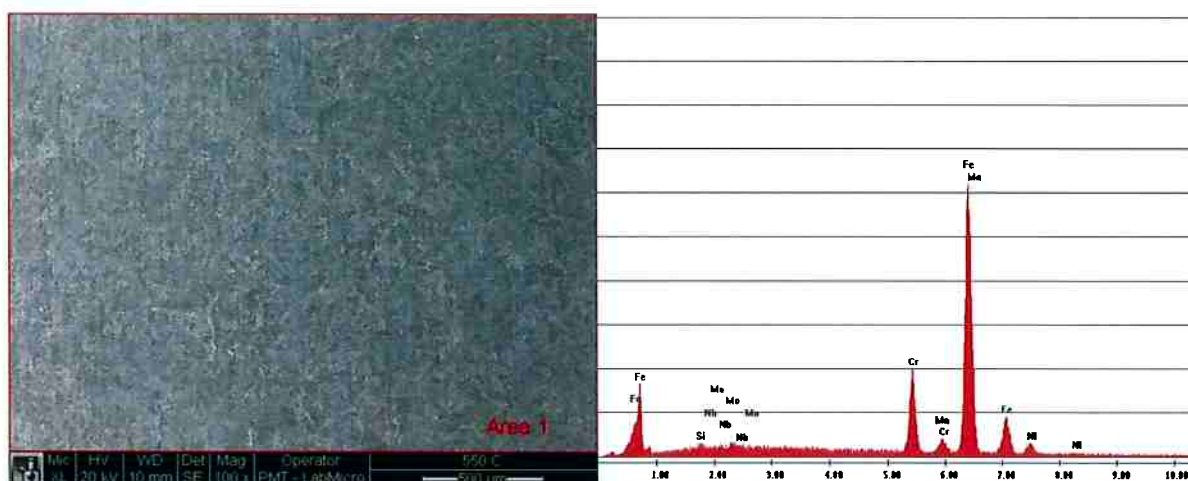


Figura 37 – EDS da área 1 da amostra revenida a 550°C.

Tabela 10 - Composição química obtida área 1 da amostra revenida a 550°C.

Elemento	% em peso	% atômica	K-Ratio
SiK	0,59	1,16	0,0029
NbL	0,00	0,00	0,0000
MoL	0,81	0,46	0,0058
CrK	13,46	14,31	0,1578
MnK	0,88	0,88	0,0086
FeK	78,95	78,17	0,7752
NiK	5,32	5,01	0,0482
Total	100,00	100,00	

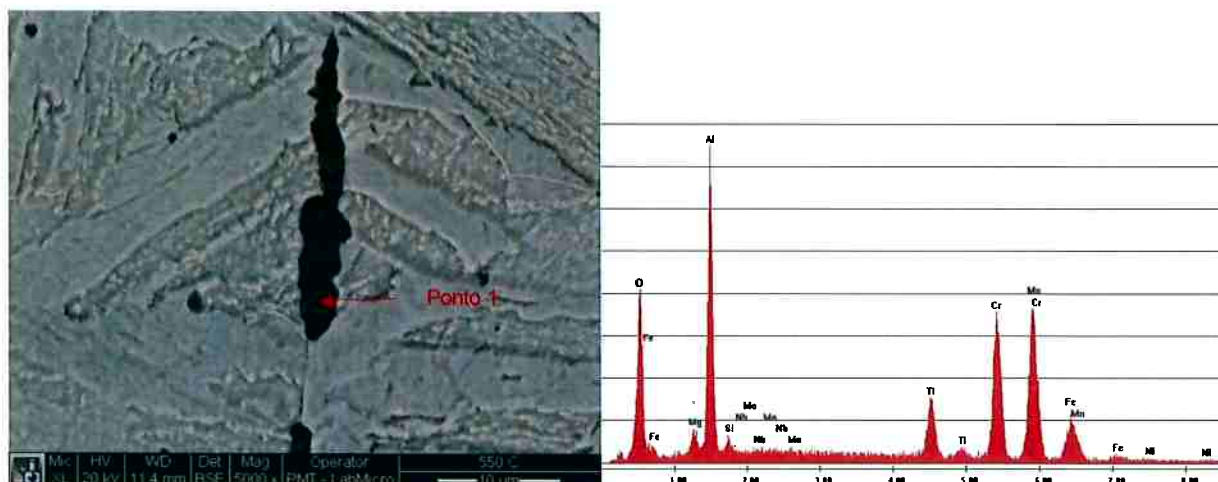


Figura 38 - EDS do ponto 1 da amostra revenida a 550°C.

Tabela 11 - Composição química obtida do ponto 1 da amostra revenida a 550°C.

Elemento	% em peso	% atômica	K-Ratio
OK	16,82	34,78	0,0612
MgK	2,46	3,35	0,0090
AlK	18,73	22,97	0,0887
SiK	1,19	1,40	0,0060
NbL	0,71	0,25	0,0048
MoL	0,31	0,11	0,0022
TiK	5,82	4,02	0,0588
CrK	21,26	13,53	0,2008
MnK	24,95	15,03	0,2303
FeK	6,91	4,10	0,0631
NiK	0,84	0,47	0,0076
Total	100,00	100,00	

Revenimento a 650°C:

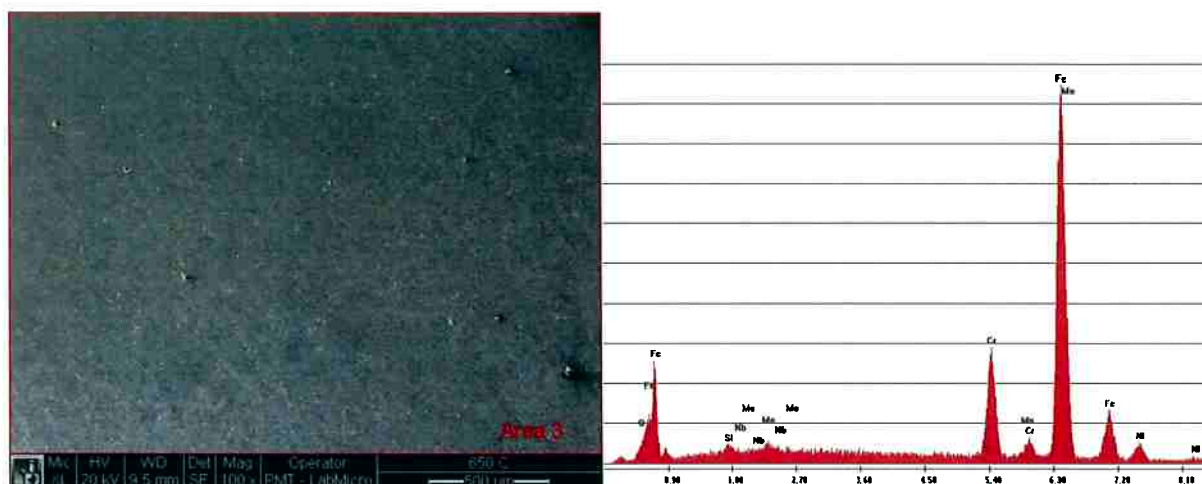


Figura 39 - EDS da área 3 da amostra revenida a 650°C.

Tabela 12 - Composição química obtida da área 3 da amostra revenida a 550°C.

Elemento	% em peso	% atômica	K-Ratio
SiK	0,72	1,41	0,0034
NbL	0,27	0,16	0,0018
MoL	1,12	0,65	0,0080
CrK	13,38	14,24	0,1563
MnK	0,73	0,73	0,0071
FeK	78,41	77,73	0,7697
NiK	5,38	5,07	0,0487
Total	100,00	100,00	

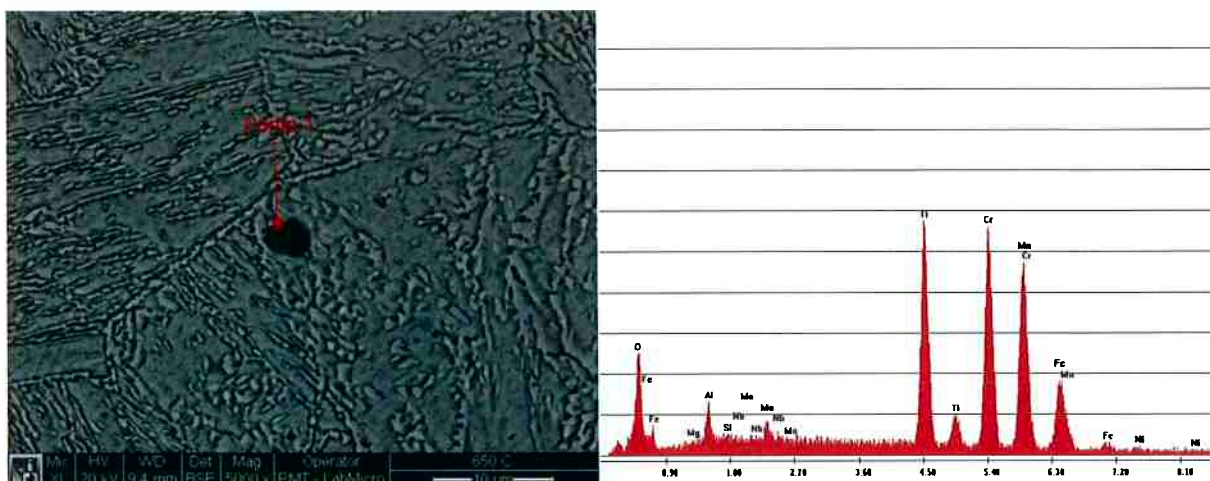


Figura 40 - EDS do ponto 1 da amostra revenida a 650°C.

Tabela 13 – Composição química obtida do ponto 1 da amostra revenida a 650°C

Elemento	% em peso	% atômica	K-Ratio
OK	11,80	29,79	0,0301
MgK	0,63	1,04	0,0019
AlK	2,73	4,09	0,0115
SiK	0,69	0,99	0,0038
NbL	0,59	0,26	0,0044
MoL	1,82	0,77	0,0141
TiK	18,27	15,41	0,1903
CrK	27,54	21,40	0,2610
MnK	24,19	17,79	0,2249
FeK	10,93	7,91	0,0997
NiK	0,82	0,56	0,0074
Total	100,00	100,00	

Revenimento a 700°C:

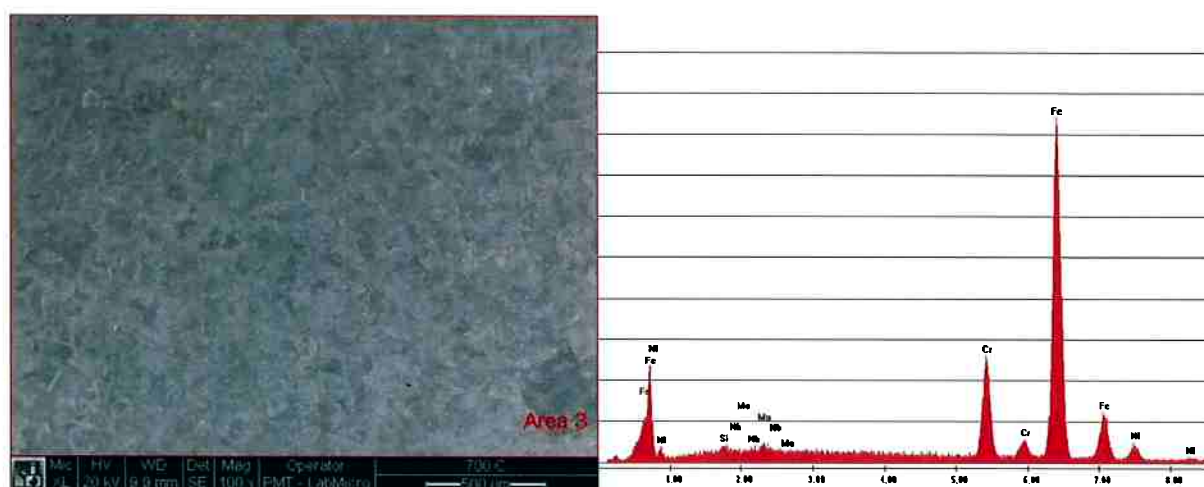


Figura 41 - EDS da área 3 da amostra revenida a 700°C

Tabela 14 - Composição química obtida da área 3 da amostra revenida a 700°C

Elemento	% em peso	% atômica	K-Ratio
SiK	0,57	1,12	0,0028
NbL	0,66	0,39	0,0045
MoL	1,10	0,64	0,0079
CrK	13,59	14,51	0,1587
FeK	78,69	78,23	0,7724
NiK	5,40	5,10	0,0489
Total	100,00	100,00	

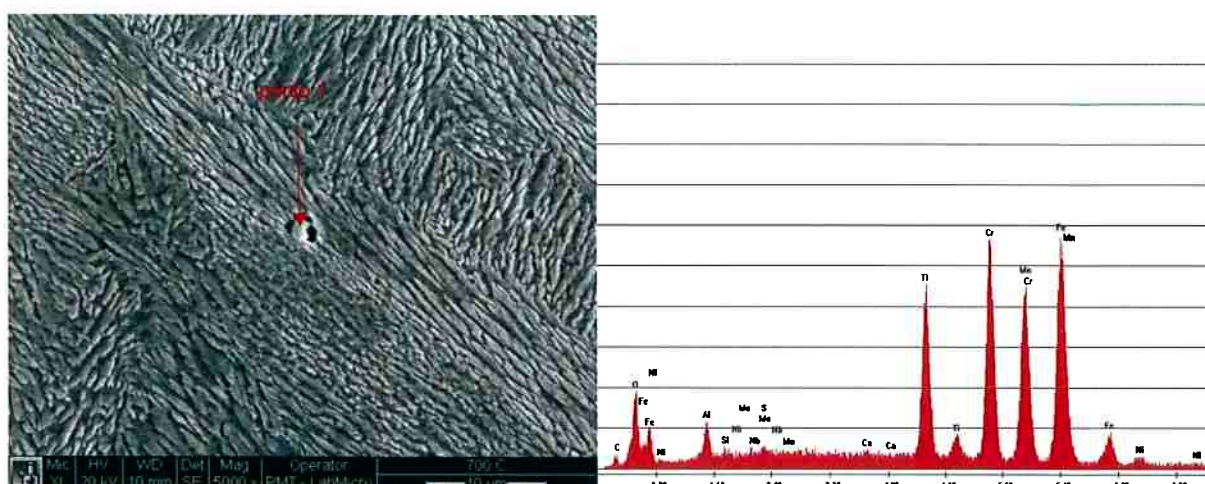


Figura 42 – EDS do ponto 1 da amostra revenida a 700°C.

Tabela 15 - Composição química obtida do ponto 1 da amostra revenida a 700°C.

Elemento	% em peso	% atômica	K-Ratio
O K	6,52	18,61	0,0202
AlK	2,12	3,58	0,0083
SiK	0,46	0,75	0,0024
NbL	0,44	0,22	0,0032
MoL	0,85	0,40	0,0064
S K	0,00	0,00	0,0000
CaK	0,23	0,27	0,0025
TiK	11,72	11,16	0,1238
CrK	22,66	19,89	0,2290
MnK	19,01	15,79	0,1806
FeK	34,31	28,03	0,3219
NiK	1,68	1,30	0,0153
Total	100,00	100,00	

A partir dos resultados de EDS, verificou-se que as áreas representativas da matriz do aço em geral corresponderam à composição química original do aço SM1MoNb utilizado, com exceção ao elemento Nb que não se aproximou ao valor verdadeiro do aço de 0,11% em peso. No entanto, o teor de Nb foi confirmado através de análise química realizada pelo IPT (Relatório de Ensaio N° 1 053 890-203) no Anexo A que indicou o resultado de (0,11+/- 0,01)% Nb, não havendo dúvidas sobre esse valor.

Todos os precipitados, identificados como pontos nas imagens, continham o elemento oxigênio, caracterizando o particulado como um óxido, além de outros elementos distintos, como cálcio, alumínio e magnésio que também estavam presentes. Estas inclusões não-metálicas são oriundas de processos de fabricação do aço e permaneceram retidas durante o processamento. As análises por EDS indicam que as inclusões são principalmente de óxidos de Al e Ti.

5.2 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Neste item estão apresentados os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica. As curvas de polarização potenciodinâmica, representadas por potencial aplicado versus densidade de corrente, ou seja, $\log(|\text{corrente}|)$, conforme as Figuras 43 a 48, revelam quando o potencial de pite é atingido. Cada Figura é um resultado de um dos cinco ensaios realizados para cada temperatura de revenimento e estas curvas estão na ordem crescente de temperatura de revenimento. Os valores de potencial estão em volt e a densidade de corrente em A.cm^{-2} .

Em seguida, os dados de todos os cinco ensaios com suas respectivas médias e desvios-padrão estão tabelados (Tabela 16).

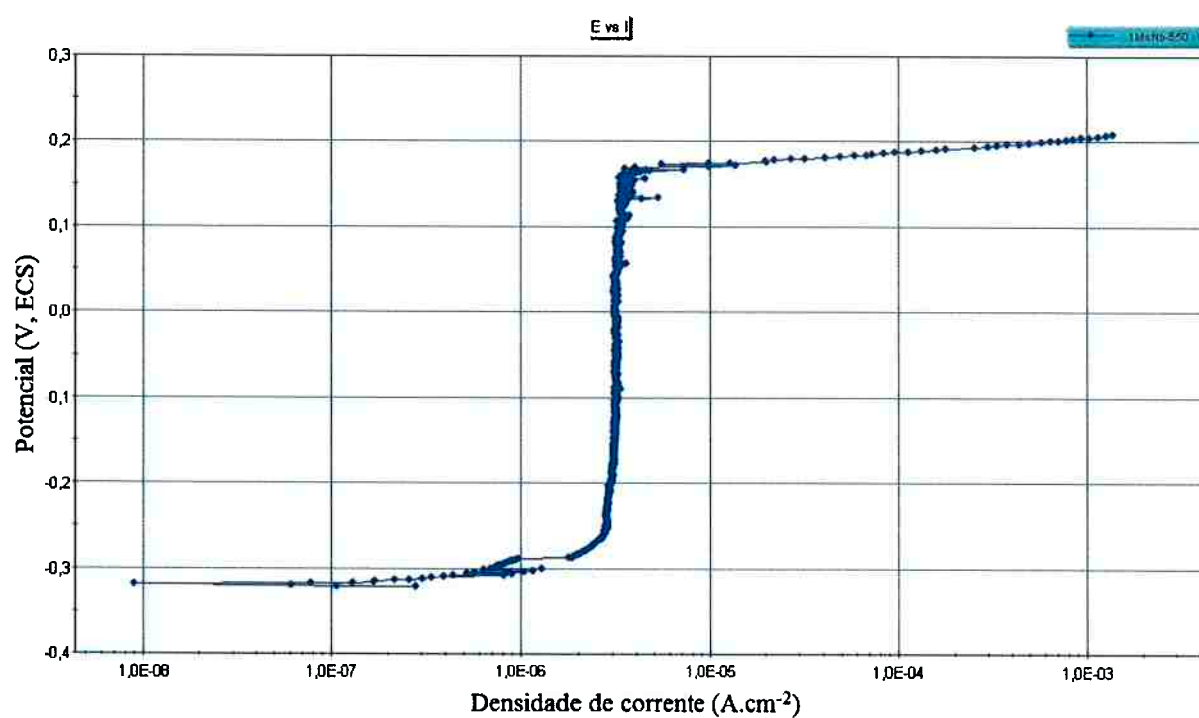


Figura 43 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 550°C

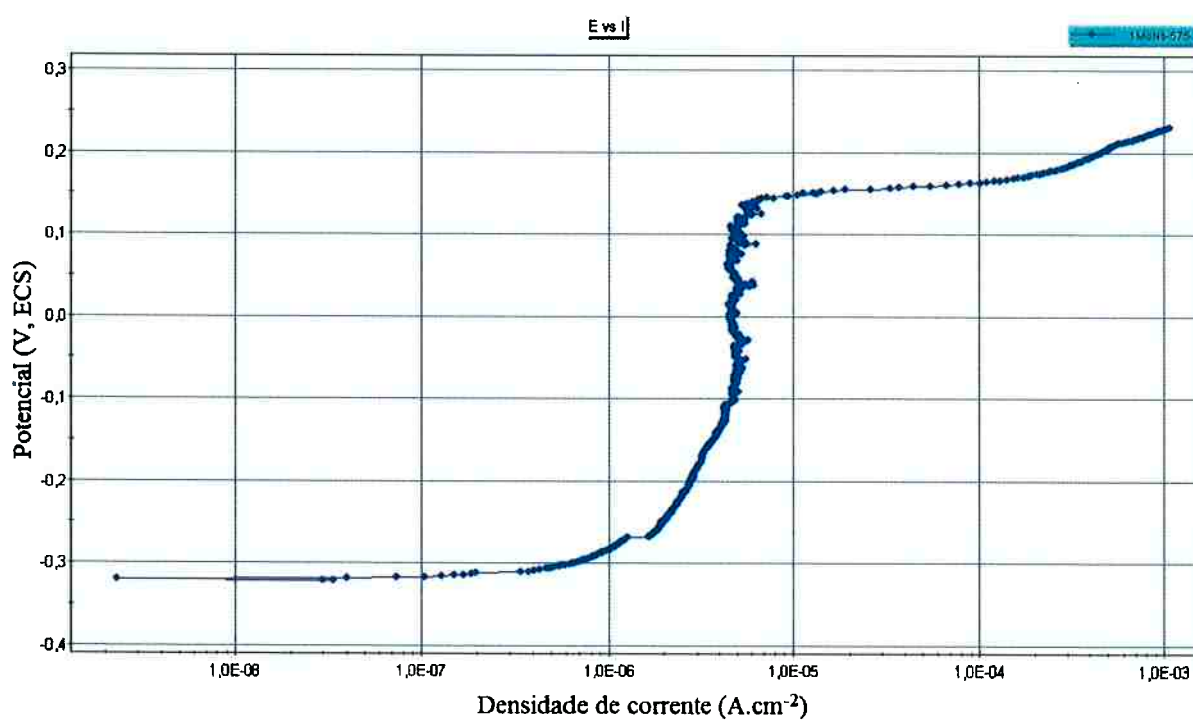


Figura 44 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido a temperatura de 575°C.

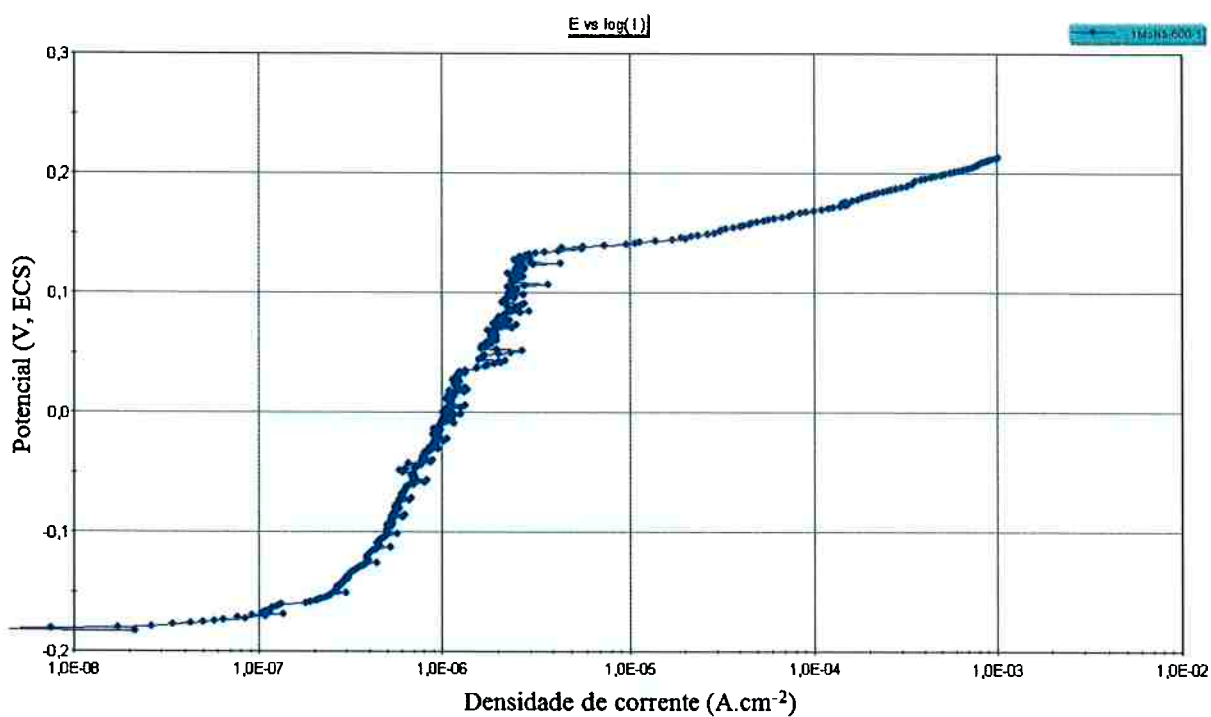


Figura 45 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 600°C.

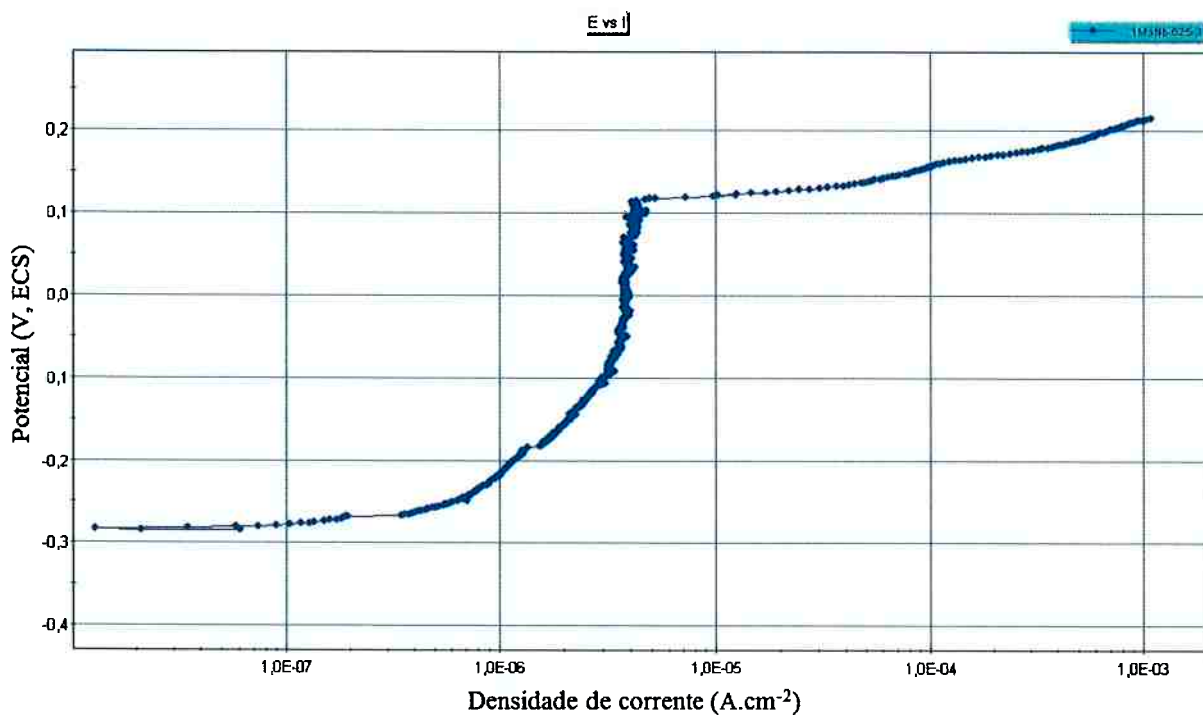


Figura 46 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido a temperatura de 625°C.

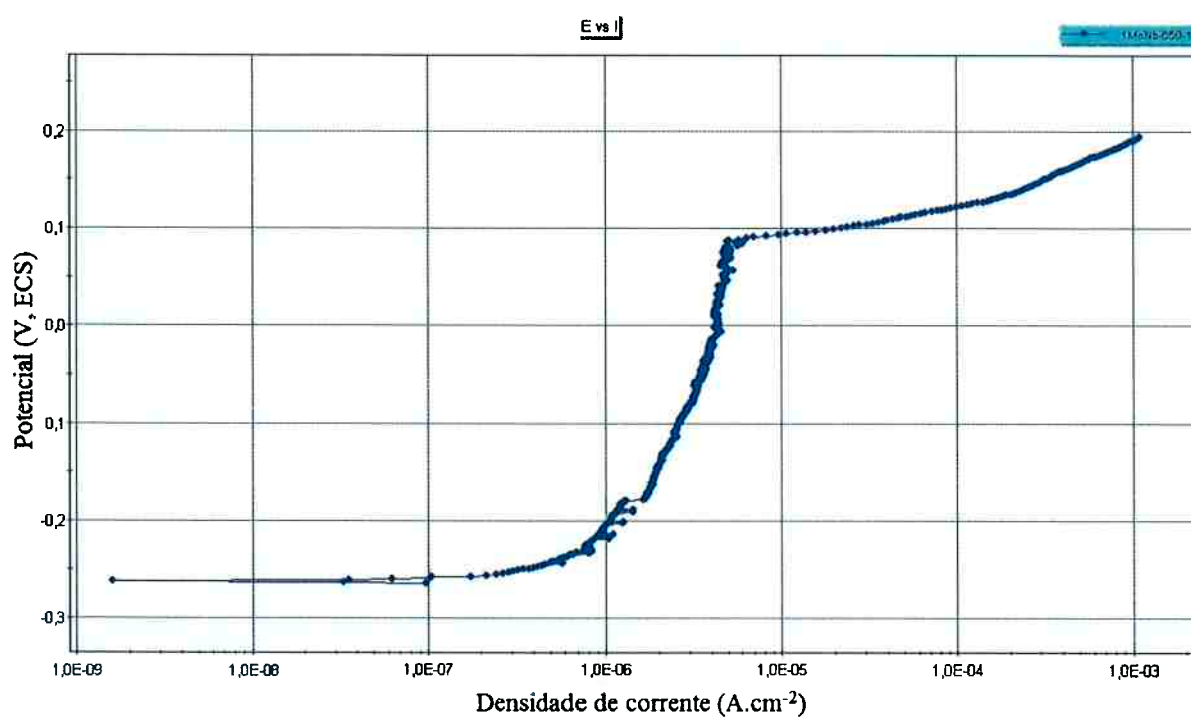


Figura 47 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 650°C.

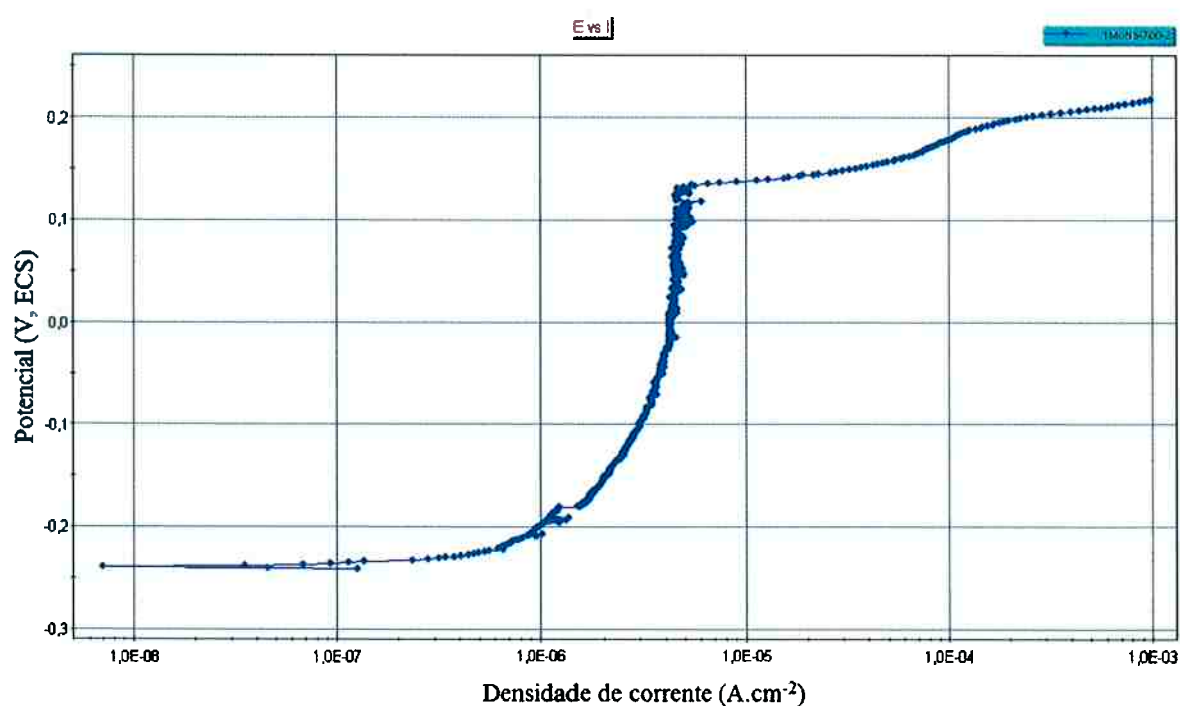


Figura 48 - Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 700°C.

As curvas anteriores são resultados de um dos cinco ensaios realizados e detalhados na tabela 16 para cada temperatura de revenimento. Os potenciais de pite obtidos para cada ensaio gerou uma média e desvio-padrão. A curva da Figura 49 mostra o comportamento

médio do potencial de pite em função da temperatura de revenimento obtidas nos 5 ensaios eletroquímicos. Por esta curva tendência percebe-se uma queda entre 550 a 650°C seguida de uma ascensão após 650 até 700°C.

Tabela 16 - Potencial de pite obtido para cada ensaio em determinada temperatura de revenimento.

Nº de ensaio/ Ep (mV)	Temperatura de revenimento (°C)					
	550	575	600	625	650	700
Ensaio 1	169	204	170	120	87	187
Ensaio 2	184	143	130	117	126	135
Ensaio 3	197	201	221	175	125	172
Ensaio 4	187	197	178	157	83	126
Ensaio 5	187	140	146	140	91	140
Média	185	177	169	142	102	152
Desvio padrão	10	33	35	25	21	26

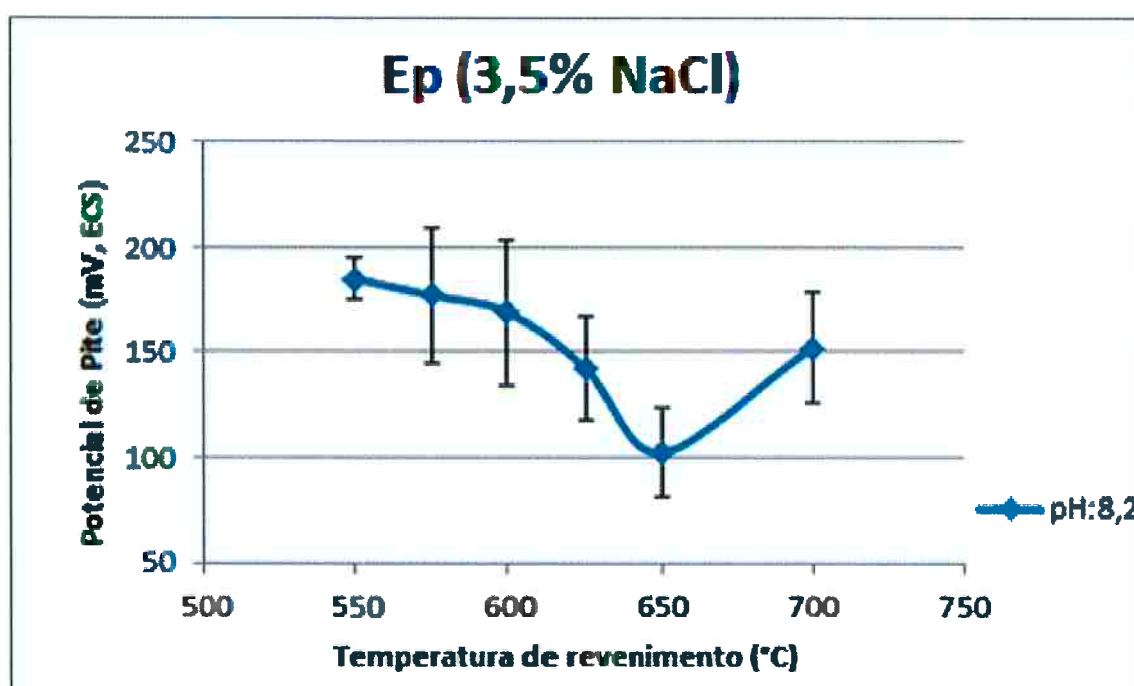


Figura 49 – Comportamento do potencial de pite em função da temperatura de revenimento.

5.3 MORFOLOGIA DE PITE

As Figuras 50 a 52 obtidas por meio de MO após o ensaio eletroquímico mostram unicamente a morfologia do pite e sua dimensão. Pelas imagens é possível verificar a profundidade do pite devido ao contraste de sua cor em seu interior. Os traços das imagens são riscos devido ao lixamento em lixa #600 previamente ao ensaio. Logo em seguida ao ensaio, as amostras foram examinadas no microscópio óptico com objetivo de verificar a presença dos pites, como revelam as figuras.

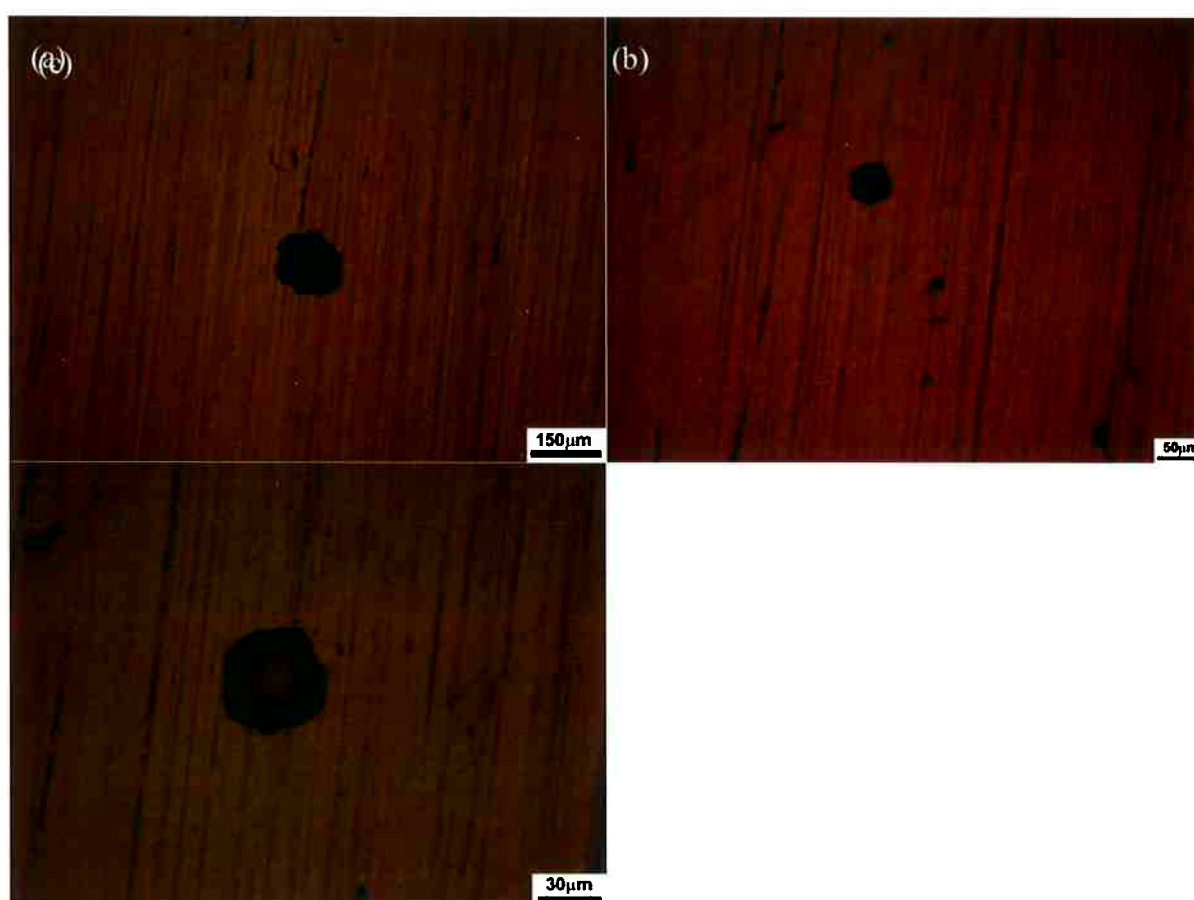


Figura 50 - Imagens de microscopia óptica da morfologia de pites a 550°C de revenimento. a) 100x. b) 200x. c) 500x.

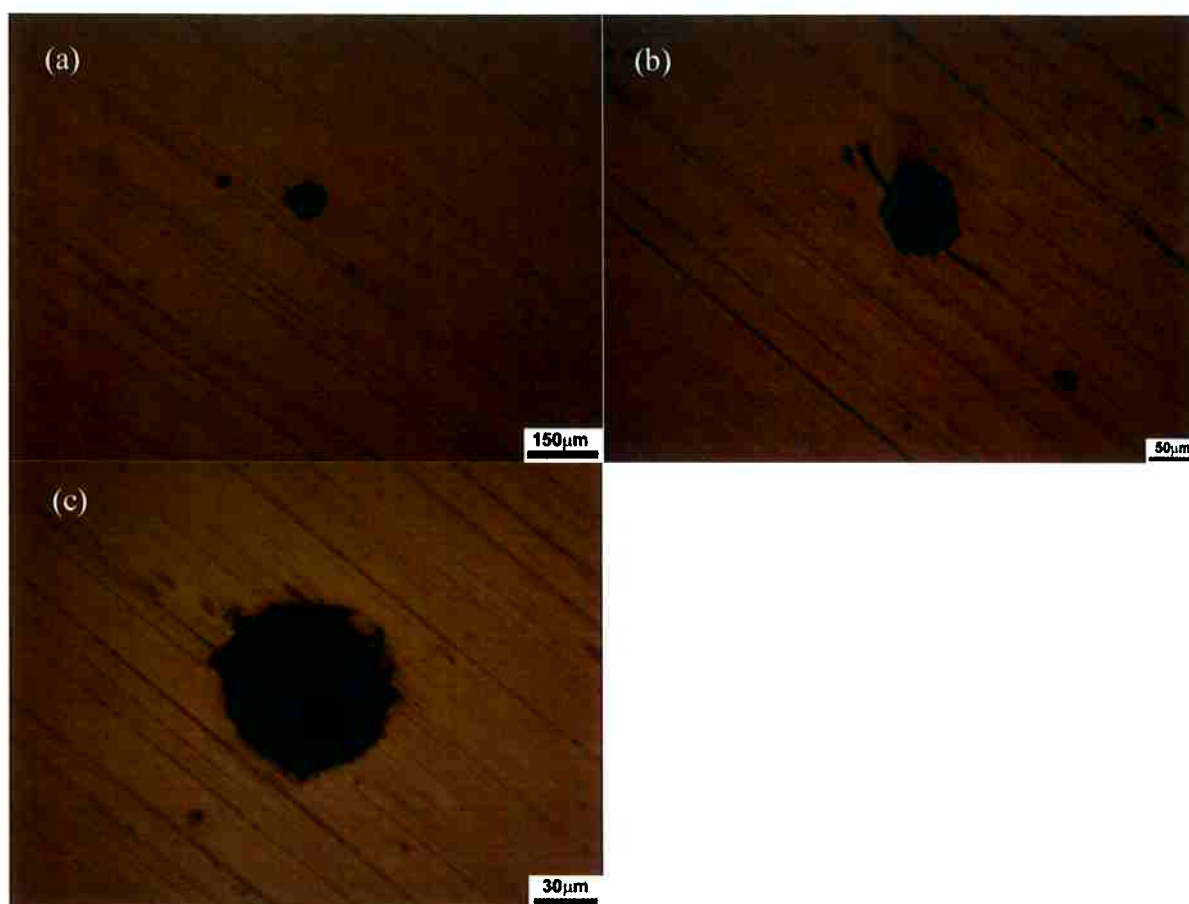


Figura 51 - Imagens de microscopia óptica da morfologia de pites a 600°C de revenimento. a) 100x. b) 200x. c) 500x.

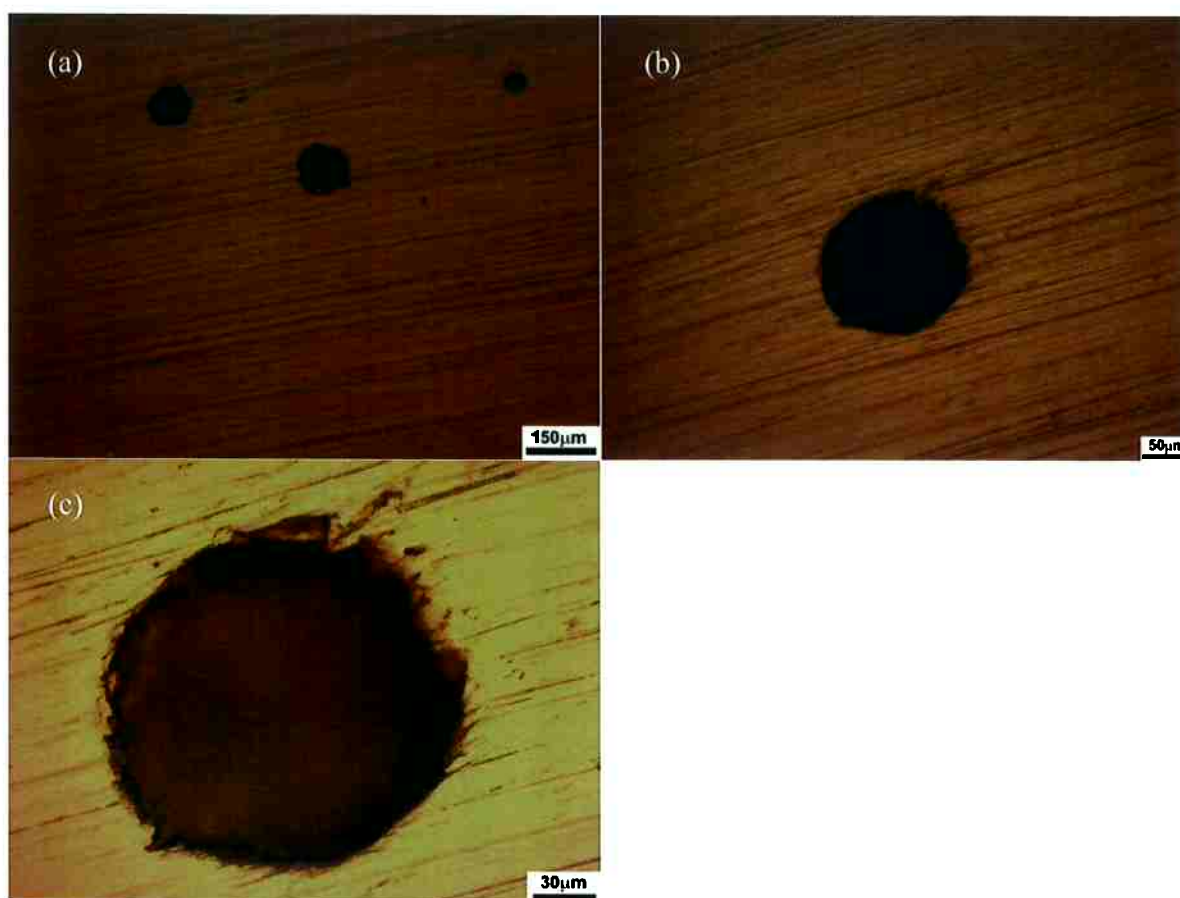


Figura 52 - Imagens de microscopia óptica da morfologia de pites a 700°C de revenimento. a) 100x. b) 200x. c) 500x

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 53 mostra todos os difratogramas obtidos no ensaio de difração de raios x para amostras revenidas a 550, 600, 625, 650 e 700°C. Percebe-se a presença de duas fases do aço: martensita (α) e austenita (γ). Nas Figuras 53 (d) e 53 (e) são encontradas a presença de fase austenítica, muito provável de ser revertida devido ao longo processo de revenimento que perdurou por 2 horas (SONG et al., 2013). As Figuras 54 e 55 são os resultados obtidos pelo método de Rietveld, onde a curva vermelha representa a curva experimental e a preta a teórica, referentes às temperaturas de revenimento de 625 e 650°C. O resultado quantitativo, por meio do método de Rietveld, revelou para estas duas temperaturas de revenimento, fração em peso de 6,80 e 9,34% de austenita revertida, respectivamente. Para a temperatura de 600°C não foi realizado a quantificação devido ao pico ter sido quase não evidente.

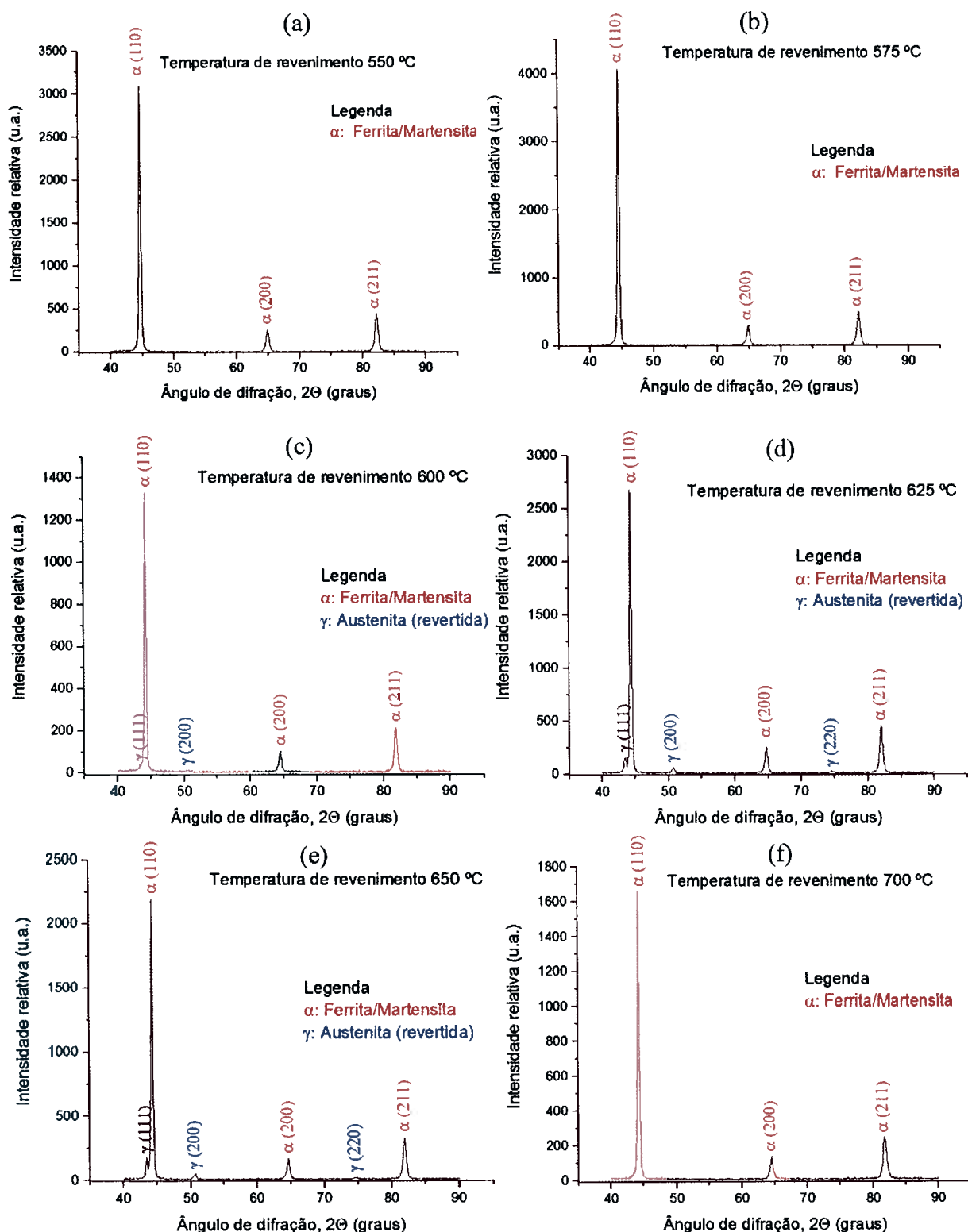


Figura 53 - Difractogramas de raios x em função do revenimento: a) 550°C. b) 575°C. c) 600°C. d) 625°C. e) 650°C. f) 700°C.

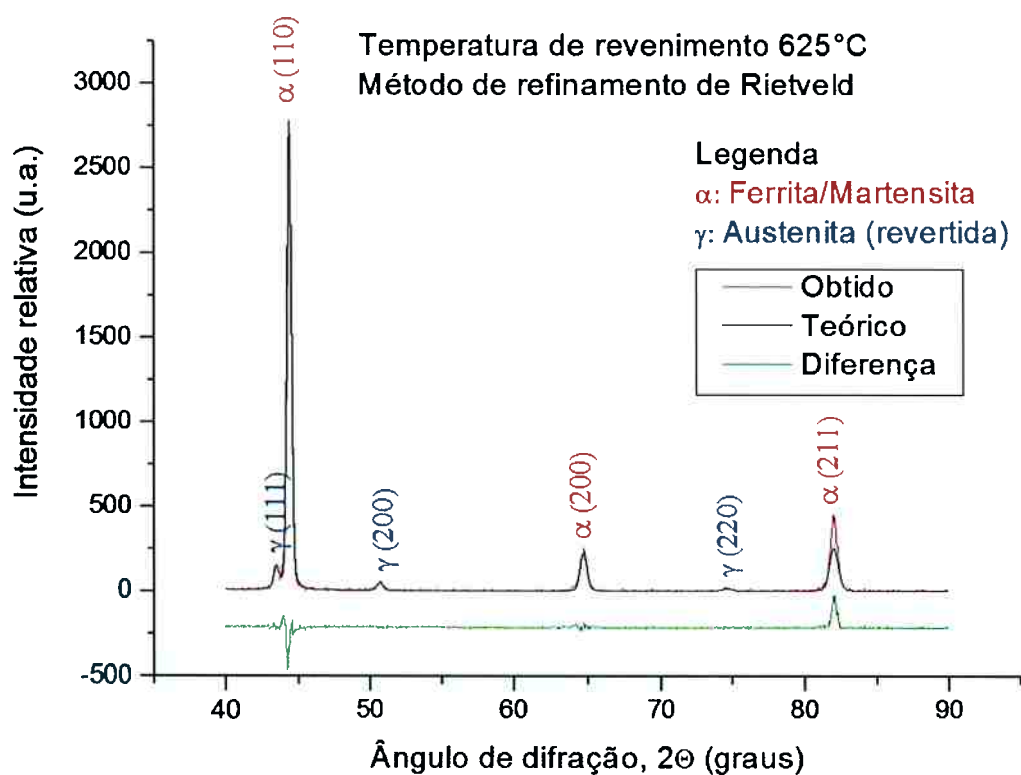


Figura 54 - Difratograma com refinamento matemático de Rietveld com revenido de 625°C.

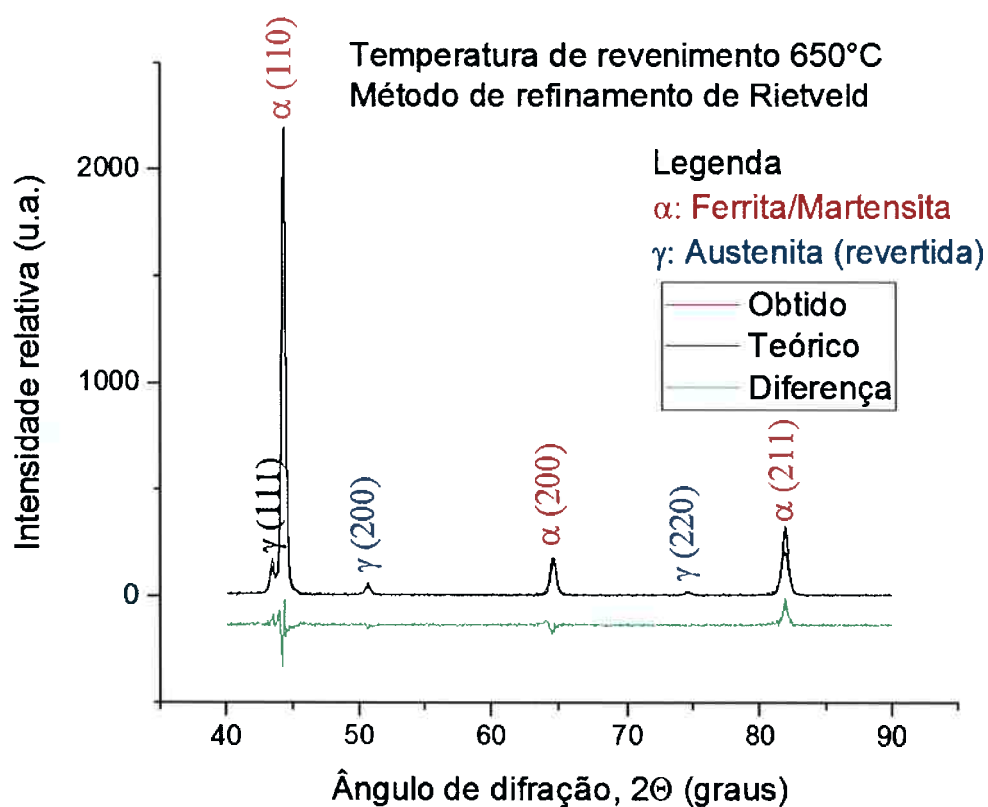


Figura 55 - Difratograma com refinamento matemático de Rietveld com revenido de 650°C.

6 DISCUSSÃO

Os valores médios dos potenciais de pite dos cinco experimentos realizados para cada temperatura de revenimento foram comparados com o mesmo experimento realizado por Calderón-Hernández (2016), com os mesmos parâmetros e concentração de eletrólito, porém com pH 6 (sem adição de NaOH). Os valores para pH 6 foram relativamente menores e percebe-se através da Figura 56 que as curvas em função da temperatura de revenimento seguiram praticamente a mesma tendência, mesmo com a oscilação do desvio-padrão, confirmando a influência do pH no potencial de pite resultante, como indica a literatura.

Tabela 17 – Valores médios de potencial de pite em função da temperatura de revenimento.

pH / Média do Ep (mV,ECS)	Temperatura de revenimento (°C)					
	550	575	600	625	650	700
pH=8,2	185	177	169	142	102	152
pH=6 (CALDERÓN-HERNANDÉZ, 2016)	56	44	47	11	8	55

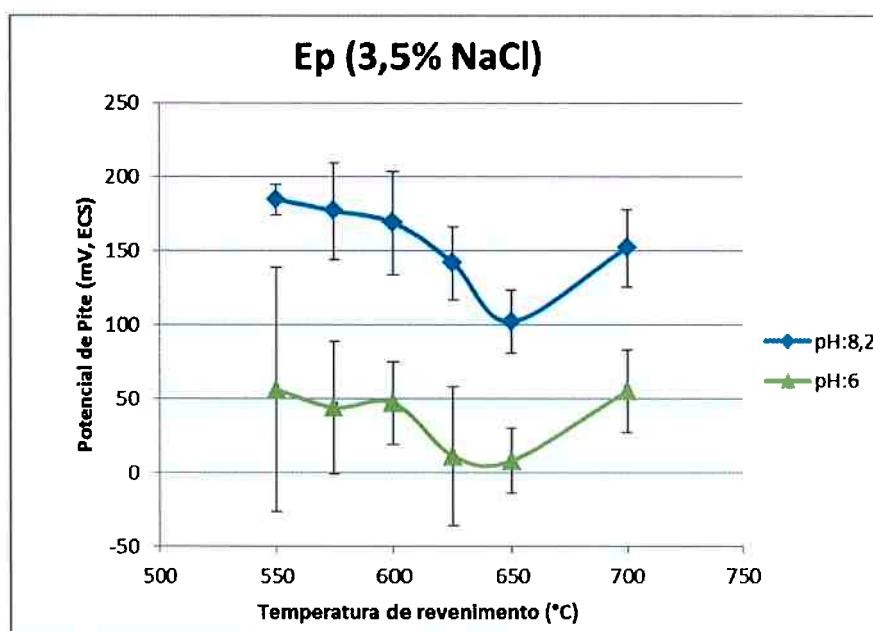


Figura 56 – Potencial de pite em função de temperatura de revenimento para pH 6 e 8,2.

O ensaio de EPR-DL realizado por Calderón-Hernández (2016) para o mesmo aço SM verificou o comportamento do grau de sensitização perante as temperaturas de revenimento

(Figura 57). De acordo com a Figura 57, percebe-se a influência das temperaturas de revenimento críticas na faixa de 625 a 700°C, sendo 650°C o valor mais crítico.

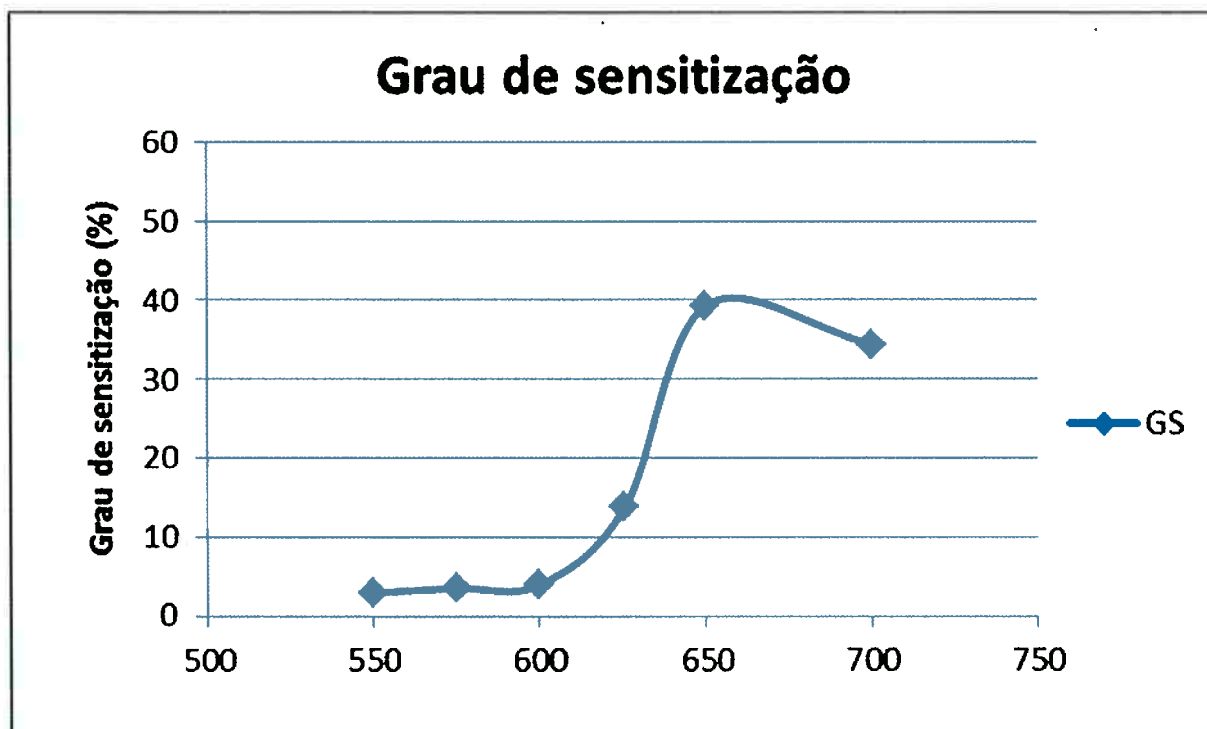


Figura 57 - Grau de sensitização em função da temperatura de revenimento. Adaptado de CALDERÓN-HERNÁNDEZ, 2016.

De acordo com as Figuras 56 e 57, nota-se que a um valor de potencial de pite menor, no caso a 650°C, obtém-se um GS maior, e assim vice-versa. Isso pode ser explicado através da presença de austenita revertida na matriz martensítica do aço confirmada pelo DRX e quantificada através do método de Rietveld. Esta fase além de influenciar no potencial de pite aumenta o grau de sensitização. A Figura 58 mostra a presença de austenita em função do revenimento assemelhando-se ao comportamento do GS, salvo para 700°C, o qual não se encontrou austenita.

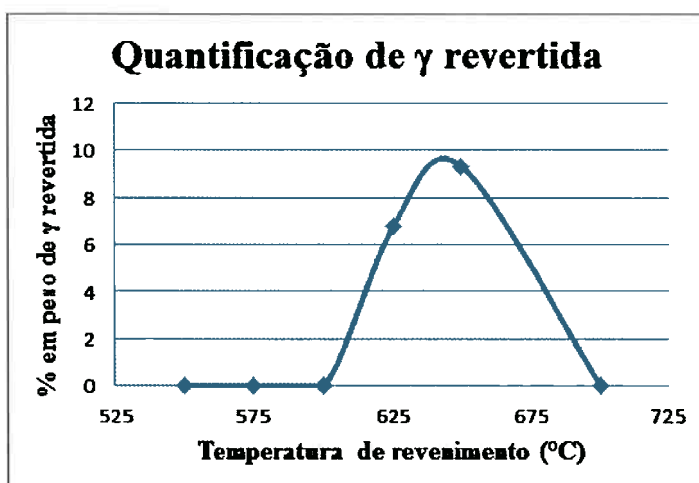


Figura 58 - Quantificação de Austenita revertida sobre o revenimento.

Partindo-se do princípio que o maior valor de E_p e menor valor de GS referem-se à temperatura ideal de revenimento, fica evidente que a 550°C têm-se melhores propriedades de resistência à corrosão por pite.

A variação do E_p e do pH 6 para 8,2 do aço SM1MoNb, revenido a temperatura de 550°C, foi comparado com a de outros aços inoxidáveis comerciais (Figura 59) com eletrólito similar ao projeto (3%NaCl). Percebe-se uma acentuada inclinação entre a faixa neutra pH comparada ao de outros aços, o que não é comum para esta faixa de pH.

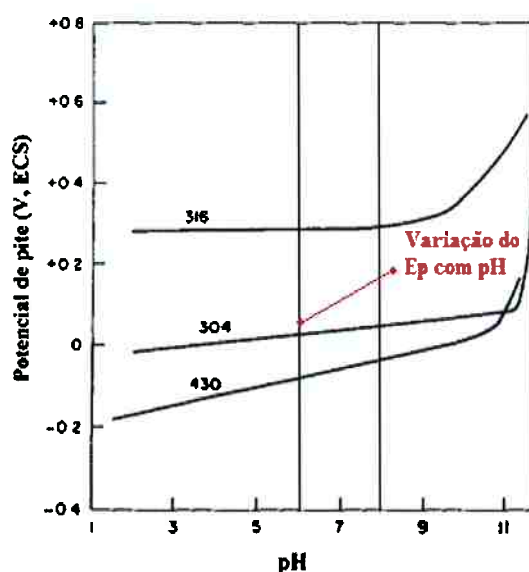


Figura 59 – Variação do Potencial de pite com o pH de aços inoxidáveis. Adaptado de SEDRIKS, 1996.

Através do diagrama de Pourbaix e da equação 11 nota-se que quanto maior a concentração de OH^- (maior o pH), será necessário maior concentração de cloreto no

eletrólito para que nucleie um pite. Além disso, pode-se observar na Figura 60 que em pH 6,0 o campo de dissolução do cromo está mais próximo do que em pH 8,2, mesmo que o diagrama de Pourbaix seja desenvolvido para água pura, pois o eletrólito contém íons cloreto que o torna mais agressivo e também aumenta o campo de dissolução do cromo (POURBAIX, 1979). Portanto, fica evidente que o pH em torno de 8,2 é benéfico para o aço por ficar numa região mais protegida e distante do campo de dissolução, quando comparado ao pH 6, além de ser mais resistente à corrosão por pite, possuindo um maior E_p .

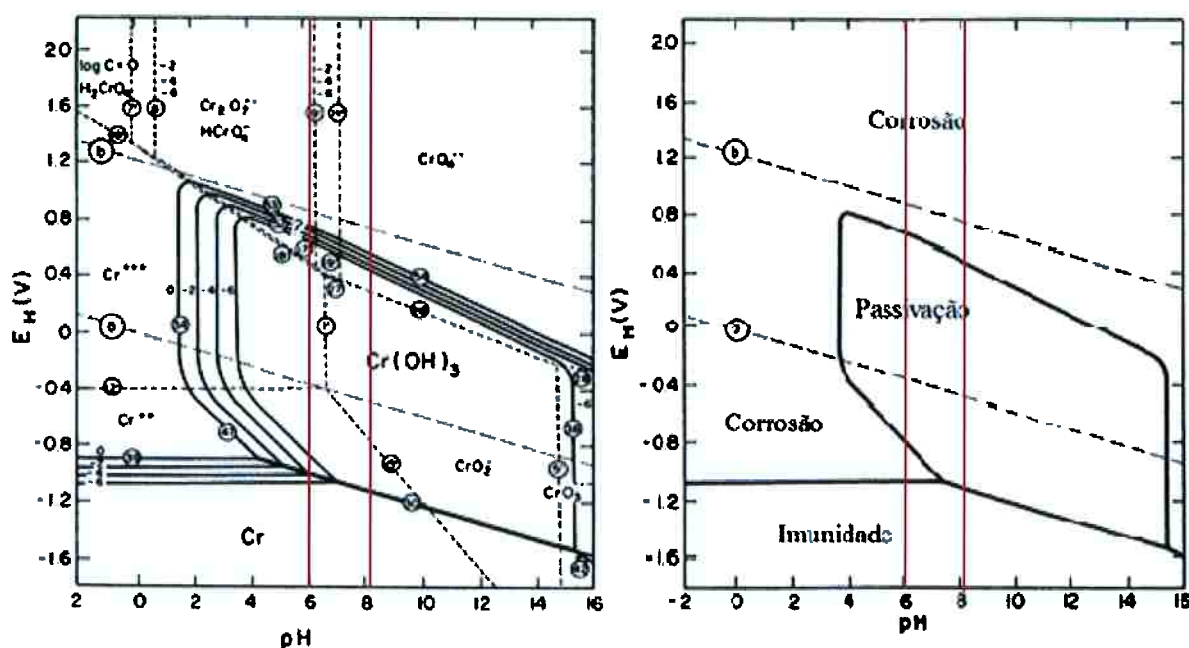


Figura 60- Diagrama de Pourbaix faixa de pH 6 a 8. (a) Diagrama para o sistema cromo-água a 25°C (Adaptado de POURBAIX, 1973 p.151). b) Condições teóricas de corrosão, região de imunidade, passivação e corrosão do cromo (Adaptado de POURBAIX, 1973 p.151).

A partir das imagens obtidas por MEV no item 5.1.2 foi possível comprovar a alteração microestrutural da fase martensítica por meio do tratamento térmico de revenimento e com isso verificar diferentes microestruturas que alteram a resistência à corrosão por pite. Isso explica o fato de a temperatura de revenimento de 650°C ser mais susceptível à corrosão por pite devido à formação de martensita revenida além de induzir a formação de austenita e possivelmente de outros precipitados.

Como os precipitados não foram encontrados no DRX, a simulação termodinâmica, realizada por Calderón-Hernández et al. (2015), por meio do *software* Thermo-Calc, para o mesmo aço, previu o surgimento de precipitados além de transformação de fases nas

temperaturas de revenimento. A Figura 61 mostra a porcentagem em massa esperada de precipitados e das fases abrangendo temperatura de 500 a 1000°C.

Pela simulação pode-se esperar fase ferrítica (martensita), fase austenítica (austenita revertida), carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$), tipo MC (NbC, estabilizador) e fase *Chi* (rica em Cr e Mo).

Segundo Calderón-Hernández et al. (2015), apesar da simulação prever $M_{23}C_6$, é possível que este não exista ou então esteja em pequena quantidade, pois em temperaturas mais altas, NbC surge antes, o que estabiliza o C e evita a formação de carbonetos em temperaturas mais baixas. Os autores também mencionam que para a temperatura de 625°C a presença de austenita revertida pode ser explicada devido à presença de precipitados em pequena quantidade. Como o fator predominante para a elevação do GS e diminuição do Ep é a quantidade de austenita revertida formada, sua formação é explicada devido aos precipitados encontrados, ricos em Cr e Mo, tal como carbonetos de Cr e fase *Chi*, que contribuem para difundir o elemento Ni para as vizinhanças do precipitado. Como o Ni é um elemento gamagênico, sua presença facilita a formação de austenita revertida. A austenita formada é empobrecida em Cr e Mo, sendo que a falta destes elementos torna a austenita sensitizada e susceptível à nucleação de pites.

Para esta liga estudada, a fase austenítica, à medida que a temperatura de revenimento aumenta, esta fase se eleva e a fase ferrítica (martensítica) diminui. Entretanto, de acordo com o DRX realizado em 700°C não houve presença de austenita. Segundo Calderón-Hernández et al. (2015) a 700°C a austenita formada se transforma em martensita durante o resfriamento rápido.

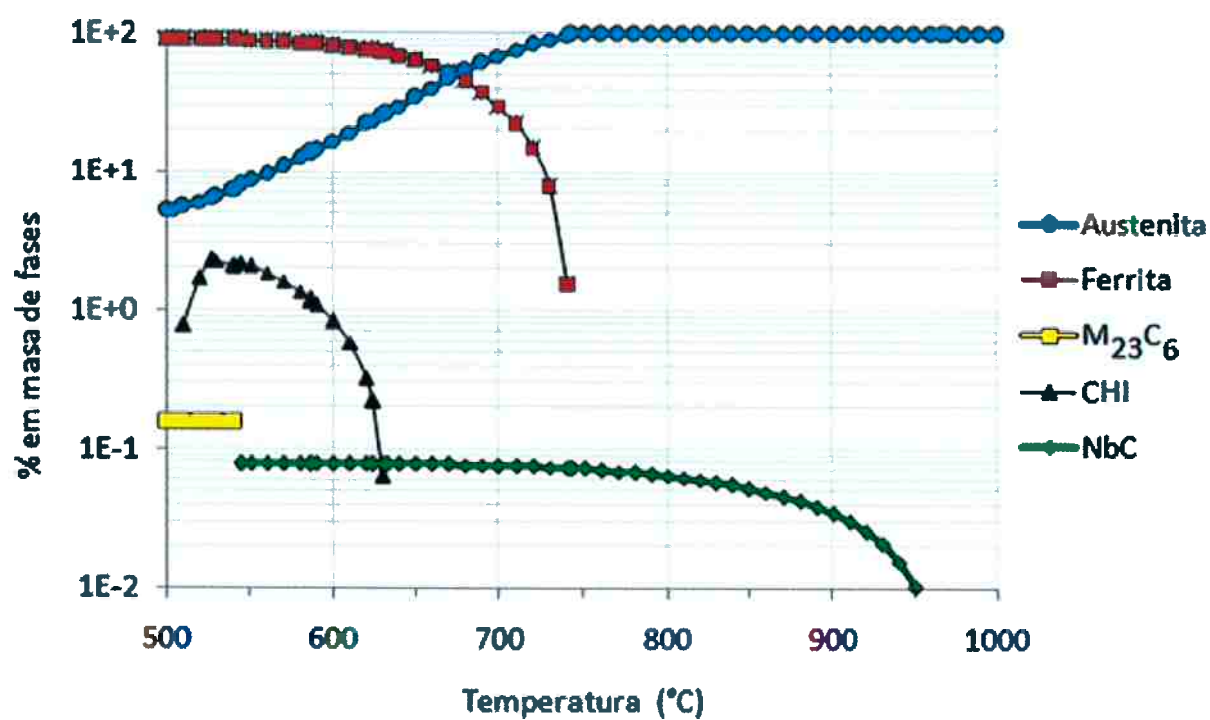


Figura 61 – Simulação termodinâmica com Thermo-Calc. Precipitação de fases sobre o efeito da temperatura. Adaptado de CALDERÓN-HERNÁNDEZ et al., 2016.

7 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, conclui-se:

- (1) A quantidade de austenita revertida e o grau de sensitização para o aço SM1MoNb estão altamente relacionados, principalmente quando é revenido por duas horas nas temperaturas de 625 e 650°C.
- (2) A temperatura de revenimento crítica constatada é de 650°C, pois é onde se obtém o menor valor de E_p e maior valor de GS devido à formação de fase austenítica (austenita revertida), comprovando a correlação da temperatura de revenimento com E_p , GS e quantidade de austenita revertida formada.
- (3) O aumento do pH de 6,0 para 8,2 do eletrólito contendo 3,5%NaCl causa um aumento considerável do potencial de pite do aço inoxidável supermartensítico para todas as temperaturas de tratamento térmico de revenimento.
- (4) A temperatura de revenimento de 550°C é a que apresenta maior E_p e menor GS, comprovando a maior resistência à corrosão por pite que é explicada pela ausência de fase austenítica e possível precipitação de NbC que estabiliza o C e reduz a precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$.
- (5) Nas temperaturas de revenimento menores que 650°C, a partir de 550°C, há um aumento gradativo do GS e diminuição do E_p . Isto se deve ao fato de as menores temperaturas de revenimento levarem à diminuição da cinética de precipitação, causando redução da sensitização, ou seja, menor perda localizada de Cr e menor empobrecimento em Mo (pertencente à fase *Chi*), que mantém o potencial de pite em níveis mais elevados, conforme a simulação termodinâmica do Thermo-Calc.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- (1) Verificar as propriedades mecânicas para diferentes as temperaturas de revenimento, com objetivo de identificar a melhor resistência mecânica, tenacidade, soldabilidade, grau de sensitização e resistência à corrosão por pite com o mesmo eletrólito.
- (2) Investigar a resistência à corrosão por pite em meios contendo H_2S e/ou CO_2
- (3) Investigar a corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio nestes meios.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABINOX. **ABC do Aço Inox**. Disponível em: <http://www.abinox.org.br/aco-inox-abc-do-aco-inox.php>. Acessado em 24 de junho, 2014.

ABINOX. **Indústria de Petróleo e Gás**. Disponível em: <http://www.abinox.org.br/aco-inox-petroleo-e-gas.php>. Acessado em 30 de junho, 2015a.

ABINOX. **Tipos de Aços Inoxidáveis**. Disponível em: <http://www.abinox.org.br/upfiles/arquivos/biblioteca/tipo-de-acos-inoxidaveis.pdf>. Acessado em 30 de junho, 2015b.

ALMEIDA, J. **Introdução à Indústria do Petróleo**. Apostila publicada pela Petrobras - Petróleo Brasileiro S.A., p.30 a 31, Rio Grande, 2006.

ALONSO-FALLEIROS, N., MAGRI, M., e FALLEIROS, I. G. **Intergranular Corrosion in a Martensitic Stainless Steel Detected by Electrochemical Tests**. Corrosion, 55, p.769-778, 1999.

ALVAREZ-ARMAS, I; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex Stainless Steels**. Londres: Wiley-iste, 2009.

AMAYA, H., UEDA, M. **Effects of Test Solution Compositions on Corrosion Resistance of 13%Cr materials in a Little Amount of H₂S Environments**. Proc. NACE Corrosion/99, paper No. 79, Houston, USA (1999).

ANDRADE, Thiago Fontoura. **Precipitação de Fase de Laves no Aço Inoxidável Superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb**. 2006. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ASME: **Consensus on operating practices for control of feed water and boiler water quality in modern industrial boilers**. American Society of Mechanical Engineers, 1979.

BAULY, Julio Cesar. **Caracterização Microestrutural e Propriedades de Juntas Dissimilares entre Aços Inoxidáveis Fabricados por Processo de Fusão**. 2000. 123 f. Dissertação

(Mestrado) - Curso de Ciências, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Ipen, São Paulo, 2000.

BILMES, P. D. et al. **Microstructure, Heat Treatment and Pitting Corrosion of 13CrNiMo Plate and Weld Metals**. Corrosion Science 51, p. 876-881, 2009.

CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W. **Efeito da Temperatura de Revenimento sobre o Grau de Sensitização e Resistência à Corrosão por Pite de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos Contendo 13% Cr, 5% Ni, com e sem Adições de Nb e Mo**. 2016. 170 f. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W. e PASSANANTE, C. **Relatório interno do projeto Pesquisa e Desenvolvimento de aços ARBL**. CBMM-FUSP – número 2125, LPE/PMT, 2013.

CALDERÓN-HERNÁNDEZ, José Wilmar et al. **Influence of Tempering Heat-treatment on the Titting Corrosión Resistance and on the Intergranular Corrosión Susceptibility of a Supermartensitic Stainless Steel**. Congreso Internacional Materiales. Paipa – Boyacá.Colombia, 2015.

CALDERÓN-HERNÁNDEZ, José Wilmar et al. **Intergranular Corrosion in a Supermartensitic Stainless Steel Containing 0.06N-0.025Nb-0.1V**. In: SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH, 10., Maragogi - Al. Simpósio acadêmico. São Paulo - Sp: Emcr, 2012. p. 1 – 3, 2012b

CALDERÓN-HERNÁNDEZ, José Wilmar. **Efeito da Temperatura de Solubilização e da Concentração de Íons Cloreto e Sulfato sobre a Resistência à Corrosão por Pite dos Aços Inoxidáveis Austeníticos 17Cr-6Mn-5Ni e UNS S30403**. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012a.

CAMILLO, A. P. C, et al. **Efeito do Revenido na Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Supermatensíticos**. Revista da Escola de Minas , v.63, p.117-122, 2010.

CARROUGE, D.; BHADSHIA, H. K. D. H.; WOOLLIN, P. **Effect of d-ferrite on Impact Properties of Supermartensitic Stainless Steel Heat Affected Zones**. Science and Technology of Welding and Joining, p.378-389, 2004.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e Ferros Fundidos**. 6º Edição. ed. Publicado da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo, 1990.

CLAYTON C. R. e OLEJFORD I. **Passivity of Austenitic Stainless Steels**. In Corrosion Mechanisms in theory and Practice, Mark and Dekker Inc, Paris, France, 3ed. p. 175-199, 1995.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Reading, Massachusetts, USA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 2ed., 1948.

DAVIS, J. R. ASM. Speciality Handbook: **Stainless Steels**. Ohio, ASM International, 1994.

DILLON, C. P. **Corrosion of Stainless Steel**. In: Corrosion Resistance of Stainless Steels, New York: Marcel Dekker, Inc., 1995, p. 25–28.

DUFRANE, J. J. **Metallurgical Basis for the Development of Weldable Martensitic Stainless Steels**. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. In: Anais.Bruxelas, 1999. p. 19-24.

FONTANA, M. G., **Corrosion Engineering**, 3rd ed., McGraw-Hill, NY, 1986, p. 376.

FRANKEL, G. S. **Pitting Corrosion**, ASM Metals Handbook - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, vol. 13A, 2003.

GOLDSTEIN, J.I. et al. **Scanning Slectron Microscopy and X-ray Microanalysis**: a text for biologists, materials scientists, and geologists. 2 ed. New York: Plenum PRESS, 2003. 689 P.

HANSEN, M; K. ANDERKO, K, 1958 apud SCHEUER, C. J. **Cementação a Baixa Temperatura do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420 assistida por plasma**. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

HENKE, S. L.; Paredes, R. S. C.; Capra, A. R. **Desenvolvimento da ferrita Delta na Solda e ZTA Resultante de Soldagem Plasma Pulsada em um Aço Inoxidável Supermartensítico**. Soldag. insp. vol.18 no.1 São Paulo Jan./Mar. 2013

HENKE, S. L. **Efeito da Soldagem Plasma Pulsada na Microestrutura e Resistencia à Fadiga de um Aço Inoxidável Supermartensítico**. Tese de Doutorado-Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica-Universidade Federal do Paraná. Curitiba PR, 2010.

HERRING, DANIEL H. **A Discussion of Retained Austenite**. IndustrialHeating.com. Disponível em: <http://www.heat-treatdoctor.com/documents/RetainedAustenite.pdf>. Acesso em 12 de outubro. 2015.

HONEYCOMBE, R. W. **Aços, Microestrura e Propriedades**. Londres: Edward Arnold LTd, 1981.

HONEYCOMBE, R. W. K.; BHADESHIA, H. K. D. H. **Steels: Microstructure and Properties**. 3. ed. Elsevier, 2006. p183-203

INFOMET. **06 - Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação**. Disponível em <<http://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?codConteudo=208>>. Acesso em 13 de julho. 2015. Journal homepage:< www.elsevier.com/locate/matchemphys>. Elsevier B.V. 2013

KIMURA, M. et al. **Effect of Retained Austenite on Corrosion Performance for Modified 13% Cr steel pipe**. Corrosion 57, p. 433-439, 2001.

KNUTSEN, R. D.; BALL, A. **The Influence of Inclusions on the Corrosion Behavior of a 12 wt% chromium steel**. Corrosion, vol. 47, no. 5, p. 359–368, 1991.

KONDO, K. et al. **Alloy Design of Super 13Cr martensitic stainless steel (development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1)**. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. In: Anais. Bruxelas, 1999. p. 11-18.

KRUGER, J. **Passivity**. ASM Metals Handbook – Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, vol. 13A, 2003.

KUBASCHEWSKI, O. **Iron-Binary Phase Diagrams**. Berlin-Heidelberg – New York: Springer; Dusseldorf: Verlag Stahleisn m. b. H. 1982

KURELO, B. C. E. S. **Nitretação de Aços Inoxidáveis: Austenítico (AISI 316), Supermartensítico (HP13Cr) e Martensítico (AISI 420) por Descarga luminosa e descarga luminosa com gaiola catódica**. 2013. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2013.

KWIETNIEWSKI, C. E. F; KISS, F.J. 2010. **Metalografia e Tratamento Térmico de Aços e Ferros Fundidos**. Laboratório de Metalurgia física –LAMEF. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

LECKIE, H. P.; UHLIG, H. **Environmental Factors Affecting the Critical Potential for Pitting in 18–8 Stainless Steel**. 113(1262), 1966.

LIM, L.C. et al. **Tempering of AISI 403 Stainless Steel**. Materials Science and Engineering A, v.171, p.13-19, 1993.

LIPPOLD, John C.; KOTECKI, Damian J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005. 357 p.

LIZLOVS e BOND, 1969 apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA S. **Pitting Corrosion of Metals**. National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston – Texas, US, p. 143-193, 1986.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. **Recent Developments in Stainless Steels**. Materials Science and Engineering R. Hong Kong, p. 39-104. 26 abr. 2009. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/mser>. Acesso em: 20 out. 2009.

LONG, Jinming et al. **Effect of Cl⁻ Content, pH Value and CO₂ on Electrochemical Corrosion Features of Cr15 Super Martensitic Stainless Steel**. Advanced Materials Research Vol 738 (2013) pp 92-96

MA, X et al. **Role of Nb in 13Cr Super-martensitic Stainless Steel**. Metallurgy and materials. INOX 2010. 179-185p. Ouro Preto, 2013.

MA, X. et al. **Studies on Nb Microalloying of 13Cr Super Martensitic Stainless Steel**. Metallurgical and Materials Transaction A, v. 43A, p.4475 a 4486, Dezembro de 2012.

MARTINS, M. **Caracterização Microestrutural-mecânica e resistência a Corrosão do Aço Inoxidável Superduplex ASTM A890 / A890M Grau A.**, Tese de doutorado. Área de Inter-unidades em Ciências e Engenharia de Materiais, IFSC/USP, 2006.

MATHERS, Gene. **Precipitation Hardening Stainless Steels**. The Welding Institute. Disponível em: <http://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/precipitation-hardening-stainless-steels-102/>. Acesso em 29 de setembro, 2015.

MCGUIRE, Michael. **Stainless Steels for Design Engineers**. Ohio: ASM International, 2008. 305p.

MIAO, B. et al. **Microstructure of Tempered AISI 403 Stainless Steel**. Materials Science and Engineering A, v.171, p.21-33, 1993.

NASCIMENTO, F. C.; MEI, P. R. **Caracterização das Propriedades Estruturais, Mecânicas e Tribológicas do Aço Superaustenítico ASTM A 744Gr.CN3Mn**. In: XI Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, São Paulo, pp. 1-10, 2012.

FARIAS, J. M. de. **Efeitos do Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex Utilizados na Indústria de Petróleo**. Programa de Engenharia da COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 53p, 2013.

OLIVEIRA, Mariana Perez de. **Influência da Adição de nióbio sobre as Propriedades Mecânicas e de Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos**. 2015. 154 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Ciências, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

OZAWA, K.; ENGELL, H.J. apud SEDIRKS, A.J. **Metallurgical Aspects of Passivation of Stainless Steels**. In Stainless Steels'84, The Institute of Metals, p. 125-133, London, 1985.

PADILHA, A. F. **Microscopia Eletrônica de Transmissão**, São Paulo, EPUSP, 2004.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus, 1994. 170 p.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; GUEDES, L. C. **Stainless Steel Heat Treatment**. In: TOTTEN, G. E. *Steel heat treatment handbook*. 2 ed. Boca Raton, USA: Taylor & Francis, 2007. cap. 12. p. 695-739.

PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. **Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels**. ISIJ International, v.42, n.4, p.325-337, 2002.

PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Hemus Editora Limitada, São Paulo, 349p. 1997.

PADILHA, A.F.; FILHO, F.A. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo, Brasil: Editora Hemus, 2004.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**, V1- V2. Manual Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

PAREDES, Ramon S. Cortés. **Aços Inoxidáveis: Metalurgia e Soldabilidade**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba [s. n.], 2011. Texto do Curso de Aços Inoxidáveis Metalurgia e Soldabilidade (Apostila), 2011.

PASSANANTE, C.; OLIVEIRA, M. P.; CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W., HINCAPIE-LADINO, D. e ALONSO-FALLEIROS, N. **Influência da Porcentagem da Fase Ferrita Delta na Resistência à Corrosão por Pite de um Aço Inoxidável Supermartensítico**. 69º Congresso Anual da ABM Internacional, São Paulo, julho. 2014.

POHLMAN, Steven L. **ASM Metals Handbook – Forms of corrosion: General corrosion**, vol. 13, 2003

POURBAIX, Marcel. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. 2nd ed. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974, p. 256–269.

POURBAIX, Marcel. **Lectures on Electrochemical Corrosion**. Springer US Plenum Press. New York-London(1973). p151.

QIN, B.; WANG, Z. Y.; SUN, Q. S. **Effect of Tempering Temperature on Properties of 00Cr16Ni5Mo Stainless Steel**. In *Materials Characterization 59*, Elsevier, p.1096-1100, 2007.

RHO S. B.; HONG H. U.; NAM, S.W. **The Effect of d-ferrite on Fatigue Cracks in 304L Steels**. International Journal of Fatigue 22, 2000, p683-690.

ROBERGE, Pierre R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: ASM International, 1999. p. 723-742.

RUI, Jiaqun et al. **Influence of pH on the Electrochemical behavior of 00Cr15Ni7Mo2Cu2 Supermartensitic Stainless Steel in 3.5% NaCl Solutions**. Advanced Materials Research Vols 581-582, p.1058-1061, 2012.

SÁNCHEZ-CABRERA, V. M. et al. **Effect of Preheating Temperature and Filler Metal Type on the Microstructure, Fracture Toughness and Fatigue Crack Hrowth of Stainless Steel Welded Joints**. Materials Science and Engineering, A 452-453, p 235-243, 2007.

SCHEUER, Cristiano José. **Cementação a Baixa Temperatura do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420 Assistida por Plasma**. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SCHWEITZER, Philip A. **Fundamentals of Metallic Corrosion: atmospheric and media corrosion of metals**. 2. ed. Boca Raton, Flórida, Estados Unidos: Crc Press – Taylor & Francis Group, 2007. 110p.

SEDRICKS, A.J. **Corrosion of Stainless Steel**. 2.ed. New York, John Wiley. 1996.

SHEWMON, P. G. **Martensite in Transformations in Metals**. EUA: McGRAW-HILL Company, 1969, 322–346p.

SHREIR, L.L. **Corrosion, Metal/Environment reaction**. Vol 1. London, Newnest-Butterworths. Vol. 1, p. 1-114 (1976).

SILVA, G. F. **Influência do Tratamento Térmico as Propriedades de um Aço Supermartensítico Ligado ao titânio**. 2009. 108 p. Rio de Janeiro. Tese de mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal Fluminense

SMUK, Olena. **Microstructure and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steel**. Tese de doutorado. Department of Materials Science and Engeneering, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2004.

SONG, Y.Y. et al. **Reversed Austenite in 0Cr13Ni4Mo Martensitic Stainless Steels**. National Institute for Materials Science, Sengen 1-2-1, Tsukuba 305-0047, Japan. Contents lists available at ScienceDirect. Materials Chemistry and Physics

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, S. **Pitting Corrosion of Metals**. National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston – Texas, US, 1986.

THELNING, K.E. – **Steel and Its Heat Treatment**, Ed. Butterworths & Co.,1984.

TZANEVA, B. **Effect of pH on the Corrosion behavior of High Nitrogen Stainless Steel in Chloride Medium**. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 48, 4, 2013, p.383-390. Technical University of Sofia, Bulgaria.

VIYANIT, E. **Numerical Simulation of Hydrogen Assisted Cracking in Supermartensitic Stainless Steel Welds**. Tese: Universidade de Bundeswehr. Hamburgo, 2005.

WASHKO, S. D.; AGGEN, G. **Wrought Stainless Steels**. In: ASM handbook –properties and selection: irons, steels, and high performance alloys. ASM International, v. 1, 1998.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1. ed. São Paulo, SP: Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, 2003. v. 1. 166 p.

YONEKUBO, Ariane Emi. **Caracterização Microestrutural do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32520 (UR 52N+) Processado por Moagem de Alta Energia**. 2010. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

ANEXO A

Resultado de análise química de Nb e Mo emitido pelo Instituto de Pesquisas tecnológicas (IPT) (Relatório de Ensaio N° 1 053 890-203) (CALDERÓN-HERNANDÉZ, 2016).

Análise de verificação dos teores de Nb e Mo (porcentagem em massa), realizadas pelo IPT (Relatório de Ensaio N° 1 053 890-203)				
Identificação	Fornecido		Verificação (Relatório IPT)	
Elementos químicos	Nb	Mo	Nb	Mo
SM1MoNb	0,11	1,08	0,11 + 0,01	1,03 + 0,05