CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

Influência dos Tratamentos Térmicos na Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos Ligados ao Nitrogênio e ao Vanádio.

Pedro Soucasaux Pires Garcia

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título/certificado em Doutorado em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais.

Orientador(a): Juan Manuel Pardal

Orientador(a): Javier Alejandro Carreno Velasco

Rio de Janeiro
Junho de 2021

Influência dos Tratamentos Térmicos na Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos Ligados ao Nitrogênio e ao Vanádio.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título/certificado em Doutorado em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais.

Pedro Soucasaux Pires Garcia

Banca Examinadora:

Presidente, Professor Dr. Juan Manuel Pardal (CEFET/RJ) (Orientador)

Dr. Javier Alejandro Carreno Velasco (INT/RJ) (Orientador)

Professor Dr. Sérgio Souto Maior Tavares (CEFET/RJ)

Professor Dr. Humberto Nogueira Farneze (CEFET/RJ)

Professor Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu (UFC)

Professor Dr. Leonardo Sales Araújo (COPPE/UFRJ)

Rio de Janeiro
Junho de 2021

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

G216 Garcia, Pedro Soucasaux Pires
Influência dos tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades mecânicas de aços inoxidáveis supermartensíticos ligados ao nitrogênio e ao vanádio / Pedro Soucasaux Pires Garcia — 2021.
180f. : il. color. , enc.

Tese (Doutorado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2021.
Bibliografia : f. 169-180
Orientador: Juan Manuel Pardal
Coorientador: Javier Alejandro Carreno Velasco

1. Aços Inoxidáveis. 2. Aço de alta resistência. 3. Nitrogênio. 4. Vanádio. 5. Aço – Propriedades mecânicas. I. Pardal, Juan Manuel (Orient.). II. Velasco, Javier Alejandro Carreno (Coorient.). III. Título.

CDD 669.142

Elaborada pela bibliotecária Tania Mello – CRB/7 nº 5507/04

DEDICATÓRIA

À memória de Alessandro Felipe Rodrigues Novaes, Jôneo Lopes do Nascimento e a todos os colegas e amigos que sofreram perdas durante esse difícil período que vivemos.

AGRADECIMENTOS

A meu orientador Juan Manuel Pardal, por todo o conhecimento transmitido, seja ele agregado ao meu desenvolvimento profissional, ou simplesmente às coisas simples da vida. Obrigado por além de ser meu orientador, ter se tornado um grande amigo ao longo dessa longa jornada.

Ao meu orientador Javier Alejandro Carreno Velasco, pelos ensinamentos e brilhantes propostas que enriqueceram as análises realizadas, além da paciência e disponibilidade, auxiliando a execução de grande parte das etapas necessárias para a conclusão desse trabalho.

Aos colegas e amigos do LABMETT e LEM, que tornaram cada dia de trabalho mais leve e prazeroso. Destacando Hugo Igreja, Brígida Bastos e Leosdan Noris, que compartilharam grande parte dos desafios do dia a dia.

A toda a equipe do LAH2S, CENANO e LACPM por todo o apoio, conhecimento e motivação durante a realização deste trabalho, destacando Hugo Keide, Rejane, Robson, Carla e Alan que muito me ajudaram na execução dos ensaios de caracterização.

Ao professor Jorge Cardoso, da UFC, por toda a ajuda na realização das simulações termodinâmicas, e pela boa companhia no período que esteve conosco no rio.

Ao professor Sérgio Souto, que em muito contribuiu para a execução e desenvolvimento desta tese, assim como também em muitos aspectos de minha caminhada.

Ainda, agradeço aos meus familiares por todo o apoio, especialmente à Caroline Guimarães, minha amada companheira que sempre me incentivou durante toda essa empreitada.

E finalmente, agradeço à CAPES e EMBRAPII pelo financiamento e bolsa de pesquisa, tornando possível o desenvolvimento deste e de muitos outros trabalhos e projetos que visam engrandecer o desenvolvimento tecnológico de nosso país.

RESUMO

Influência dos Tratamentos Térmicos na Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos Ligados ao Nitrogênio e ao Vanádio.

Atualmente, as demandas da indústria de óleo e gás centralizam-se na exploração de poços cujas condições de operação são cada vez mais severas. Nesse cenário, no que tange às tubulações de processo, é requerida a utilização de ligas de elevada resistência à corrosão (*CRA*), aliadas a altas propriedades mecânicas visando ainda o seu menor custo possível. Levando em consideração esses quesitos, resulta promissora a aplicação de aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM), que apresentam preço mais competitivo frente aos aços inoxidáveis duplex (AID) e ligas base níquel. Esses fatos justificam o desenvolvimento de diversos graus comerciais a partir do tradicional aço inoxidável martensítico (AIM) contendo 13% de cromo. Porém, com a introdução de elementos microligantes, tem-se a alteração do comportamento mecânico e da resposta desses materiais perante o tratamento térmico de revenido realizado, vital para garantir as propriedades predeterminadas e atender os requisitos das normas de projeto. Dessa forma, é possível encontrar designações comerciais de AISM contendo adições de titânio, nitrogênio e/ou vanádio. Apesar da influência do titânio como elemento microligante ter sido avaliada em estudos recentes, ainda existe a necessidade de avaliar a influência do nitrogênio e do vanádio nas propriedades mecânicas e microestruturais. Assim sendo, este trabalho tem como objetivo caracterizar as propriedades supracitadas em diversas condições de revenido, definindo ainda como as alterações microestruturais advindas dos diferentes tratamentos irão interagir com as propriedades mecânicas do material. Dessa forma, as alterações microestruturais foram caracterizadas com auxílio de microscópio ótico e de microscópio eletrônico de varredura, sendo esta análise ainda complementada por difração de raios-X, quantificando-se o percentual de fases presentes. As propriedades mecânicas foram verificadas através de ensaios de dureza, microdureza e tração com baixa taxa de deformação. Os resultados indicam uma maior sensibilidade das propriedades avaliadas na liga contendo nitrogênio como elemento microligante, uma vez que o dito elemento, quando em solução sólida, impacta fortemente nas temperaturas de início de reversão da austenita (A_1) e de início de transformação martensítica (M_s), refletindo diretamente na estabilização da austenita reversa e na formação de carbonitretos nos tratamentos de revenido assim efetuados. Contudo, observa-se grandes diferenças na formação de blocos e pacotes de martensita, assim como no processo de endurecimento secundário de ambas as ligas, que pode ser condicionante no atendimento às normas de projeto para aplicações em ambiente contendo H_2S e CO_2.

Palavras-chave: Aços Inoxidáveis Supermartensíticos; Nitrogênio; Vanádio; Tratamentos Térmicos; Propriedades Mecânicas; Caracterização Microestrutural;

ABSTRACT

Influence of Heat Treatments on Microstructure and Mechanical Properties of Nitrogen and Vanadium Alloyed Supermartensitic Stainless Steels.

The current demands of the oil and gas industry are centered on the exploration of wells with increasingly severe operating conditions. In this scenario, when it comes to process piping, it is necessary to employ high corrosion resistance alloys (CRA), which also need to present high mechanical properties and the lowest possible cost. Considering these requirements, the application of super martensitic stainless steels (SMSS) is promising, which have a more competitive price compared to duplex stainless steels (DSS) and nickel-based alloys. These facts justify the development of several commercial grades from the traditional martensitic stainless steel (MSS) containing 13% chromium. However, with the introduction of microalloying elements, there is a change in the mechanical behavior and the tempering response of these materials, which is vital to guarantee the predetermined properties and meet the requirements of the design standards. In this way, it is possible to find SMSS commercial grades containing titanium, nitrogen, and/or vanadium additions. Although the influence of titanium as a microalloying element has been evaluated in recent studies, the influence of nitrogen and vanadium at the mechanical and microstructural properties has yet to be thoroughly understood. Therefore, this work aims to characterize these properties after tempering at different temperatures, further defining how the resulting microstructural changes will interact with the material's mechanical properties. Thus, the microstructural changes were characterized by light optical (LOM) and scanning electron microscopy (SEM), complemented by X-ray diffraction, to quantify the volume fraction of the present phases. The mechanical properties were accessed by hardness, microhardness and slow strain rate tensile tests. The results indicate a greater sensitivity of the microstructure and mechanical properties for the nitrogen alloyed SMSS, since this element, when in solid solution, strongly impacts the austenite reversion temperature (A_1) and martensite start (M_s) temperatures, reflecting at the stabilization of reverse austenite and the formation of carbonitrides at tempering. However, there are great differences in the martensite packets formation, as well as in the secondary hardening process of both.

Keywords: Supermartensitic Stainless Steel; Nitrogen; Vanadium; Heat Treatment; Mechanical Properties; Microstructural Characterization;

SUMÁRIO

1- Introdução 10
2- Revisão Bibliográfica 13
2.1 – Ligas Resistentes à Corrosão Para Utilização no Setor de Óleo e Gás 13
2.2 – Aços Inoxidáveis 14
2.2.1 - Aços Inoxidáveis Como Liga Para Tubulações da Indústria de Óleo e Gás 19
2.3 – Aços Inoxidáveis Martensíticos e Supermartensíticos 21
2.3.1 – Transformações de Fases 23
2.3.2 – Simulações Termodinâmicas Computacionais (Thermo-Calc®) 28
2.3.3 - Martensita 34
2.3.4 - Ferrita-δ 35
2.3.5 - Austenita 38
2.3.6 – Precipitados e Fases Intermetálicas 43
2.3.7 - Influências da Composição Química 45
2.3.8 - Propriedades Mecânicas 53
2.3.9 – Evolução Microestrutural 64
2.3.10 - Caracterização Microestrutural 69
3- Materiais e Métodos 75
3.1 - Preparação de Amostras e Corpos de Prova 75
3.1.1 – Materiais 75
3.1.2 – Remoção dos Corpos de Prova e Amostras 76
3.1.3 – Análise da Composição Química 77
3.1.4 – Simulações Termodinâmicas 78
3.1.5 – Tratamentos Térmicos 78
3.2 – Caracterização Microestrutural 80
3.2.1 - Microscopia Ótica (MO) 80
3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 81
3.2.3 – Difração de raios-X (DRX) 83
3.3 – Propriedades Mecânicas 86
3.3.1 – Dureza 86
3.3.2 - Microdureza 86
3.3.2 - Ensaios de Tração com Baixa Taxa de Deformação (BTD) 86
4- Resultados e Discussões 89

4.1 – Análise da Composição Química 89
4.2 – Simulação Termodinâmica 90
4.3 – Caracterização Microestrutural 98
4.3.1 – Microscopia Ótica 98
4.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 114
4.3.3 – Difração de Raios-X 129
4.4 – Propriedades Mecânicas 143
4.4.1 – Ensaios de Dureza 143
4.4.2 – Ensaios de Tração com Baixa Taxa de Deformação (BTD) 149
4.4.3 – Modelagem da Região Plástica das Curvas 160
5- Conclusões 165
6- Sugestão de Trabalhos Futuros 167
7 – Referências Bibliográficas 169

1 – Introdução

Tradicionalmente, os aços carbono são os principais materiais empregados na construção de campos de produção de óleo e gás devido a seu baixo custo e alta disponibilidade. Porém, com o crescimento da demanda nesse setor, torna-se necessário explorar poços mais profundos apresentando condições de operação de grande severidade (KULKARNI et al., 2015). Como exemplo, é possível citar potenciais aplicações em ambientes de poços com altas pressões parciais de CO_2, contendo traços de H_2S, presença de ácidos orgânicos e alta concentração de cloretos nas águas de formação. Nesse contexto, Frankel et. al. (2003) citam poços de até 6000 m de profundidade, onde a temperatura beira os 230°C, com pressões parciais de CO_2 e H_2S da ordem de 3000 psi (20,7 MPa) e 7000 psi (48,3 MPa), respectivamente. Assim, as pressões resultantes comumente atingem valores entre 5000 e 20000 psi (34,5 e 138,0 MPa). Adicionalmente, os produtos de poços produtores de gás e condensado são resfriados a temperaturas na ordem de 1 a 4°C, ao atingirem o leito marinho, podendo resultar em uma condensação adicional de água e contribuindo para o mecanismo de corrosão dos materiais.

Dessa forma, a indústria de óleo e gás requer ligas com maior resistência à corrosão, sendo estas identificadas como *corrosion resistant alloys* (*CRA*'s) para construção de equipamentos de produção primária e dutos de transporte submarinos (HONDA et. al., 2012; MERCER; MAS; KREYSA, 2002). Nesse contexto, Marchebois et. al. (2007) salientaram que o emprego de ligas de aço inoxidável martensítico (AIM) são historicamente uma solução bastante atrativa em aplicações envolvendo ambientes com presença de CO_2, conhecidos como *"sweet service"*. Entretanto, a utilização do AIM 13Cr convencional torna-se bastante limitada em casos mais severos, sendo requerida resistência à corrosão sob tensão apropriada em meio contendo sulfetos, assim como outros meios onde é requerida uma alta resistência à corrosão localizada.

Desse modo, surge como uma alternativa atrativa o emprego dos aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM), tendo em vista que têm sido amplamente empregados em dutos rígidos submarinos, apresentando-se como uma alternativa aos aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) em ambientes com presença de CO_2, e suas combinações com H_2S, dado que principalmente exibem comparativamente

um menor custo (EVERSON; JOHNSON, 2001; HONDA et al., 2012). Estas ligas se destacam por possuírem teor reduzido de carbono, aliado às adições controladas de molibdênio (Mo) e níquel (Ni), além de outros elementos microligantes, tais como nitrogênio (N), vanádio (V) e titânio (Ti), possibilitando desse modo a obtenção de uma microestrutura martensítica de baixa dureza quando comparada com os martensíticos convencionais, perante um tratamento térmico de solubilização ou têmpera. Entretanto, a realização subsequente de tratamentos térmicos de revenido promove mudanças microestruturais que, dependendo do elemento microligante adicionado, podem agir em benefício ou detrimento das propriedades destas ligas em função do ciclo de revenido aplicado.

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência de diferentes tratamentos térmicos de revenido nas propriedades mecânicas dos AISM UNS S41425 e UNS S41427, caracterizados por possuírem nitrogênio e vanádio como elementos microligantes, respectivamente. Assim, foram realizadas, nas distintas condições de tratamento térmico, ensaios de dureza pelos métodos Vickers, Rockwell e portátil pelo método baseado na Impedância ultrassônica de contato (*UCI*), além de microdureza Vickers visando correlacionar as medidas assim praticadas. Sob as condições de tratamento supracitadas foram também realizados ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD). Por fim, as alterações microestruturais decorrentes dos tratamentos térmicos foram caracterizadas através de microscopias ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), sendo complementadas por ensaios de difração de raios-X (DRX), com o intuito de detectar e quantificar a austenita reversa sob essas condições.

Finalmente, o presente trabalho exibe o melhor compromisso entre as propriedades supracitadas em AISM ligados ao nitrogênio e ao vanádio, de acordo com o ciclo de tratamento empregado, permitindo ainda estabelecer uma correlação dessas propriedades com AISM tradicionais ligados ao titânio (Ti). Assim sendo, é possível afirmar que a liga contendo nitrogênio apresentou maior variação nas propriedades mecânicas em função do tratamento térmico aplicado. Apesar disso, ambas as ligas exibiram endurecimento secundário decorrente do revenido em altas temperaturas, estando fortemente relacionado à precipitação de carbonitretos. No aspecto microestrutural, ambas as ligas exibem uma matriz martensítica em ripas, porém a liga contendo nitrogênio apresentou blocos e pacotes mais finos. Ressalta-se contudo, que a

liga contendo vanádio apresentou compostos precipitados mais finos em comparação com a amostra contendo nitrogênio. Esses fatos permitem concluir que, diferentemente da designação UNS S41425, a designação UNS S41427 atende aos requisitos normativos da NACE MR0175 no que tange ao valor limite de dureza efetuando-se um revenido simples à 650ºC por 1h.

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Ligas Resistentes à Corrosão Para Utilização no Setor de Óleo e Gás

A definição formal para ligas resistentes à corrosão para utilização no setor de óleo e gás é de *Corrosion Resistant Alloys (CRA)*, cuja definição pode ser encontrada na NACE MR0175/ISO 15156-1 (2015). Nessa norma é considerada como *CRA* a toda liga utilizada em campos petrolíferos capaz de resistir à corrosão uniforme e localizada, quando o uso dos aços carbono sob estas condições fica suscetível a esses tipos de corrosão. Assim sendo, existe uma vasta gama de ligas classificadas como *CRA* voltadas para aplicações no setor de óleo e gás, como apresentado pelo fluxograma da Figura 1 (SUMITOMO METALS, 2019). Nesse fluxograma simplificado apresenta-se uma classificação sucinta das *CRA* em função das pressões parciais de CO_2 e H_2S e da temperatura do meio, embora outras características importantes como o pH e a presença de cloretos também deveriam ser levadas em consideração na seleção. Nessa figura, ainda é possível verificar os principais materiais utilizados na indústria petrolífera, em forma de produtos tubulares (*Oil Country Tubular Goods – OCTG*), tanto para transporte quanto para extração de petróleo e gás. De uma forma geral, é possível afirmar que os Aços Inoxidáveis Duplex (AID) são utilizados nesse segmento embora os Aços Inoxidáveis Martensíticos (AIM) e Supermartensíticos (AISM) representem uma grande parcela na utilização como liga *CRA*, principalmente devido à sua alta resistência mecânica aliada a uma aceitável resistência à corrosão quando comparados com os AID.

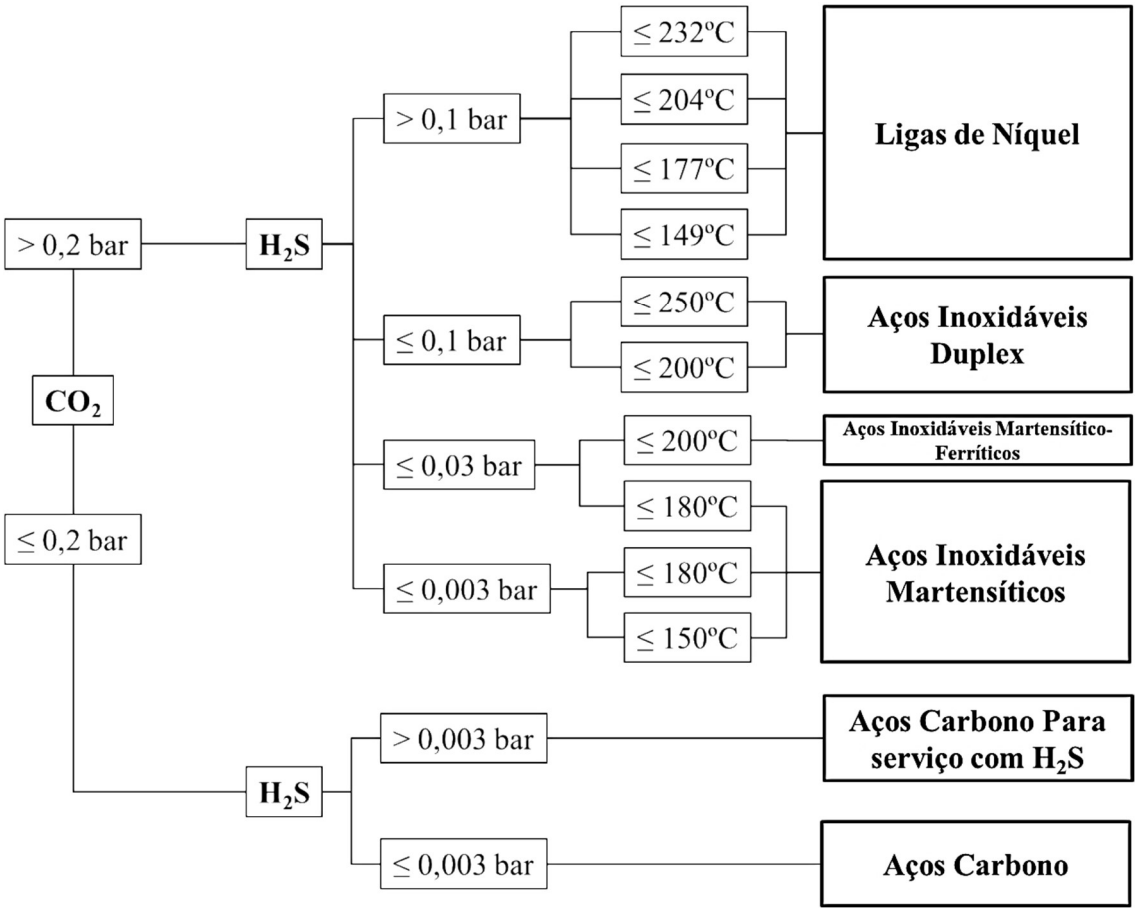


Figura 1 – Ligas *CRA* (*Adaptada de* SUMITOMO METALS, 2019).

2.2 – Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis (AI) podem ser definidos como ligas ferrosas que possuem adições de cromo em percentuais iguais ou superiores a 11%, além de teor de carbono controlado (MCGUIRE, 2008). Segundo Silva & Mei (2010), a adição de cromo tem como principal objetivo conferir aumento na resistência à corrosão. Esta resistência é garantida devido à alta concentração de cromo em solução sólida, o que permite a formação de uma fina camada protetora de óxido de cromo (Cr_2O_3) que impede o avanço dos processos corrosivos. A esse fenômeno é dado o nome de passivação e, a formação ou não desta camada, sua impermeabilidade e taxa de dissolução no meio corrosivo serão fatores preponderantes e definidores da taxa de corrosão no metal (LO; SHEK; LAI, 2009; SEDRIKS, 1996).

Além de serem distinguidos pelo teor de cromo, os aços inoxidáveis AI são diferenciados em famílias ou grupos principalmente atribuídos à microestrutura resultante principalmente em função dos outros elementos de liga que a compõem, assim como em algumas famílias também são influenciados pelo tratamento térmico praticado. Entretanto, a variedade de elementos de liga proporciona uma alta gama de materiais com propriedades diferenciadas, que por sua vez irão depender das fases e dos precipitados que, conforme mencionado, constituirão a microestrutura resultante do material (MCGUIRE, 2008).

As principais famílias comerciais de aços inoxidáveis são compostas pelos Aços Inoxidáveis Austeníticos (AIA), Ferríticos (AIF) e austeno-ferríticos conhecidos como *duplex* e *superduplex* (AID e AISD), além dos Martensíticos e Supermartensíticos (AIM e AISM) assim como dos endurecíveis por precipitação ou *Precipitation Hardening* (*PH*) (DAVIS, 1998).

Inicialmente, de modo a distinguir as famílias de aços inoxidáveis, torna-se importante ter conhecimento sobre a influência dos elementos de liga na estabilização das fases em equilíbrio para diversas temperaturas. Nesse sentido, a Figura 2 apresenta o diagrama Fe-Cr, no qual exibe as fases presentes em equilíbrio em função da temperatura e do teor de cromo. Através desse diagrama, é possível observar a denominada "lupa" austenítica (γ) na qual seu campo de extensão dependerá da proporção de elementos constituintes da liga formadores de ferrita denominados de ferritizantes, assim como daqueles formadores de austenita ou conhecidos como austenitizantes. De acordo com a Figura 2, durante o processo de resfriamento da liga não será evidenciada uma transformação ($\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$) para teores de cromo usuais de liga de aços inoxidáveis, ou seja, haverá uma ausência da transformação de fase em estado sólido e, por exemplo, a mesma não poderá ser submetida a um processo de austenitização perante um processo de tratamento térmico de têmpera. Assim, a ferrita advinda de elevadas temperaturas permanecerá estável independentemente do resfriamento imposto podendo-se obter uma microestrutura inoxidável ferrítica de grão grosseiro. Nesses casos, um processamento termomecânico adequado, somado à adição de determinados elementos microligantes, proporcionam um refino de grão microestrutural outorgando propriedades adequadas aos então denominados Aços Inoxidáveis Ferríticos (AIF).

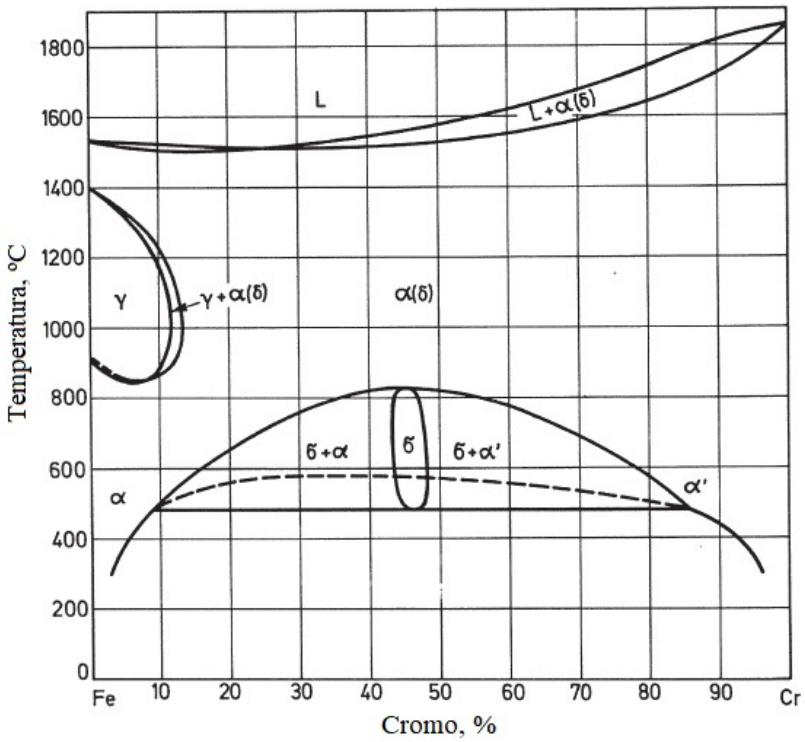


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (*Adaptado de* FOLKHARD, 1988).

Entretanto, o carbono como elemento de liga afeta o domínio de extensão da lupa austenitica, aumentando assim o campo de estabilidade desta fase, porém destaca-se também a influência desse elemento associada diretamente à resistência mecânica do material e, de certa forma, responsável pela redução da resistência à corrosão (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; FOLKHARD, 1988). Assim destaca-se pela Figura 3 que adições pequenas desse elemento associado a outro elemento austenitizante, nesse caso o nitrogênio, proporcionam uma expansão ostensiva da lupa austenítica, podendo, desse modo, obter mediante tratamento térmico de têmpera, aços inoxidáveis de estrutura martensítica conhecidos como AIM (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; FOLKHARD, 1988; LIPPOLD; KOTECKI, 2005). Contudo, Carrouge (2002) destaca que, apesar de se tratar de um elemento fortemente austenitizante, o carbono contribui de forma muito acentuada para o aumento da dureza da martensita em decorrência do processo de tratamento térmico imposto, propiciando desse modo, uma maior susceptibilidade ao mecanismo de Corrosão Sob Tensão (CST) assim como à fragilização pelo hidrogênio desta família de ligas.

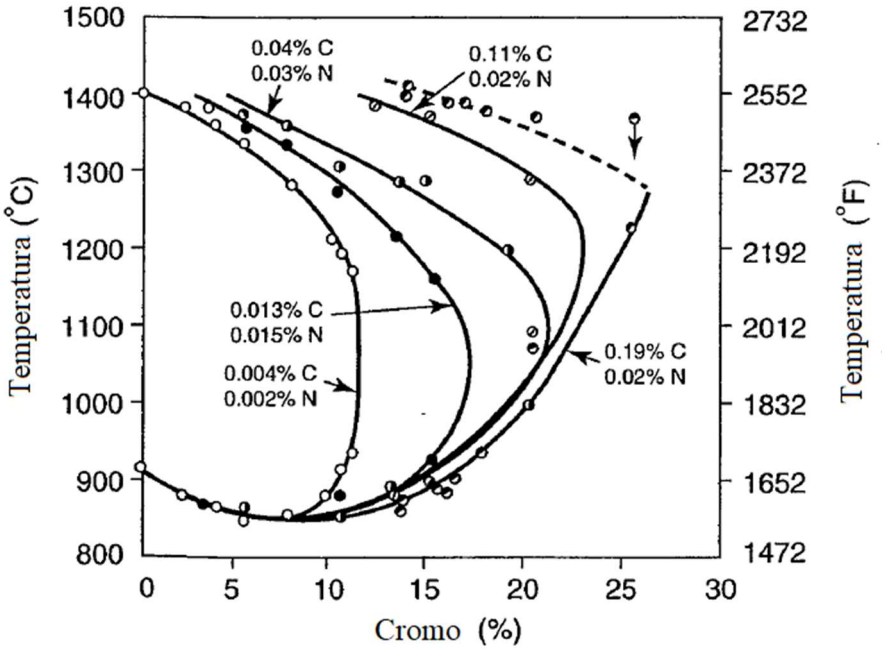


Figura 3 – Influência do carbono e do nitrogênio como elemento de liga no comportamento da lupa austenítica. (*Adaptada de* LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

Assim sendo, ao ser adicionada uma quantidade suficientemente elevada de elementos austenitizantes pode ocorrer de que a austenita permaneça ainda estável na temperatura ambiente. Nesse sentido, o níquel é o principal elemento adicionado e, em quantidades predeterminadas, é capaz de estabilizar a fase γ até mesmo em temperaturas muito abaixo da ambiente (LIPPOLD; KOTECKI, 2005). Dessa forma, os denominados Aços Inoxidáveis Austeníticos (AIA) possuem um balanço predeterminado de cromo e níquel e outros elementos que permitem obter uma liga com elevada resistência à corrosão quando comparada com os AIM convencionais. Além disso, estas ligas, de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) possuem um elevado coeficiente de encruamento, podendo ser endurecidas por trabalho a frio. Ainda, esta estrutura CFC tem a vantagem de não apresentar transição dúctil-frágil, mantendo boa tenacidade mesmo em serviços criogênicos.

Entretanto, o balanço predeterminado de elementos austenitizantes e ferritizantes pode promover na liga, perante adequado tratamento térmico, a coexistência das fases ferrita e austenita na temperatura ambiente. A Figura 4 denota a influência do níquel na microestrutura resultante de aços inoxidáveis. Desse modo, os aços inoxidáveis austeno-

ferríticos, conhecidos como Aços Inoxidáveis *Duplex* (AID) se caracterizam por possuírem propriedades mecânicas elevadas, produto da fina microestrutura bifásica composta por aproximadamente 50% de ilhas de austenita (γ) de estrutura cúbica de face centrada (CFC) em uma matriz ferrítica (α) de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Devido ao alto teor de elementos de liga, de acordo com o índice equivalente de resistência ao pite (*PRE*), podem ser diferenciados entre Aços Inoxidáveis *Duplex* (AID) e *Superduplex* (AISD). Assim, apesar do custo elevado, estas ligas são amplamente requeridas em serviços com alta resistência mecânica e à corrosão. Entretanto, um estrito controle do processamento termomecânico desta família é requerido, pois pode conduzir à precipitação de fases frágeis devido aos elevados teores de elementos de liga presentes. Assim, esta família possui limitação em aplicações em alta temperatura devido à formação de fases frágeis acima de 300°C (MCGUIRE, 2008; PARDAL, 2009).

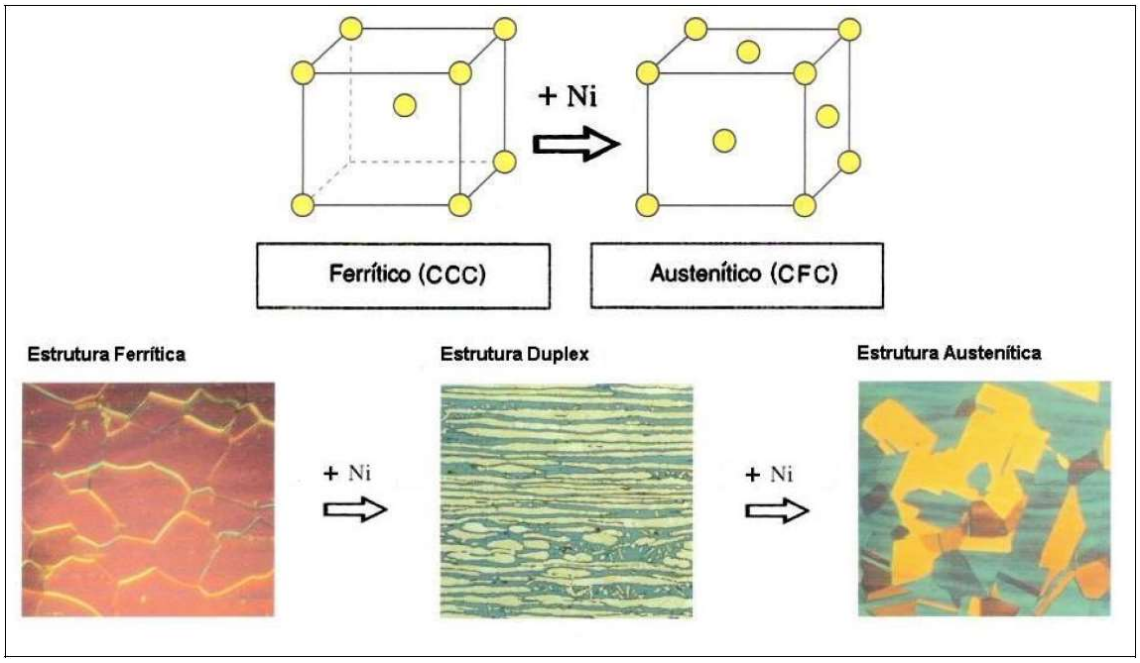


Figura 4 – Influência do Ni na microestrutura resultante de aços inoxidáveis (IMOA, 2001).

Outra família de aços inoxidáveis é aquela dos endurecíveis por precipitação, ou *precipitation hardening* (*PH*). Nessas ligas, primeiramente, é obtida uma solução sólida supersaturada em uma matriz austenítica ou martensítica, como consequência de um

tratamento térmico de solubilização. Posteriormente, o mecanismo de endurecimento é devido à precipitação coerente de fases secundárias após a realização de um tratamento térmico conhecido por envelhecimento, resultando em um material com elevada resistência mecânica e boa resistência à corrosão (MCGUIRE, 2008; PARDAL, 2009).

2.2.1 – Aços Inoxidáveis Como Liga Para Tubulações da Indústria de Óleo e Gás

Visando um bom compromisso entre custo, resistência mecânica e à corrosão, o aço inoxidável martensítico (AIM) conhecido comumente como 13Cr é a composição mais usual na indústria de óleo e gás, do inglês, *oil country tubular goods* (*OCTG*). Esse material é amplamente empregado em ambientes contendo CO_2, tornando-se popular no final da década de 70 ao ser utilizado extensivamente na região do mar do Norte. Porém, apesar de ser uma referência industrial no que diz respeito à corrosão em meio contendo CO_2, algumas especificações técnicas e normas restringem as aplicações do AIM 13Cr. Nesse contexto, a API 5CT/ISO 15156 (2005) atenta para o uso apenas do grau L80, com limite de escoamento de 80 ksi (550 MPa), em virtude de designações com maiores resistências não atingirem indicadores de tenacidade ao impacto consistentes. Além disso, os tratamentos de revenido nas temperaturas requeridas para promover a resistência mecânica desejada, por sua vez resultarão em um processo de sensitização da matriz, afetando sua resistência à corrosão (DA SILVA et al., 2011). Por sua vez, a norma NACE MR0175 (2015) especifica o emprego do grau L80, um limite de temperatura de até 150ºC, mencionando ainda que esta designação apresenta uma baixa resistência à corrosão localizada em ambiente contendo cloretos e possui uma faixa limitada de aplicações em ambiente contendo H_2S devido à suscetibilidade ao fenômeno de corrosão sob tensão em meio contendo sulfetos (CSTS) (SUMITOMO METALS, 2008).

Tendo em vista as limitações apresentadas para a liga AIM 13Cr, uma nova família de ligas, conhecidas como Aços Inoxidáveis Supermartensíticos (AISM) 13Cr foi desenvolvida. O objetivo desse desenvolvimento foi o de preencher a lacuna de desempenho e custo existente entre a liga AIM 13Cr L80 e os AID. Desse modo, dentre as vantagens do AISM 13Cr em comparação com o AIM 13Cr L80, pode-se destacar a maior resistência mecânica, uma vez que é possível atingir limites de escoamento entre

95 e 110 ksi (655 e 760 MPa) sem perda significativa de tenacidade, tendo ainda uma maior temperatura limite de operação de 180ºC. Por fim, esta liga possui boa resistência à corrosão localizada em meio contendo cloretos e maior resistência à CST quando comparado ao AIM 13Cr. Nesse sentido, a Figura 5 apresenta a comparação da resistência à corrosão entre os materiais AIM 13Cr e AISM 13Cr em meios contendo CO_2 e H_2S.

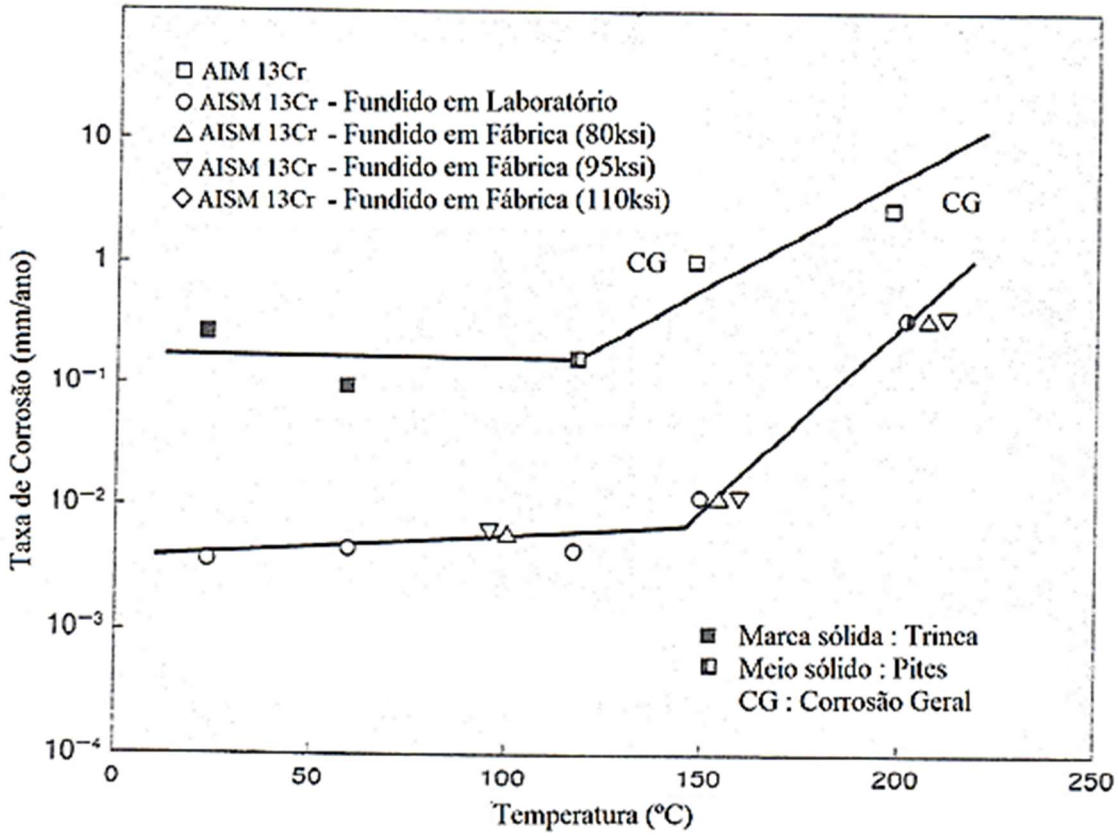


Figura 5 – Resistência à corrosão de aço 13Cr e *Super* 13Cr. Ensaios de 4 pontos em solução aquosa contendo 3MPa CO_2+0,001MPa H_2S, 5% NaCl, carga a 100% LE. (*Adaptado de* SUMITOMO METALS, 2008)

A família de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos (AISM) está em constante desenvolvimento, onde o foco são as aplicações voltadas com maiores concentrações de CO_2, H_2S, cloretos, e combinações cada vez mais críticas de pressão e temperatura. Assim sendo, atualmente são encontrados AISM com maiores teores de cromo, em uma faixa tipicamente entre 15% e 17%, além da adição de outros elementos de liga para

beneficiar suas propriedades, como será visto em maiores detalhes na seção 2.3.

Em comparação aos Aços Inoxidáveis Duplex (AID) e Superduplex (AISD), os AISM apresentam maiores limites de resistência à tração e limite de escoamento, estando os mesmos na ordem de 110 a 125 ksi (760 a 860 MPa), em relação aos 80 ksi (550 MPa) tipicamente encontrados em AID e AISD solubilizados. Porém, atualmente é possível encontrar designações de AISD com 125 ksi (860 MPa) de tensão limite de escoamento produto do encruamento por deformação a frio após o tratamento térmico de solubilização durante o processo de fabricação. Mas, devido à complexidade do processo de fabricação e, principalmente dos elementos de liga contidos, os AISD exibem um custo maior quando comparados com os AISM, sendo necessária uma análise de custo-benefício comparativa em função das condições do meio existente.

2.3 – Aços Inoxidáveis Martensíticos e Supermartensíticos

Conforme mencionado anteriormente, os Aços Inoxidáveis Supermartensiticos (AISM) tiveram seu desenvolvimento diretamente associado às limitações de aplicação dos Aços Inoxidáveis Martensíticos (AIM) convencionais no setor de óleo e gás. Nesse sentido, eles diferenciam-se dos AIM convencionais principalmente por exibirem menor percentual de carbono, somado às adições de Ni e Mo. Na família dos AISM, o carbono é adicionado na faixa entre 0,01 e 0,05% em peso, garantindo assim uma melhor soldabilidade e resistência à corrosão intergranular. Por outro lado, as adições de Mo comumente oscilam entre 1,5% e 2%, podendo chegar a 4% em peso dependendo da aplicação. Esse elemento é adicionado para conferir principalmente uma melhora na resistência à corrosão localizada, assim como também nas propriedades mecânicas do material. Além desses elementos, existem designações de AISM com adições de titânio e de nióbio, visando principalmente aumentar a resistência à corrosão intergranular (FRANCO, 2015; TURNBULL; GRIFFITHS, 2003).

A Tabela 1 apresenta as principais composições de AIM e AISM empregados na indústria de óleo e gás.

Tabela 1 – Composições químicas (% em peso) típicas de AIM e AISM (*Adaptada de* NACE, 2015).

Designação	Composição, % máx. em peso [a]									
	C	Cr	Ni	Mo	Si	P	S	Mn	N	Outros
UNS S41000*	0,15	11,50 - 13,50	------	------	1,00	0,04	0,030	1,00	------	------
UNS S41425**	0,05	12,00 - 15,00	4,00 - 7,00	1,50 - 2,00	0,50	0,02	0,005	0,50 - 1,00	0,06 - 0,12	Cu 0,30
UNS S41426**	0,03	11,50 - 13,50	4,50 - 6,50	1,50 - 3,00	0,50	0,02	0,005	0,50	------	Ti 0,01 - 0,50; V 0,50
UNS S41427**	0,03	11,50 - 13,50	4,50 - 6,00	1,50 - 2,50	0,50	0,02	0,005	1,00	------	Ti 0,01; V 0,01 - 0,50
UNS S41429**	0,10	10,50 - 14,00	2,00 - 3,00	0,40 - 0,80	1,00	0,03	0,030	0,75	0,03	[b]
UNS S41500**	0,05	11,50 - 14,00	3,50 - 5,50	0,50 - 1,00	0,60	0,03	0,030	0,50 - 1,00	------	------
UNS S42000*	0,15 mín.	12,00 - 14,00	------	------	1,00	0,04	0,030	1,00	------	------
UNS S42400**	0,06	12,00 - 14,00	3,50 - 4,50	0,30 - 0,70	0,30 - 0,60	0,03	0,030	0,50 - 1,00	------	------
UNS S42500**	0,08 a 0,20	14,00 - 16,00	1,00 - 2,00	0,30 - 0,70	1,00	0,02	0,010	1,00	0,20	------
UNS J91150*	0,15	11,50 - 14,00	1,00	0,50	1,50	0,04	0,040	1,00	------	------
UNS J91151*	0,15	11,50 - 14,00	1,00	0,15 - 1,00	1,00	0,04	0,040	1,00	------	------
UNS J91549**	0,06	11,50 - 14,00	3,50 - 4,50	0,40 - 1,00	1,00	0,04	0,030	1,00	------	------
420M*	0,15 - 0,22	12,00 - 14,00	0,50	------	1,00	0,02	0,010	0,25 - 1,00	------	Cu 0,25
UNS K90941*	0,15	8,00 - 10,00	------	0,90 - 1,10	0,50 - 1,00	0,03	0,030	0,30 - 0,60	------	------
L80 13Cr*	0,15 - 0,22	12,0 - 14,0	0,50	------	------	0,02	0,010	0,25 - 1,00	------	Cu 0,25

[a.] Mín. indica percentual mínimo requerido. Quando uma faixa é indicada, ela representa os valores mínimos e máximos.

[b.] Elementos adicionais, expressos em percentual em peso: Al 0,05% máx.; B 0,01% máx.; Nb 0,02% máx.; Co 1,0% máx.; Cu 0,5% máx.; Se 0,01% máx.; Sn 0,02% máx.; Ti 0,15% a 0,75%; V 0,25% máx..

* Designação de AIM, ** Designação de AISM

2.3.1 – Transformações de Fases

O Aço Inoxidável Supermartensítico (AISM) é uma liga altamente temperável, pois após a solidificação e resfriamento até a temperatura ambiente, a microestrutura típica consiste basicamente de blocos de martensita, advindos da transformação adifusional a partir da austenita independendo da taxa de resfriamento empregada (ESCOBAR, 2013). Nessas ligas o níquel proporciona um papel importante na estabilidade da lupa austenítica tendo em vista que o teor de carbono é reduzido em comparação com os AIM. Assim, a Figura 6 exibe a influência desse elemento no diagrama pseudo-binário onde é analisada, para um percentual de 5% de Ni, a estabilidade da lupa austenítica.

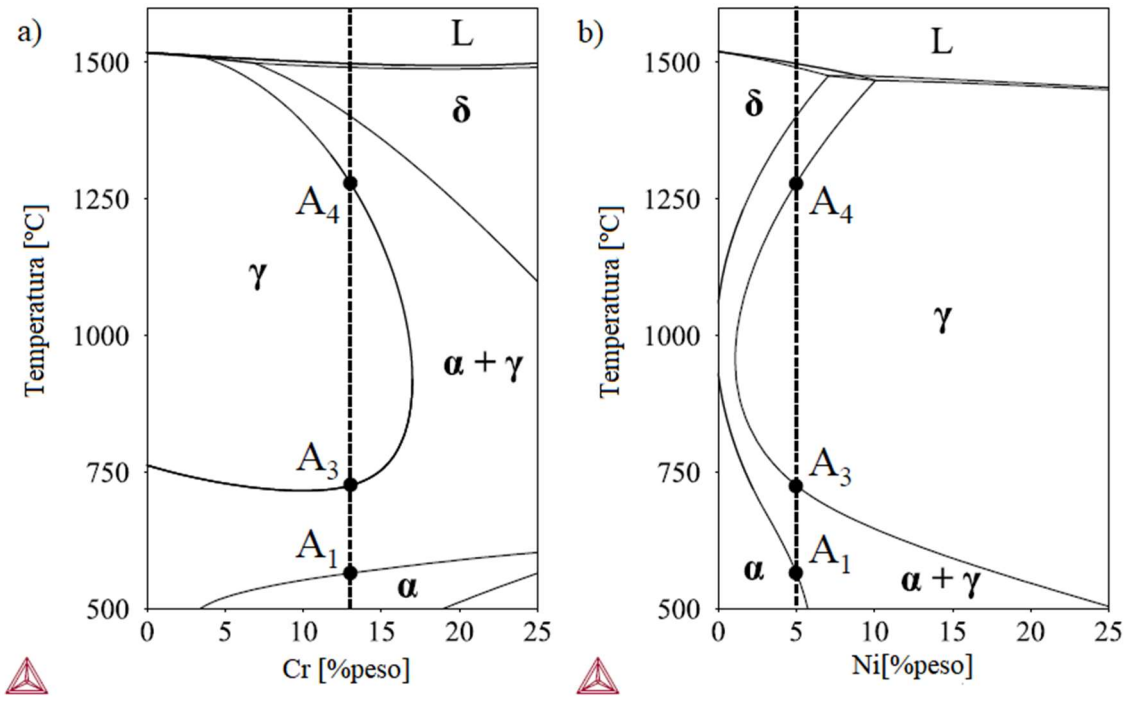


Figura 6 – Diagramas pseudo binários para a liga Fe-13Cr-5Ni (pontilhado), destacando: (a) Fe-Cr para 5%Ni e (b) Fe-Ni para 13%Cr. *Thermo-calc® database* TCFE6 (*Adaptada de* NIESSEN, 2018).

Percebe-se que, no diagrama apresentado na Figura 6 (a), ao aumentar o percentual de cromo, mantendo-se o níquel constante em 5%, ocorre uma redução da temperatura A_4 e, simultaneamente, aumento das temperaturas A_3 e A_1. Por outro lado,

no diagrama apresentado na Figura 6 (b), ao aumentar o teor de níquel, mantendo-se o teor de cromo constante em 13%, irá ocorrer o aumento da temperatura A_4, acompanhado da redução de ambas as temperaturas A_3 e A_1. Nesse sentido, a determinação experimental da temperatura A_1 de AISM foi um dos assuntos abordados por De Sanctis et. al. (2017), onde os autores compararam seus resultados com um modelo empírico, baseado na composição química da liga, conforme apresentado na Equação (1).

$$A_1(°C) = 800 - 1500\,(\%C + \%N) - 50\%Ni - 25\%Mn + 25\%Si + 25\%Mo + 20(\%Cr - 10) \quad (1)$$

Previamente, Wang et al. (2010) fizeram uma análise termodinâmica computacional para obtenção de um diagrama de equilíbrio, apresentado na Figura 7, em função do teor de carbono, para uma composição da liga próxima à estudada por Niessen (2018). Através da análise desse diagrama de fases, pode ser observado que o aumento do teor de carbono contido na liga exerce uma grande influência na metaestabilidade da ferrita delta para temperaturas próximas a 1300ºC.

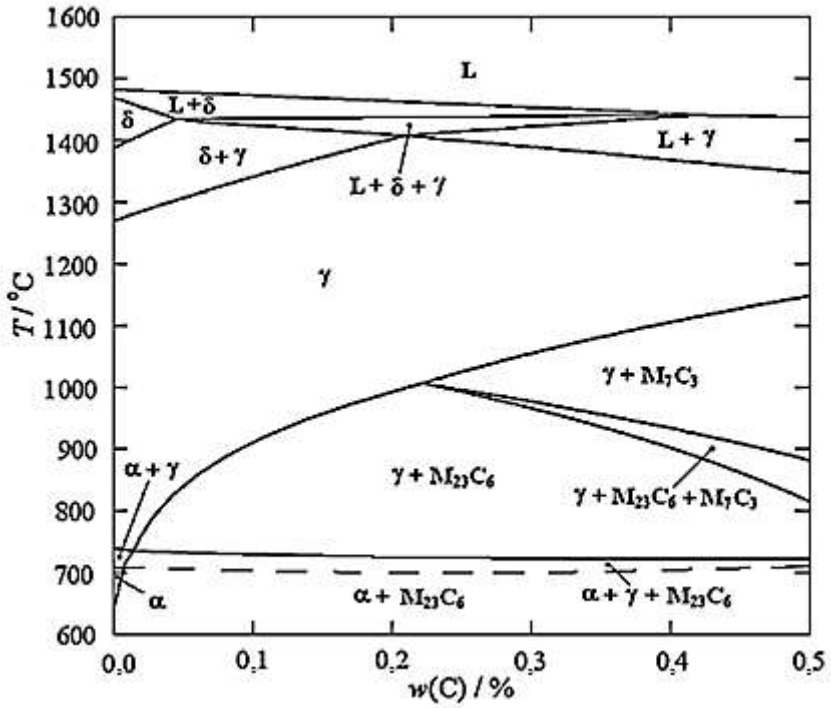


Figura 7 – Diagrama de fases de uma liga Fe–C–12,5Cr–4,5Ni–0,5Si–0,6Mn calculado por *Thermo-calc*® (WANG et al., 2010).

É importante ressaltar que a ferrita-α é a microestrutura resultante de um resfriamento realizado em condições de equilíbrio termodinâmico na temperatura ambiente, e por isso as simulações termodinâmicas indicarão esta fase como a resultante após o resfriamento. Porém, para processos de solidificação e resfriamento fora do equilíbrio, como acontece na prática, pode ocorrer a transformação incompleta da ferrita (δ) em austenita (γ), e percentuais consideráveis desta fase podem ser retidos à temperatura ambiente (CARROUGE; BHADESHIA; WOOLLIN, 2004). Com base nas informações obtidas no diagrama apresentado na Figura 6, pode ser estabelecida uma temperatura adequada para a solubilização ou têmpera destas ligas.

Durante o processo de solidificação de uma liga contendo 13Cr-5Ni pode ser noticiada, conforme a diminuição da temperatura, uma grande variação do limite de solubilidade do cromo na ferrita (δ) provocando, durante resfriamento fora das condições de equilíbrio, um gradiente de composição de Cr. Sob estas condições a presença desse elemento é mais rica no núcleo que na periferia do grão da fase ferrita (δ), característico de um típico zonamento da fase precipitada, ocorrendo também com outro elementos ferritizantes como molibdênio. Assim uma região mais susceptível de transformação ($\delta \rightarrow \gamma$) ocorrerá nos contornos de grão da ferrita (δ). Contudo, durante o resfriamento, a taxa de difusão de elementos substitucionais da ferrita para a austenita é mais demorada, mantendo-se localmente ainda esta fase enriquecida em cromo e molibdênio, e empobrecida em níquel. Sob estas condições, a ferrita-δ poderá permanecer estável, mesmo após o resfriamento até a temperatura ambiente onde, de acordo com Kou, (2003), exibe um formato vermicular ou alongado como consequência do processamento termomecânico em temperaturas elevadas. Dessa forma, a presença de ferrita delta irá depender, não apenas da composição química, mas da taxa de resfriamento imposta (CARROUGE; BHADESHIA; WOOLLIN, 2004).

Logo, devido à dificuldade de construir diagramas temperatura-tempo-transformação (curvas TTT) para AISM, Escobar (2013) sugere a utilização de diagramas experimentais, como o apresentado na Figura 8. Tais diagramas são construídos com base em observações microestruturais para delimitar as regiões de coexistência das fases em função dos teores de cromo e níquel.

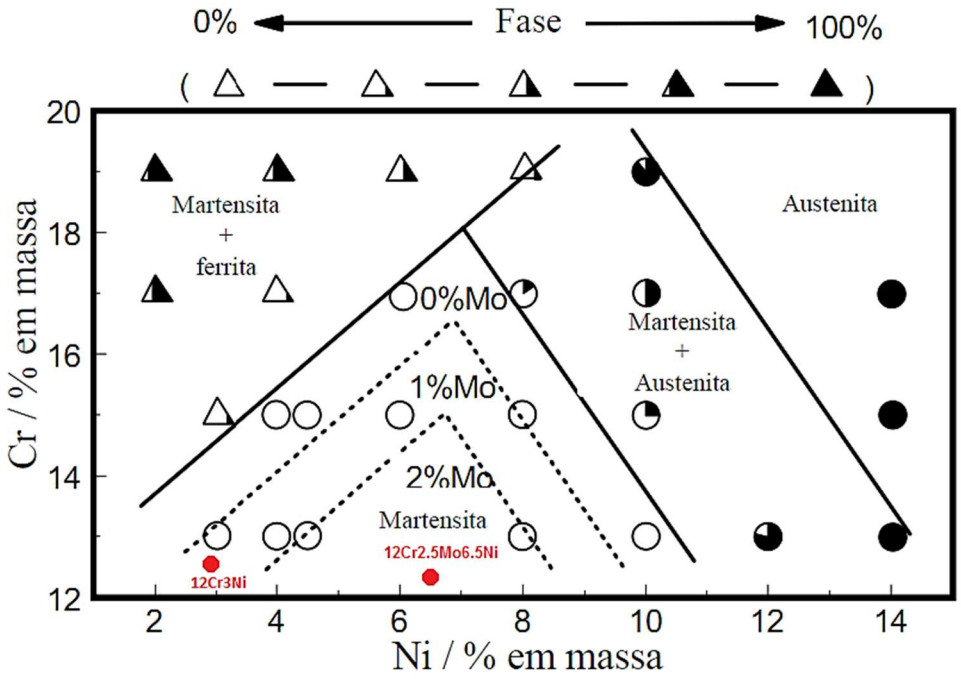


Figura 8 – Microestruturas observadas de AISM com 0,01% de C em peso, austenitizados a 1050°C e resfriados em ar. Martensita (círculo branco), ferrita-δ + martensita (triângulo), e austenita (círculo preto). Em vermelho, composições estudadas por Escobar (2013).

Outro parâmetro importante para o estudo da transformação de fases dos AIM e AISM é a temperatura de início de transformação martensítica (M_s), uma vez que a presença de austenita na temperatura ambiente irá influenciar de forma direta nas propriedades mecânicas desta liga, como será abordado na seção 2.3.4. Nesse sentido, é possível encontrar na literatura diversas equações empíricas na determinação da M_s da liga, onde a mais elementar é representada pela equação (2) comumente empregada para AIM (ANDREWS, 1965).

$$M_s(°\mathrm{C}) = 539 - 423(\%C) - 30{,}4(\%Mn) - 12{,}1(\%Cr) - 17{,}7(\%Ni) - 7{,}5(\%\,Mo) \quad (2)$$

Porém, é possível perceber que a maioria das principais composições comerciais de AISM, algumas das quais foram apresentadas na Tabela 1, possuem adição de elementos de liga que não estão representados na equação (2). Dessa forma, Lo et. al.

(2009) elencam outras equações, porém contemplando a influência de outros elementos de liga, tal como a proposta por Ishida (1995), através da equação (3), a qual leva em consideração o efeito da maioria dos elementos adicionados em AISM, excetuando-se o nitrogênio.

$$M_s(°\mathrm{C}) = 545 - 330(\%C) + 2(\%Al) + 7(\%Co) - 14(\%Cr) - 13(\%Cu) - 23\,(\%Mn) - 5(\%Mo) - 4(\%Nb) - 13(\%Ni) - 7(\%Si) + 3(\%Ti) + 4(\%V) + 0(\%W) \quad (3)$$

Ao analisar as Equações (2) e (3), percebe-se que ao aumentar a adição dos principais elementos de liga, sendo eles o cromo, níquel, manganês, molibdênio e carbono, ocorrerá uma redução da temperatura M_s. Esta redução na temperatura de inicio de transformação martensítica poderá acarretar em um aumento na quantidade de austenita retida após o resfriamento da liga à temperatura ambiente (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006). No entanto, Montenegro (2014) reforça que apesar do efeito de diminuição da temperatura M_s, a adição de elementos de liga causa evidente aumento da temperabilidade, uma vez que são retardadas as reações difusionais que promovam transformações de fase em estado sólido.

Kimura et al. (2005) exemplificam o efeito da redução da temperatura M_s, onde o aumento no percentual de cromo promoveu uma maior proporção de austenita retida na liga, contribuindo desse modo para a redução da tensão limite de escoamento. A Figura 9 exibe esse comportamento indicando o percentual de 15% de cromo como aquele acima do qual a composição de AISM investigada apresenta uma queda sensível no limite de escoamento.

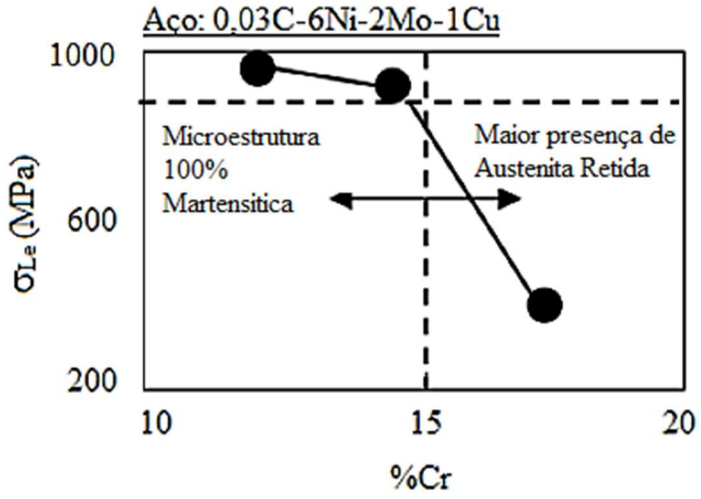


Figura 9 – Efeito do teor de cromo no limite de escoamento de um AISM *(Adaptada de* KIMURA et al., 2005).

2.3.2 – Simulações Termodinâmicas Computacionais (Thermo-Calc®)

As simulações termodinâmicas são um recurso importante para a previsão das fases de equilíbrio presentes em uma dada liga, onde é considerada a composição química e a temperatura de equilíbrio analisada. Além das fases presentes, também é possível simular a composição química destas em função da temperatura de equilíbrio, tornando esta ferramenta ainda mais interessante para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos nos ensaios.

Conforme observado nas seções anteriores, grande parte das simulações termodinâmicas é realizada com o auxílio de *software*, sendo que para esse fim o *Thermo-Calc*® é um dos mais utilizados.

Nesse sentido, além dos resultados apresentados anteriormente na Figura 6 e Figura 7, torna-se interessante analisar o trabalho realizado por Hernández (2016), onde o *Thermo-Calc*® foi utilizado exaustivamente na avaliação de três composições distintas de AISM, indicadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química dos AISM analisados por Hernández (2016).

Id.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb	Ti
SM2MoNb	0,022	0,41	0,48	0,016	0,006	12,91	5,16	2,05	0,010	0,11	0,004
SM2Mo	0,020	0,42	0,51	0,016	0,004	12,59	5,01	1,90	0,013	------	0,006

SM1MoNb	0,008	0,39	0,63	0,010	0,007	13,35	5,10	1,08	0,010	0,11	0,008

Após a realização da simulação, Hernández (2016) concluiu que as principais fases presentes nos AISM analisados são a ferrita, austenita, fase Chi, carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, M_6C e MC além da fase Laves. Porém, esta última fase foi descartada da análise devido à cinética de formação extremamente lenta e também ao fato de ela estar presente somente nos aços contendo 2% de Mo em temperaturas abaixo de 400ºC, fora da faixa investigada pelo autor. Os resultados obtidos para as composições apresentadas na Tabela 2 estão apresentados na Figura 10. Através desta figura, percebe-se que, apesar das semelhanças nas composições químicas, existem algumas diferenças notáveis na precipitação de carbonetos e da fase Chi.

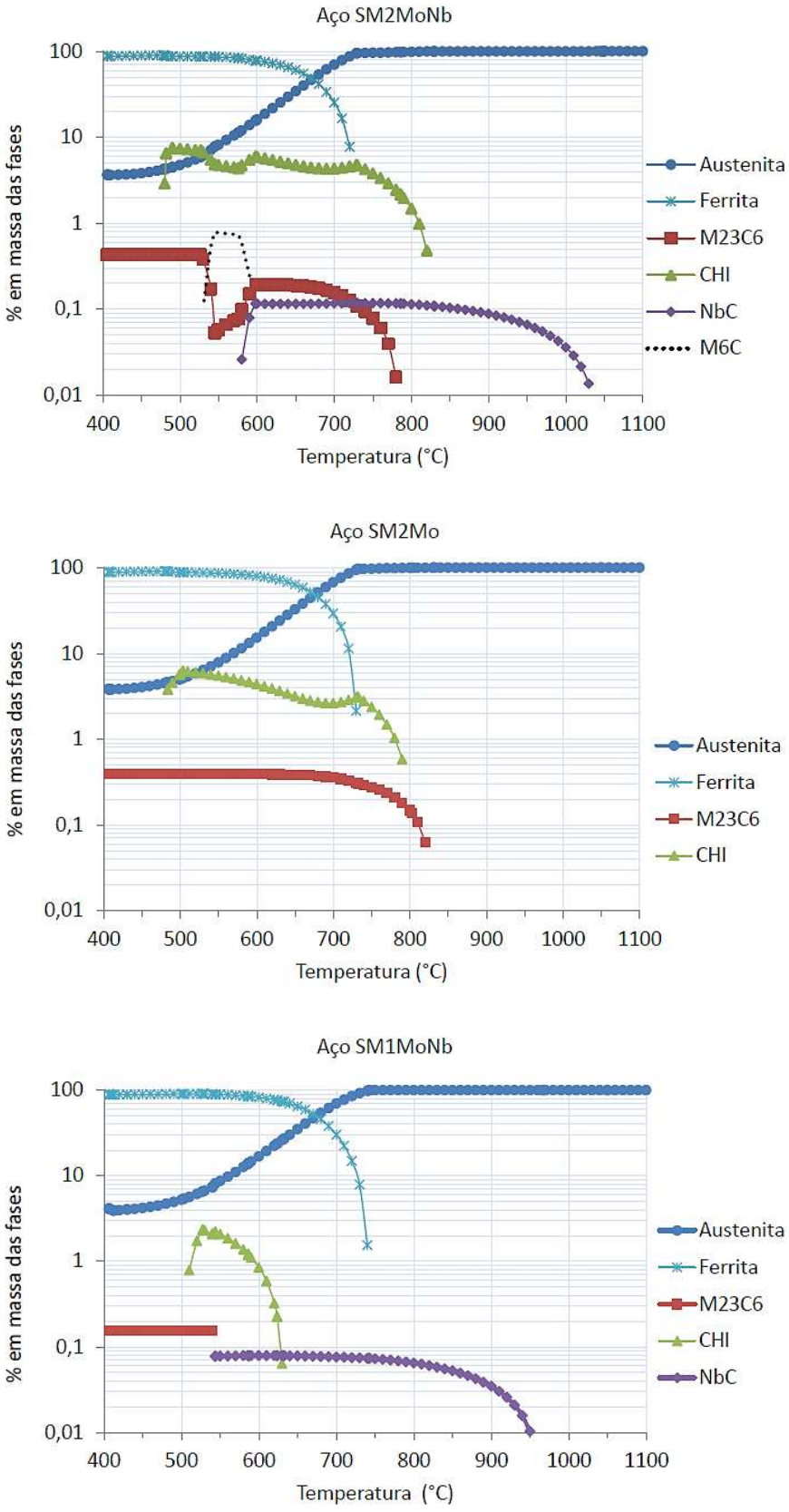


Figura 10 – Simulação de fases para os AISM analisados por Hernández (2016).

O material contendo 2Mo e Nb foi o único dentre os três que apresentou precipitação de M_6C em uma faixa de temperatura de 500 a 600ºC. Esse carboneto, rico em Mo e contendo também Nb, é muitas vezes associado ao endurecimento secundário durante o revenido de aços contendo Mo (TOTTEN; XIE; FUNATANI, 2003). Outro fato interessante é a redução da faixa de estabilidade do carboneto $M_{23}C_6$ no material com 1% Mo quando comparado com os outros com 2% Mo e a presença de carbonetos do tipo MC nos aços contendo Nb.

Nesse sentido, a composição da austenita e da fase Chi no aço SM2MoNb pode ser observada na Figura 11 e na Figura 12, respectivamente. É possível notar que, no caso da austenita, conforme a temperatura de equilíbrio se torna mais elevada, aumenta-se as frações de Cr, Mo e Nb, mas reduz-se a fração de Ni. Isto terá consequência na estabilização da fase austenítica, conforme será abordado na seção 2.3.5. Por outro lado, também é possível notar que a fase Chi é rica em Cr e Mo, possuindo ainda uma pequena fração de Ni em sua composição.

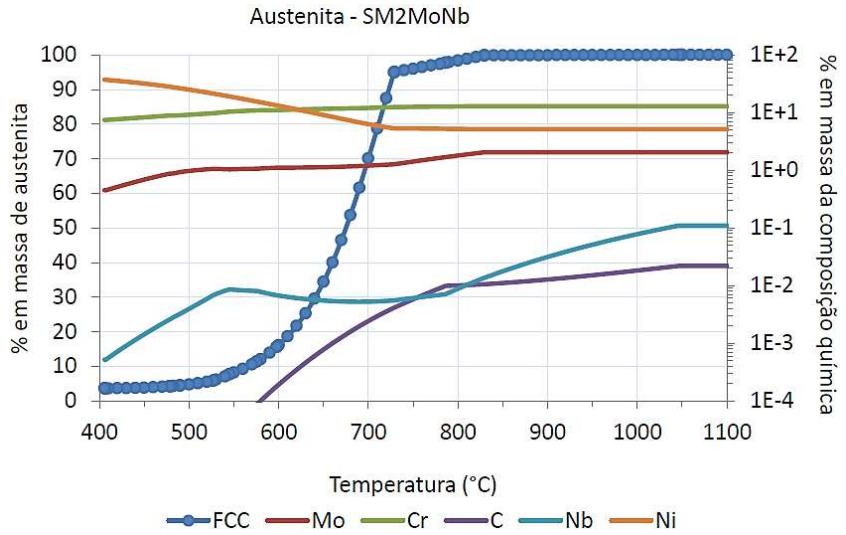


Figura 11 – Simulações fazendo uso do *Thermo-Calc*® para fração de austenita, assim como sua respectiva composição química, no aço SM2MoNb (HERNÁNDEZ, 2016).

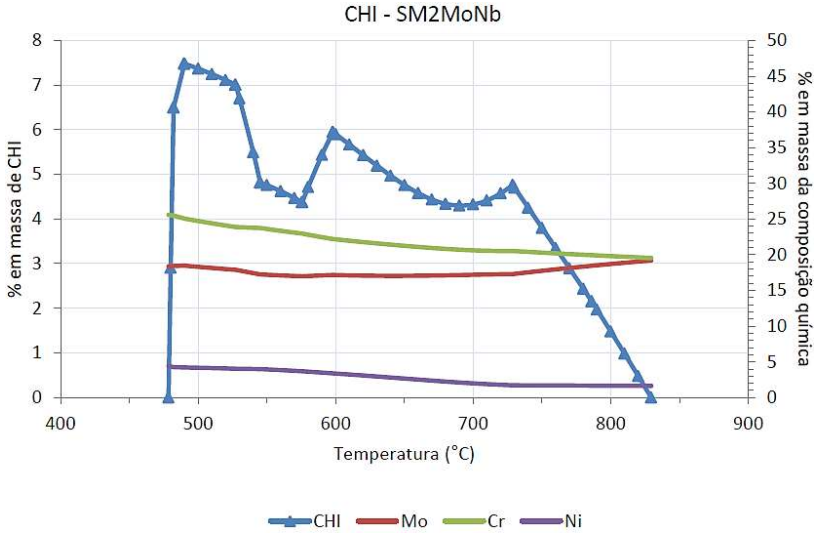


Figura 12 – Simulações fazendo uso do *Thermo-Calc*® para fase Chi, assim como sua respectiva composição química, no aço SM2MoNb (HERNÁNDEZ, 2016).

Por outro lado, a composição dos carbonetos $M_{23}C_6$ e M_6C nessa mesma liga pode ser apreciada na Figura 13. Os carbonetos MC possuem composição contendo apenas 90% Nb e 10% C em massa, não sendo alterada durante as temperaturas analisadas. É possível verificar que o carboneto $M_{23}C_6$ é rico em Cr, contendo ainda quantidade significativa de Mo, e o carboneto M_6C é composto majoritariamente de Mo e Nb, com uma pequena fração mássica de Cr.

Detalhes acerca de cada fase e carboneto presente nos aços supermartensíticos serão abordados nas seções seguintes.

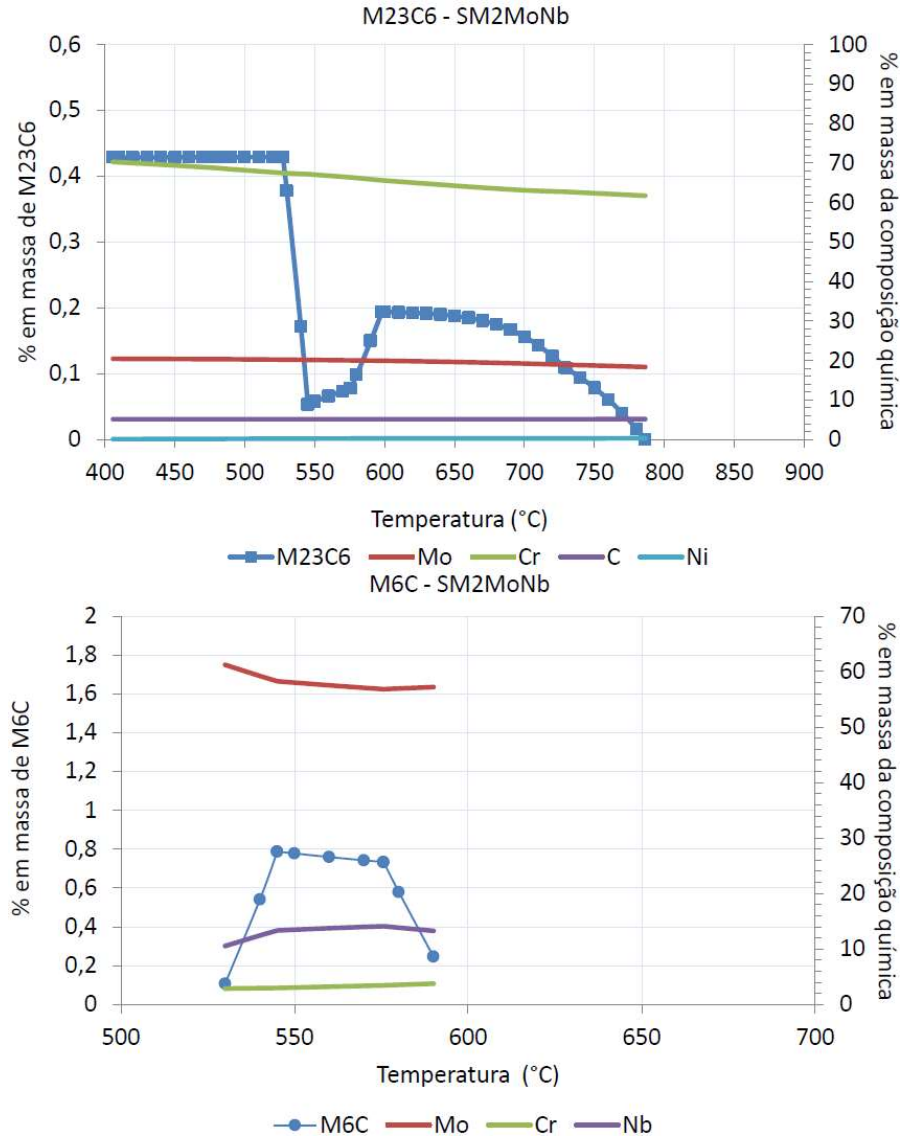


Figura 13 – Simulações fazendo uso do *Thermo-Calc*® para os carbonetos $M_{23}C_6$ e M_6C, assim como suas respectivas composições químicas, no aço SM2MoNb (HERNÁNDEZ, 2016).

2.3.3 – Martensita

A martensita é a fase predominante em aços inoxidáveis martensíticos (AIM) e supermartensíticos (AISM). Conforme mencionado anteriormente, ela é originada a partir da transformação adifusional da austenita durante um processo de resfriamento do material até a temperatura ambiente. Em AISM esta transformação apenas dependerá de que a temperatura final do processo de têmpera seja menor do que a M_s do material, independentemente do tempo. Esse comportamento pode ser deduzido a partir da Equação (4) (LÉVESQUE et al., 2020).

$$V_m = 1 - \exp\left(-0{,}011\left(M_s - T_t\right)\right) \quad (4)$$

Onde:

V_m = Fração volumétrica de martensita;

T_t = Temperatura na qual será realizada a têmpera, abaixo da M_s.

No caso dos AIM e AISM, a martensita é formada em ripas, como observado na Figura 14, onde o conjunto destas com a mesma orientação e plano de hábito conformam um bloco. Assim, o conjunto de blocos de martensita são oriundos da austenita que lhe deu origem por transformação adifusional. Desse modo, é possível distinguir o contorno do grão da austenita prévia conforme mostrado esquematicamente na Figura 14.

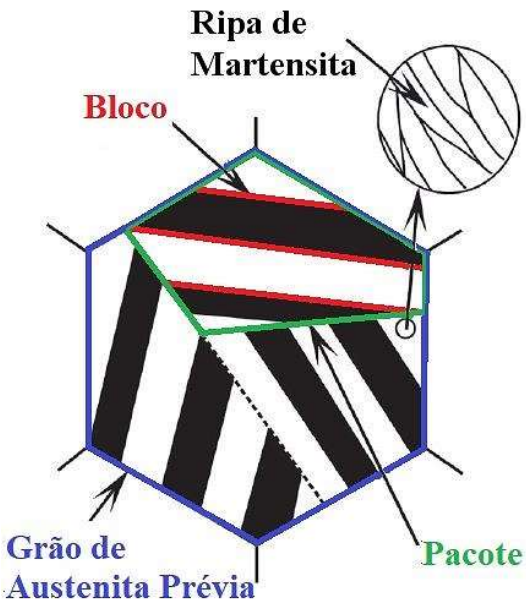


Figura 14 – Esquema ilustrativo da estrutura martensítica em ripas, típica de AIM e AISM *(Adaptada de* MAKI, 2012).

2.3.4 – Ferrita-δ

Na seção 2.3.1 é mencionado que a ferrita delta pode também estar presente na microestrutura de AIM e AISM principalmente produto da composição química da liga e do tratamento térmico efetuado. Assim sendo, a formação desta fase pode afetar a resistência mecânica e à corrosão destas ligas. Wang et. al. (2010), produziram amostras de AIM fundido contendo diferentes frações de ferrita delta pela realização de diversos processos de recozimento nas temperaturas de 1350ºC, onde é observado um campo bifásico composto por austenita e ferrita, e a 1250ºC, na qual detecta-se, de acordo com a Figura 7, apenas a austenita. Nesse tratamento variou-se o tempo de encharque entre 1h e 20h, onde logo em seguida as amostras foram submetidas a um triplo revenido durante 1h em temperaturas de 1050ºC, 630ºC e 590ºC.

De acordo com a liga empregada por Wang et al. (2010), cuja composição é mencionada na Figura 7, podem ser observadas importantes variações microestruturais através das imagens obtidas por microscopia ótica (MO) nas Figura 15(a)~(d). Nessa figura é exibida a mudança na microestrutura resultante, decorrente dos tratamentos térmicos de têmpera a 1250ºC por 20h e 10h, assim como 1350ºC por 20h, respectivamente. Desse modo, pode ser detectada uma diminuição de tamanho e fração

precipitada de ferrita delta de acordo com o aumento do tempo de revenido a 1250ºC indicando uma metaestabilidade desta fase a esta temperatura corroborando o exposto no diagrama de equilíbrio apresentado na Figura 7. Porém, ao realizar a têmpera na temperatura de 1350ºC, nota-se que a ferrita delta começa a nuclear ao invés de dissolver, formando uma rede ao longo dos contornos de austenita prévia, conforme mostra a Figura 15(d).

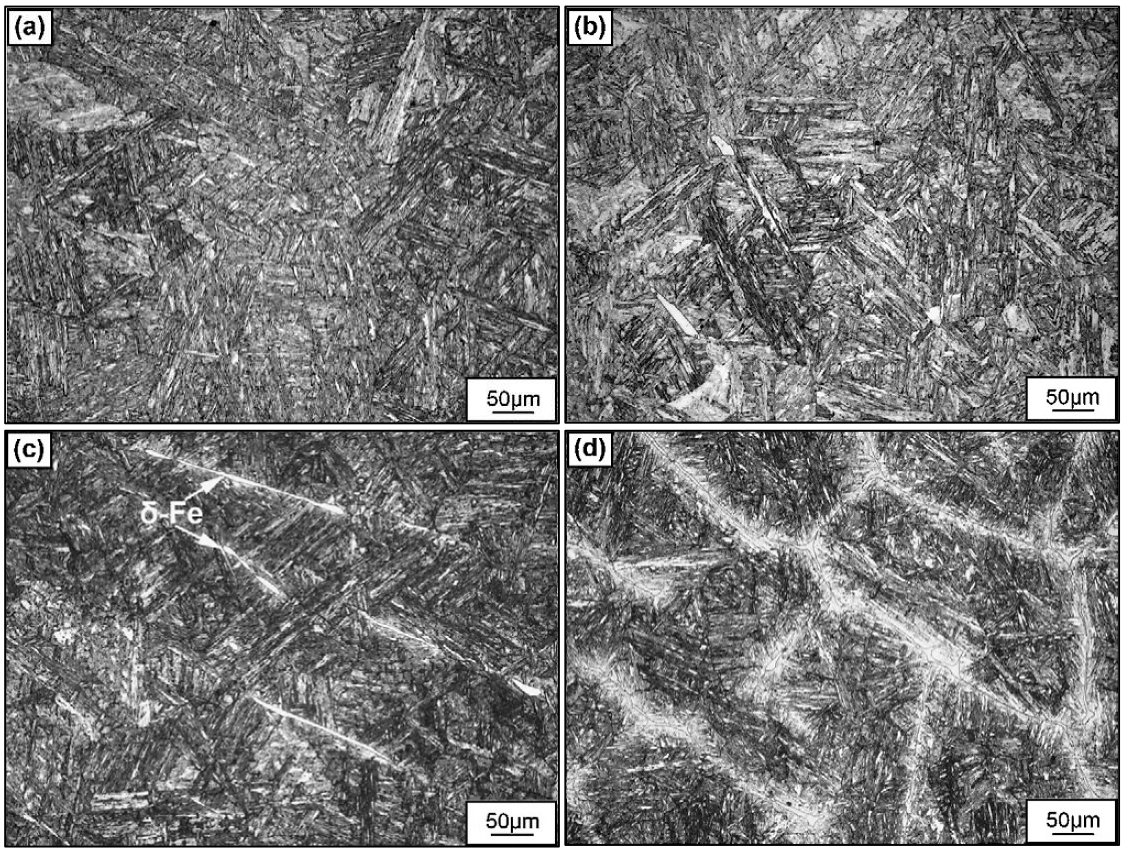


Figura 15 – Presença de ferrita-δ em AIM após realização de diferentes tratamentos, evidenciando; (a) 1250ºC por 20h; nenhuma ferrita delta visível; (b) 1250ºC por 10h; ilhas isoladas de ferrita; (c) somente revenido; ferrita delta em forma de plaquetas e; (d) 1350ºC por 20h; ferrita delta nos contornos de grão de austenita prévia. Reagente: Vilella. (*Adaptada de* WANG et al., 2010).

A microestrutura da liga 16Cr-5Ni-Mo estudada por Yuan et. al. (2016) pode ser observada na Figura 16, evidenciando a presença de ferrita delta. Esta microestrutura foi obtida mediante tratamento térmico de solubilização a 950ºC por 1h, resfriado ao ar e, em seguida, revenido ao ar em diversas temperaturas por 4h. Nas imagens apresentadas

na Figura 16, nota-se a presença de ferrita-δ nos contornos de austenita prévia, assumindo uma morfologia em forma de plaquetas alongadas ou com formato elipsoidal. É importante ressaltar que nesse estudo, apesar das temperaturas e tempos serem menores daqueles analisados por Wang et al. (2010) para o 13Cr-4Ni-Mo, detecta-se que o maior teor de cromo exerce uma acentuada influencia na estabilização da ferrita delta nas temperaturas de estudo.

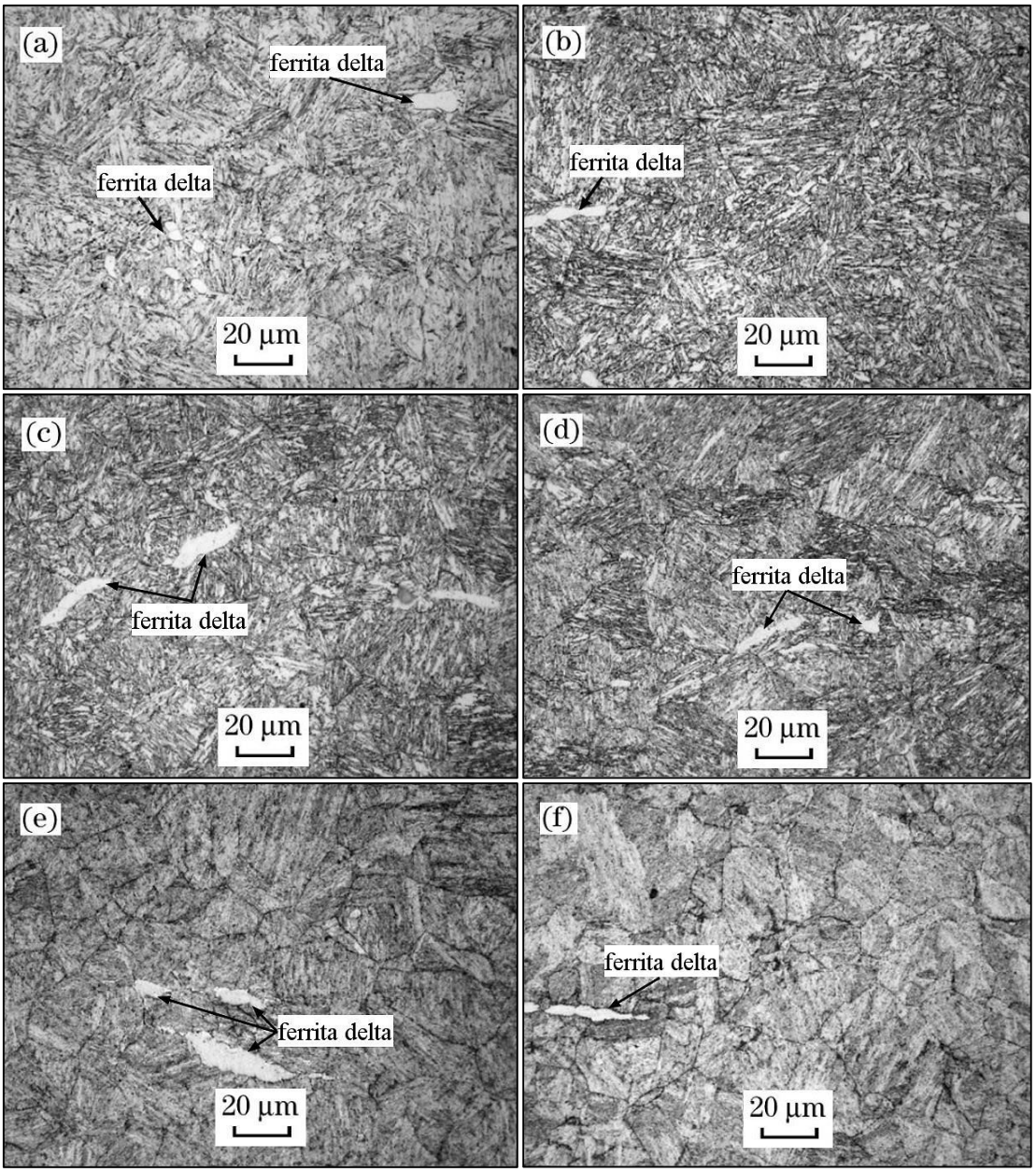


Figura 16 – Presença de ferrita-δ em AISM tipo 16Cr-5Ni-Mo revenidos por 4h a (a) 500ºC; (b) 550ºC; (c) 575ºC; (d) 600ºC; (e) 650ºC e (f) 700ºC. Reagente de Villela. (*Adaptada de* YUAN et al., 2016).

Conforme a Figura 17, a variação da fração volumétrica de ferrita delta em função do tempo de permanência a 1050ºC para uma liga de AISM com adição de nióbio foi estudada por Hernández (2016), requerendo-se 48h a 1050ºC para remover a ferrita delta desta liga.

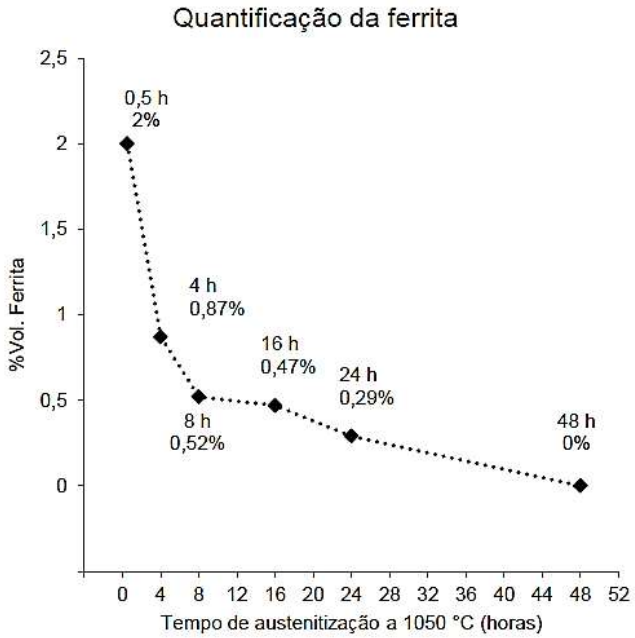


Figura 17 – Variação no teor de ferrita delta em função do tempo de permanência a 1050ºC para um AISM 13Cr-5Ni-2Mo-0,1Nb (HERNÁNDEZ, 2016).

2.3.5 – Austenita

A austenita de estrutura cúbica de face centrada (CFC), pode ser formada durante o resfriamento da liga como produto de uma reação peritética, assim como através de uma mudança de fase em estado sólido a partir da ferrita δ (NIESSEN, 2018).

No caso dos aços inoxidáveis supermartensíticos, a austenita pode ser oriunda principalmente através de dois processos, ambos associados às etapas de fabricação do material (NIESSEN, 2018). O primeiro deles é consequência dos elementos de liga presentes, que localmente irão diminuir o valor da temperatura M_s, como foi apresentado nas Equações (2) e (3), resultando em uma transformação martensítica incompleta após a têmpera. A estrutura austenítica resultante desse processo é comumente chamada de austenita retida (γ_{retida}) (MONTENEGRO, 2014). Por outro

lado, a austenita pode ser advinda como consequência do tratamento térmico de revenido onde, por ser realizado em temperaturas pouco acima da A_1, tanto a austenita quanto a ferrita estarão em equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, devido aos processos difusionais, esse processo resultará na formação localizada de uma austenita mais rica em elementos de liga os quais contribuirão para a redução local da temperatura M_s e a consequente estabilização da fase austenítica. Nesse caso, a austenita é chamada de austenita reversa ($\gamma_{reversa}$), diferenciando-se da retida principalmente por possuir maior quantidade de elementos austenitizantes quando comparada com a matriz martensítica (BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2001; CARROUGE, 2002; NIESSEN, 2018).

Portanto, é importante citar que a austenita reversa poderá apresentar diferentes aspectos morfológicos, a depender da temperatura na qual foi formada e também do tempo de permanência nessa temperatura. Caso isto ocorra próximo da temperatura A_1, a austenita reversa se formará nos contornos das ripas de martensita. Niessen (2018) afirma que, no caso dos AISM, a austenita irá crescer a partir do contorno entre ripas em uma faixa de aproximadamente 500 a 575ºC, crescendo em direção ao núcleo de uma das ripas, como pode ser observado na Figura 18(a). Acima desta faixa de temperaturas, a austenita passa a crescer em direção ao núcleo de ambas as ripas adjacentes ao contorno, como mostra a Figura 18(b). Ao atingir temperaturas mais elevadas, tipicamente na faixa de 600 – 700ºC, a austenita reversa tende a se apresentar de forma globular, nucleando inicialmente nos contornos de austenita prévia, como pode ser visto na Figura 18(c). Em seguida, aumentando-se ainda mais a temperatura, esta fase passa a ser observada no interior das ripas de martensita, sendo esse fato exemplificado na Figura 18(d). Nesses dois últimos casos, a cinética de reversão é significantemente mais rápida, principalmente por depender menos do particionamento do níquel e pelo aumento da taxa de difusão. Além disso, o aumento da força motriz para a formação da austenita, atingido nessa faixa de temperaturas, irá favorecer o surgimento de maior número de sítios de nucleação desta fase.

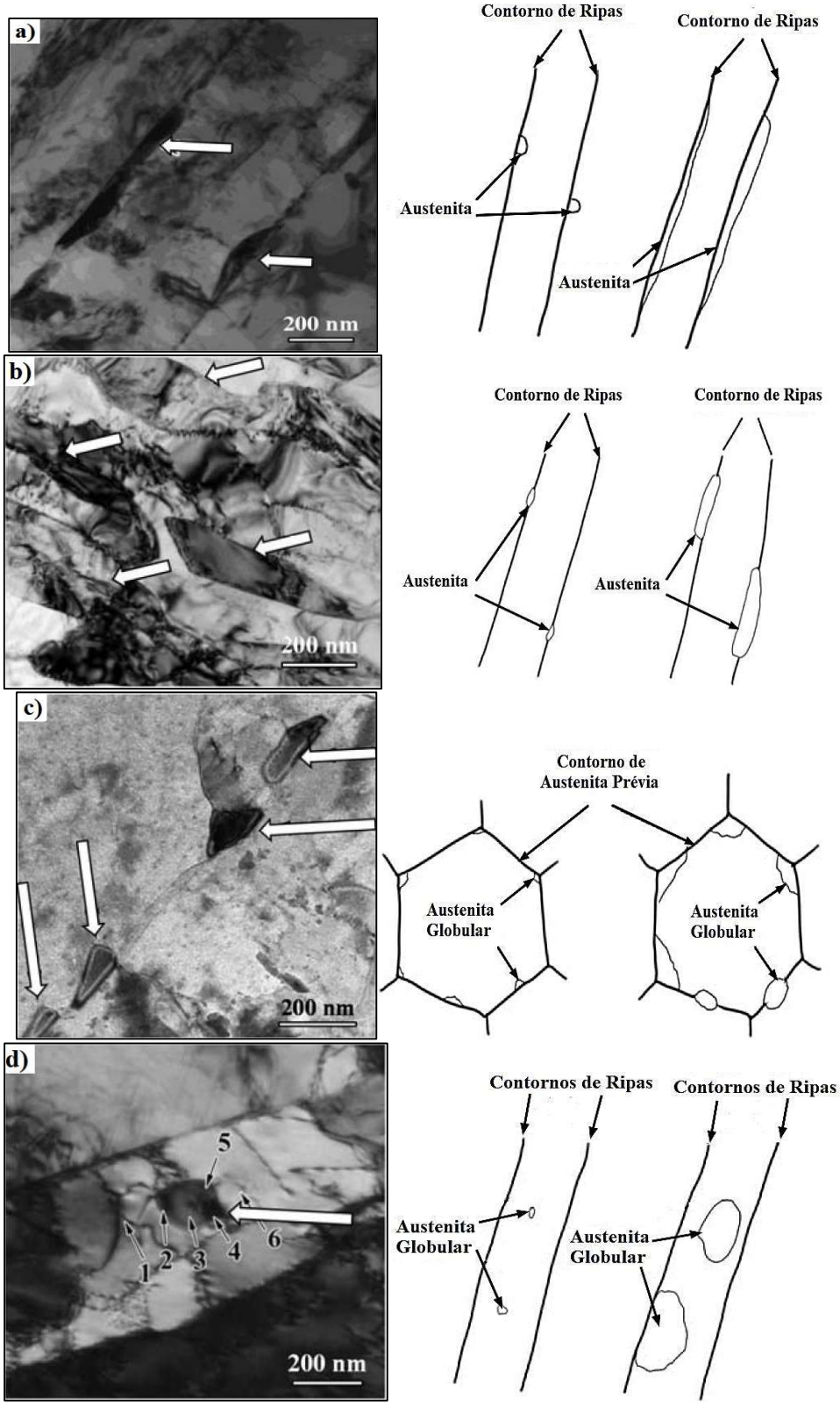


Figura 18 – Imagem obtida por MET, observando por campo claro a morfologia da austenita (a) acicular de baixa temperatura; (b) acicular de elevada temperatura; (c) globular, nos contornos de austenita prévia e (d) globular, dentro da ripa de martensita; (*Adaptada de* NIESSEN, 2018).

A estabilidade da fase austenítica é um assunto de extrema importância para os AISM, uma vez que a presença desta fase contribui para a redução da dureza e aumento da ductilidade e tenacidade do material em detrimento da resistência mecânica (DA SILVA et al., 2011; DE SANCTIS et al., 2015; TAVARES et al., 2017; ZOU et al., 2010). Porém, caso esta austenita se apresente instável, ocorrerá formação de uma nova martensita após o revenido. Esta martensita, também denominada de "fresca", se diferencia pelo fato de não estar revenida, afetando as propriedades mecânicas finais do material (DA SILVA et al., 2011).

Dessa forma, primeiramente, é importante citar que dependendo da composição química da liga, a austenita pode se apresentar em três condições de equilíbrio distintas: estável, metaestável e instável. A condição estável dificilmente é atingida para AISM, e corresponderia àquela austenita retida decorrente de uma transformação martensítica incompleta desde o resfriamento a partir de alta temperatura de tratamento. Para que isto ocorra, segundo a Figura 8 apresentada na seção 2.3.1, o teor de Ni requerido deve se situar entre 8 e 10% com valores de Mo entre 0 e 2%. Dessa forma, os AISM costumam exibir a austenita metaestável finamente dispersa, como produto de um tratamento térmico na faixa intercrítica entre A_1 e A_3. A estabilidade desta fase depende da redução localizada da M_s oriunda da difusão de elementos gamagêneos (BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2001; ESCOBAR, 2013; KONDO et al., 1999; LEEM et al., 2001; MA et al., 2012b; ZOU et al., 2010). Cabe reforçar que esta difusão ocorre preferencialmente em regiões onde a movimentação atômica é favorecida como, por exemplo, contornos de austenita prévia, interfaces entre ripas de martensita e discordâncias (DE SANCTIS et al., 2015).

Finalmente, a austenita instável é aquela formada durante o revenido intercrítico, normalmente em temperaturas mais próximas da A_3 ou no campo monofásico da austenita, entre A_3 e A_4. A instabilidade advém da solubilização parcial ou completa dos elementos gamagêneos devido ao grande número de grãos de austenita a serem estabilizados (ESCOBAR, 2013). Assim, conforme apresentado por Niessen (2018), será obtida uma menor fração de Ni em equilíbrio nessa fase em temperaturas mais elevadas, conforme apresentado na Figura 19 e também visto anteriormente na Figura 12. A soma desses fatores resulta em um aumento drástico da temperatura M_s, decorrendo à transformação martensítica durante o processo de resfriamento.

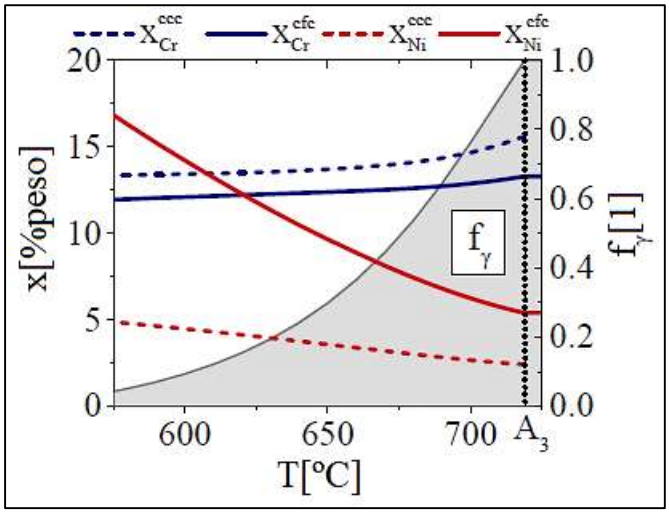


Figura 19 – Percentuais em peso (X) de Ni e Cr na austenita e na ferrita, assim como a fração molar de austenita (f_γ, área cinza), em uma liga ternária Fe-13Cr-5Ni. Simulação termodinâmica em Thermo-Calc® 2017a - TCFE6 (NIESSEN, 2018).

Porém, apesar de o teor de níquel ser apontado como o principal fator na determinação da estabilidade da austenita reversa, a composição química não é o único fator capaz de alterar a estabilidade da mesma (BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2001; SONG et al., 2010). De fato, diversos autores investigaram a estabilidade da austenita reversa, apontando outras variáveis que também merecem ser destacadas. Por exemplo, o aumento no tamanho de grão da austenita prévia e a morfologia globular da austenita reversa contribuem para a redução da estabilidade da mesma, uma vez que diminuem a barreira energética associada à transformação martensítica (SONG et al., 2014; ZHANG et al., 2015). Ainda, outras considerações são elencadas por Dawood et. al. (2004), onde citam que a diminuição das tensões internas e da densidade de discordâncias também contribuem para a estabilização da austenita reversa, observando-se um aumento da mesma à temperatura ambiente.

Finalmente, também é importante mencionar que a transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$ pode ser induzida através de deformação plástica. Esse mecanismo é conhecido como plasticidade induzida por transformação ou, do inglês, efeito *TRIP* (*transformation induced plasticity*), o qual é largamente mencionado na literatura para uma ampla variedade de aços (ALTURK et al., 2017; MAN et al., 2017; SOUZA FILHO et al., 2016; TAVARES et al., 2009, 2014).

2.3.6 – Precipitados e Fases Intermetálicas

$Cr_{23}C_6$

Esse carboneto possui uma estrutura CFC, onde apesar de ser rico em Cr, destaca-se a solubilidade de elementos como Fe e Mo (HERNÁNDEZ, 2016). A sua precipitação influencia diretamente na resistência à corrosão da liga, sendo diversas vezes apontado como a principal causa do fenômeno de sensitização, embora devido ao baixo teor de carbono, os AISM são menos suscetíveis a esse fenômeno do que se comparado com os AIM convencionais. Contudo, deve-se ainda evitar a precipitação excessiva de carbonitretos, atentando-se para a seleção adequada da temperatura e do tempo de tratamento térmico a ser realizado, uma vez que alguns trabalhos mostraram ser possível exibir efeitos de senstitização em materiais com quantidades extra reduzidas de carbono (CAMILLO et al., 2010; FRANCO, 2015; LADANOVA; SOLBERG; ROGNE, 2006; NAKAMICHI et al., 2008). Por esse motivo, existem os graus de AISM contendo adição de elementos estabilizadores, como o Ti ou Nb, capazes de aumentar a resistência à corrosão intergranular.

MC

A precipitação de carbonetos finos do tipo MC, ricos em nióbio, titânio, vanádio, tungstênio e outros elementos menos comuns, como Ta, Hf e Zr, agem reduzindo a formação dos carbonetos $M_{23}C_6$ ricos em cromo. Ainda, a presença desses precipitados finos atua de forma a evitar o crescimento excessivo de grãos austeníticos durante o tratamento de solubilização, aumentando a resistência mecânica e promovendo ainda o endurecimento do material sem detrimentos à tenacidade (BARBOSA; ABUD, 2013; KONDO et al., 2002; MA et al., 2012a; RODRIGUES et al., 2007; XU et al., 2006). Ressalta-se ainda que a solubilização realizada em temperaturas próximas de 1000ºC tem a vantagem de proporcionar uma cinética de precipitação dos carbonetos tipo MC (Ti, Nb)(C) mais rápida do que a dos $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$), reduzindo de forma significante a presença desses últimos (NIESSEN, 2018).

Apesar dos benefícios mencionados, é importante ressaltar que a precipitação

grosseira de carbonetos do tipo MC impactam negativamente na ductilidade, resistência mecânica, assim como na resistências à fadiga e à fluência de diversos aços inoxidáveis (LO; SHEK; LAI, 2009). Além disso, Leban & Tisu (2013) investigaram a influência de nitretos de titânio na resistência à corrosão de AIA, e concluíram que os mesmos impactam negativamente a resistência à corrosão por pites desses materiais. De acordo com Tavares et al. (2017), a presença excessiva de precipitados do tipo Ti(C,N) em um AISM microligado com titânio contribui para o aumento do grau de sensitização (DOS), embora a presença de austenita reversa seja mais significativa no aumento desse parâmetro.

Fase χ (Chi)

Esta fase é frequentemente formada em aços inoxidáveis com teores elevados de molibdênio em sua composição química. Alguns estudos em aços inoxidáveis Duplex (CHEN; WENG; YANG, 2002; DOBRANSZKY et al., 2004) apontam que esta fase é precursora da fase sigma, dando lugar à mesma após longos períodos de envelhecimento.

De forma geral, é aceito que a presença de fases intermetálicas é deletéria às propriedades mecânicas do material, e a fase Chi não é uma exceção a esta regra (LO; SHEK; LAI, 2009). Assim sendo, destaca-se o estudo realizado por Escobar et. al. (2018a), onde os autores detectaram a presença desta fase em um AISM ligado ao titânio após a realização do segundo ciclo de revenido a 600ºC. Nesse trabalho, as amostras submetidas ao revenido simples não apresentaram sinais de fase Chi, independente da temperatura do tratamento.

2.3.7 – Influências da Composição Química

2.3.7.1 – Ligas contendo Nitrogênio

O nitrogênio é muitas vezes empregado para substituir parcialmente o efeito endurecedor do carbono em AISM, gerando ainda benefícios para a resistência à corrosão do material (KRISHNA et al., 2017). Conforme apresentado na Tabela 1, atualmente existem ligas comerciais de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos (AISM) que apresentam adições de nitrogênio, porém observa-se até os dias atuais, pouca informação a respeito da influência desse elemento quando comparado com estudos relativos aos Aços Inoxidáveis Martensíticos (AIM).

Nesse sentido, Qi et al. (2017) analisaram 5 (cinco) ligas tratadas termicamente, com diferentes adições de nitrogênio, sendo elas identificadas na Tabela 3. Ao analisar estas ligas através da Figura 20, observa-se que quanto maior o teor de nitrogênio adicionado, uma maior fração volumétrica de austenita retida é obtida na liga de AIM quando temperadas e revenidas.

Tabela 3 – Composições dos AIM utilizados por Qi et. al. (2017). Fe em balanço.

Material*	C	Cr	Si	Ni	Mn	N
N0	0,309	13,6	1,43	0,205	0,474	-
N1	0,311	13,3	1,43	0,196	0,463	0,024
N2	0,318	13,6	1,46	0,214	0,480	0,041
N3	0,272	13,0	1,51	0,192	0,463	0,052
N4	0,301	13,1	1,47	0,200	0,451	0,081

* Material temperado a 1020°C por 30 min e revenido a 200°C por 2h

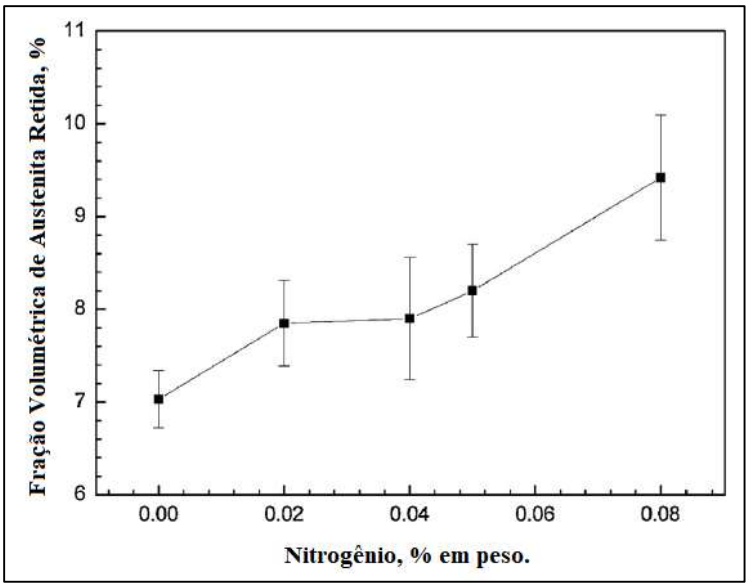


Figura 20 – Austenita retida *vs* teor de nitrogênio para as ligas estudadas (*Adaptada de* QI; MAO; YANG, 2017).

Nesse estudo, também foram realizados ensaios de perda de massa por imersão em meio aquoso contendo 6% $FeCl_3$ para as amostras indicadas na Tabela 3, obtendo-se desse modo os resultados exibidos na Figura 21. Nota-se que inicialmente existe uma tendência de o nitrogênio aumentar a resistência à corrosão, mas ao exceder 0,05% o efeito tornou-se deletério.

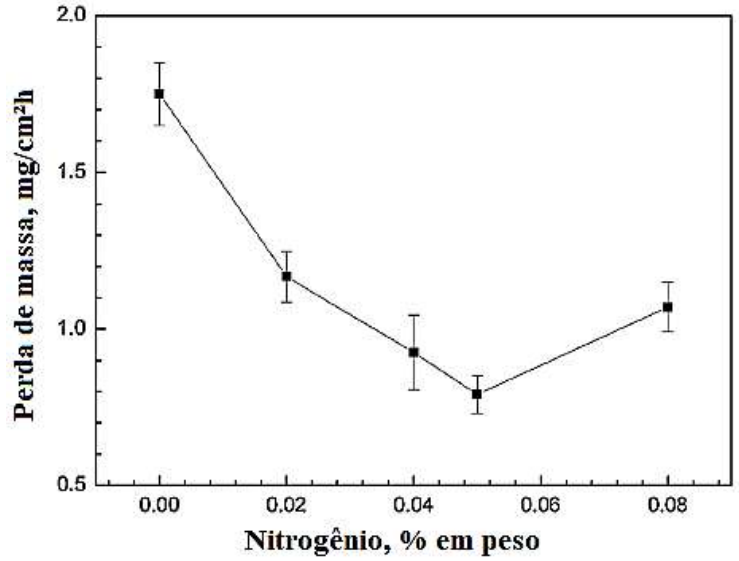


Figura 21 – Perda de massa em função do teor de nitrogênio em AIM (*Adaptada de* QI; MAO; YANG, 2017).

Nesse trabalho foram efetuadas quantificações por DRX dos precipitados existentes, onde a adição de nitrogênio em excesso, além de promover uma maior formação de austenita retida, induziu maior formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, sensitizando a matriz ao redor desses precipitados. Além disso, é importante ressaltar que o nitrogênio em excesso, por possuir baixa solubilidade na martensita, resultará na precipitação de nitretos Cr_2N e/ou carbonitretos MX, afetando a resistência à corrosão (KRISHNA et al., 2017).

2.3.7.2 – Ligas contendo Titânio e Nióbio

O Ti é muito utilizado como elemento estabilizador, devido à sua capacidade de formar carbonitretos finos do tipo MX, extremamente estáveis, os quais retiram o carbono de solução sólida e impedem a posterior formação do $M_{23}C_6$. Assim sendo, esses carbonetos finos são benéficos inerentes às propriedades mecânicas e resistência à corrosão, conforme será abordado com maiores detalhes na seção 2.3.8.

Além da estabilização do material, o titânio também apresenta afinidade pelo enxofre, formando carbossulfetos do tipo $Ti_4C_2S_2$, minimizando desse modo a formação de sulfetos de ferro e de manganês, que são mais prejudiciais às propriedades do material (BARBOSA; ABUD, 2013).

Quanto à influência sobre a microestrutura do material, a adição de Ti suprime de forma parcial a reversão da austenita, conforme pode ser observado na Figura 22 (LIAN et al., 2015). Além disso, fazendo uso da equação (3), interage elevando a M_s. Contudo, deve-se atentar para o fato de que adição de Ti em excesso leva à precipitação de compostos intermetálicos, como o TiNi e o Ni_3Ti, em detrimento dos carbonitretos Ti(C, N), ocasionando perda de tenacidade (RODRIGUES et al., 2007).

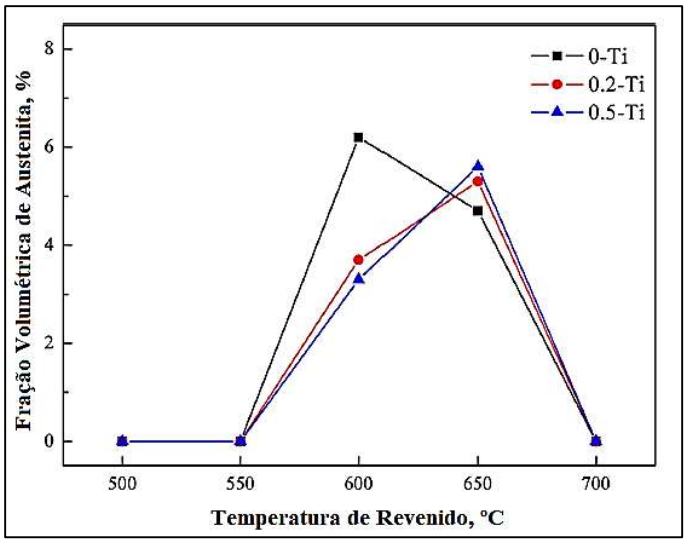


Figura 22 – Fração volumétrica de austenita reversa em função da temperatura de revenido para um AISM 12Cr-6Ni-Mo (*Adaptada de* Lian et. al., 2015).

A função do Nióbio é semelhante à do Titânio no que concerne a estabilização do material e aos benefícios nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Assim como no caso do Ti, a adição de Nb gera atraso na reversão da austenita durante o revenido, conforme observado na Figura 23 (MA et al., 2013).

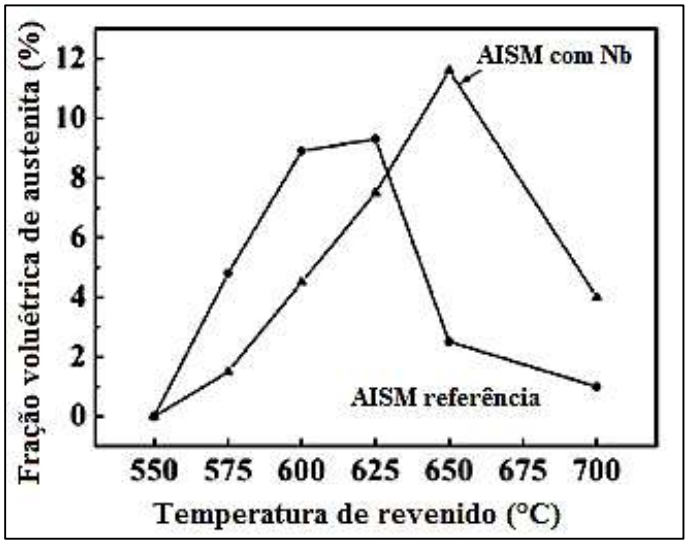


Figura 23 – Influência do Nb na fração volumétrica de austenita retida em função da temperatura de revenido em AISM (*Adaptada de* MA et al., 2013).

2.3.7.3 – Ligas contendo Vanádio

O vanádio interage na liga como elemento formador de carbonetos finos. Everson e Johnson (2001) estudaram a liga do tipo UNS S41427, a qual apresenta adições de vanádio, verificando que a adição desse elemento proporciona uma boa resistência mecânica aliada à resistência à corrosão sob tensão quando comparado com outras ligas comerciais, conforme indicado nas Tabelas 4 e 5 (EVERSON; JOHNSON, 2001).

Tabela 4 – Tratamento térmico, Limite de escoamento e dureza das amostras testadas por Everson e Johnson (2001).

Grau	**Tensão limite de escoamento, σ_{LE} (MPa)**	**Dureza Rockwell C, HRC**	**Tratamento Térmico**
UNS S41427(A)	755	32	Temperado a 900°C por 2h Revenido a 740°C por 3h Revenido a 590°C por 3h
UNS S41427(B)	682	25,5	Temperado a 950°C por 2h Revenido a 630°C por 4h Revenido a 550°C por 2h
UNS S41426	706	27	Temperado a 900°C por 2h Revenido a 740°C por 3h Revenido a 590°C por 3h
UNS S31803	480	22	Solubilizado a 1080°C por 1h
UNS S17400	834	32	Temperado a 1040°C por 2h Revenido a 620°C por 4h Revenido a 620°C por 4h

[1] – composição A: 0,008%C; 0,015%N; 12,2%Cr; 5,5%Ni; 2% Mo; 0,36%V.
[2] – composição B: 0,018%C; 0,020%N; 12,2%Cr; 5,5%Ni; 1,95%Mo; 0,18%V.

Tabela 5 – Resultados dos ensaios de corrosão sob tensão em meio contendo sulfetos, referente às ligas apresentadas na Tabela 4.

Grau	Resultado em meio contendo solução EFC "A"*	
	A 90% do σ_{LE}	A 100% do σ_{LE}
UNS S41427(A)	-	Não fraturou
UNS S41427(B)	Não fraturou (1500h)	Não fraturou
UNS S41426	-	Não fraturou
UNS S31803	-	Não fraturou
UNS S17400	Falhou após 109h	Falhou após 72h

* Meio contendo 10% H_2S, Balanço de CO_2 com pH ajustado em 3,5 (5%NaCl, 0.4%NaAc (acetato de sódio) ajustado com HCl).

Por outro lado, a presença de carbonetos finos de vanádio também atua como sítios aprisionadores de hidrogênio, sendo esta uma alternativa para visar a resistência ao fenômeno de fragilização associado ao H (LEE et al., 2016).

2.3.7.4 – Ligas contendo Cobre

O cobre é utilizado como elemento de liga na produção de aços, pois de acordo com Ren et al. (2011), é associado a melhorias nas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, assim como também na conformabilidade à frio. É importante ressaltar que o cobre pode causar endurecimento por precipitação da fase ε, rica nesse elemento, de tamanho nanométrico, sem a necessidade de ligar-se ao carbono ou ao nitrogênio (REN et al., 2011; TAN et al., 2010).

Outro trabalho, realizado por Ye et. al. (2012) sobre AISM do tipo 15Cr-6Ni-2Mo e 12Cr-5Ni-2Mo com diferentes adições de Cu, evidenciou o efeito estabilizador da fase austenítica associado a esse elemento. O resultado pode ser apreciado na Figura 24, onde a liga contendo 3% de cobre em peso apresentou um pico de 55,9% de austenita reversa ao ser revenida a 650ºC.

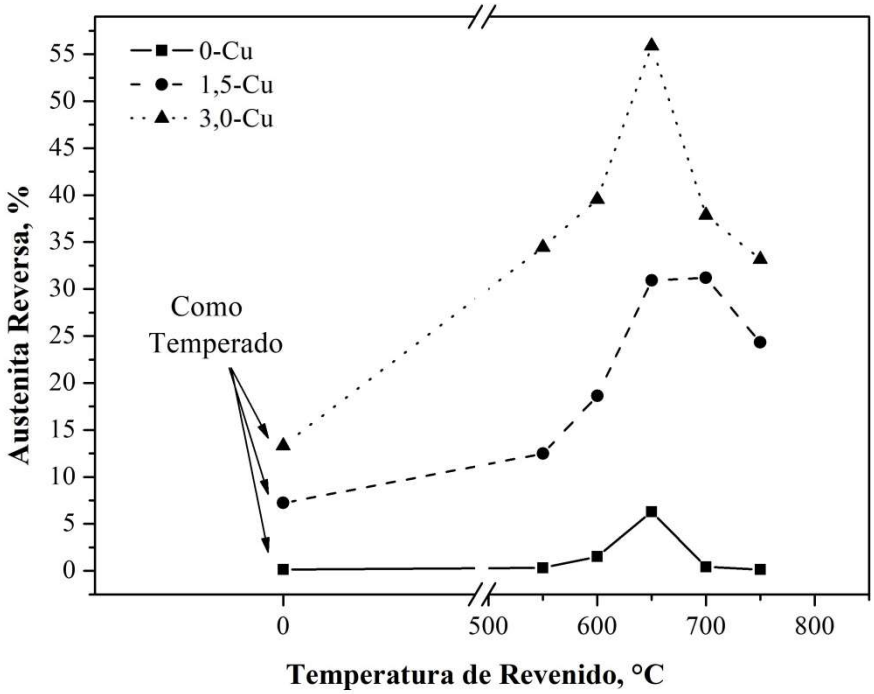


Figura 24 – Influência do teor de Cu na fração de Austenita reversa após o revenido de um AISM (*Adaptada de* YE et al., 2012).

De forma semelhante, a Figura 25 exibe a influência do cobre na dureza de um AISM após o revenido em diferentes temperaturas, onde é possível notar que a adição desse elemento promove mudanças nessa propriedade após o revenido dependendo da temperatura da sua realização. Isto se dá pois tanto a adição de cobre quanto o aumento na temperatura de revenido promovem o aumento da fração de austenita reversa, conforme apresentado na Figura 24, além de ocorrer mudanças na precipitação da fase ε rica em cobre (YE et al., 2012).

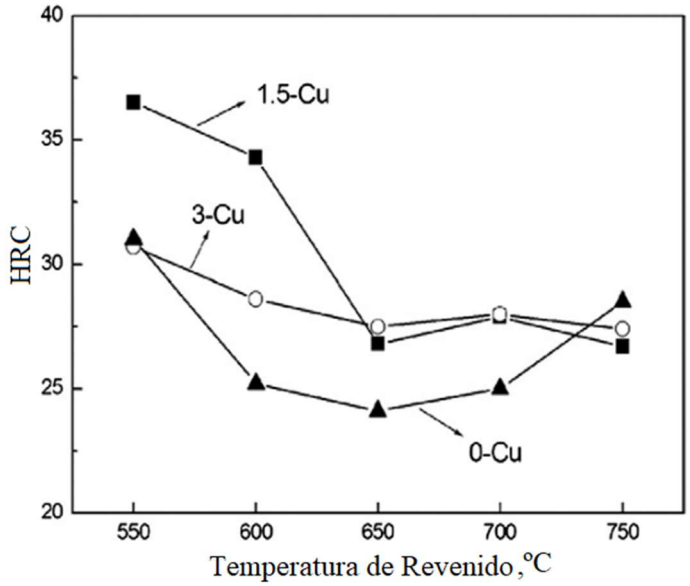


Figura 25 – Influência do teor de Cu na dureza após o revenido de um AISM (*Adaptada de* YE et al., 2012).

De forma semelhante, o efeito do cobre sobre a curva tensão *vs* deformação pode ser verificado na Figura 26. Ressalta-se que esta é a temperatura a qual as ligas apresentaram maior percentual de austenita reversa. Apesar de a liga contendo 3% de Cu ser a que apresentou o menor limite de escoamento, esta foi a que apresentou maior taxa de encruamento e maior ductilidade.

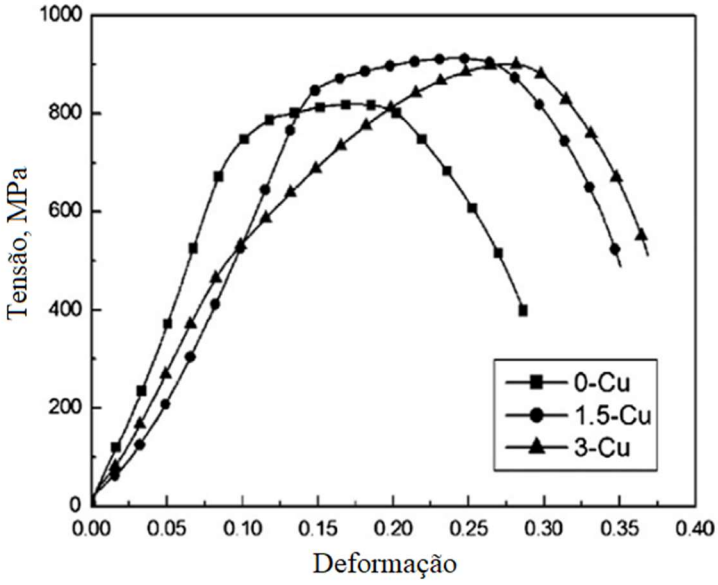


Figura 26 – Influência do teor de Cu na curva de tensão-deformação após o revenido de um AISM a 650ºC (*Adaptada de* YE et al., 2012).

Além disso, de acordo com o exposto no trabalho de Barbosa & Abud (2013), a formação de uma camada de sulfeto de cobre sobre a camada de óxido de cromo irá aumentar sua resistência à CST em meio contendo sulfetos. Esse efeito, semelhante ao associado ao uso do Mo, impede o contato direto do H_2S com a película protetora. Porém, esse efeito não se mostrou linear, e o excesso de cobre não garante maiores benefícios nessa característica.

2.3.8 – Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos AISM dependerão tanto da composição química quanto dos processamentos térmicos e/ou mecânicos aplicados. Assim sendo, para atender a demanda das normas, a realização de revenidos é uma etapa complementar importante de modo a produzir uma matriz martensítica revenida contendo finos precipitados com uma fração predeterminada de austenita reversa finamente dispersa na matriz.

A elevada resistência mecânica dos AISM, dentre as famílias de aços inoxidáveis, pode ser verificada na ISO 13680 (2010) onde, o requisito mínimo de tensão limite de escoamento para o grau L80 é de 550MPa (80ksi). Assim sendo, fabricantes podem ainda fornecer AISM com valores de tensão limite de escoamento de até 800MPa (110ksi) (NIPPON STEELS, 2019). Nesse contexto, a Tabela 6 resume algumas das exigências em termos de propriedades mecânicas pela ISO 13680 (2010) para AISM, embora seja também requerida que a tensão limite de resistência obtida seja 70 MPa (10 ksi) superior ao limite de escoamento mínimo exigido. Casos específicos podem ser ainda contudo considerados se esta diferença estiver compreendida entre 70 e 35 MPa embora, deve-se estabelecer um acordo entre o fabricante e o cliente caso existam dificuldades no atendimento desses requisitos.

Tabela 6 – Requisitos de propriedades mecânicas para AISM em serviços onde o material não está sujeito à CST nem H_2S (ISO 13680, 2010).

Material	Limite de Escoamento $R_{p0,2}$ (MPa)		Limite de Resistência R_m (MPa), min	Dureza Média[1] HV10, max.	Energia Absorvida a -10ºC (J), min
	Min.	Max.			
PSL1					
(13-5-2) Gr 80	552	655	621	279	40
(13-5-2) Gr 95	655	758	724	286	40
(13-5-2) Gr 110	758	965	793	318	40
PSL2					
UNS-S41426 Grau 80	552	655	621	279	40
UNS-S41426 Grau 95	655	724	724	279	40

[1] – Conversão de dureza utilizando a ASTM E140(2012)
[2] – PSL 2 deve atender também os requisitos da ISO 15156 / NACE MR0175

No entanto, no caso de operações envolvendo fluidos, com pressões parciais de H_2S acima de 0,3 kPa, a NACE MR0175 (2015) indica a adoção de propriedades mecânicas mais restritas de acordo com o tratamento térmico aplicado, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Recomendações e limites para aplicações em serviço com H_2S (NACE, 2015).

Material Nº UNS	pH_2S (kPa), máx.	Conc. Cloretos, (mg/l), máx.	pH	Condição de Tratamento e Dureza, HV10
S41425	10	Qualquer	≥ 3,5	Austenitizado, Temperado e Revenido; Dureza ≤. 286HV (28 HRC)
S41426	10	Qualquer	≥ 3,5	Temperado e Revenido; Dureza ≤. 279HV (27 HRC) Lim. Escoamento ≤ 724MPa
S41427	10	6100	≥ 3,5	Austenitizado, Temperado e Duplo Revenido[1] Dureza ≤. 294HV (29 HRC)

[1] Austenitizado entre 900 e 980ºC, seguido de têmpera em óleo ou ao ar.
1º Revenido entre 600 e 700ºC, seguido de têmpera ao ar.
2º Revenido entre 540 e 620ºC, seguido de têmpera ao ar.

2.3.8.1 – Influência do Tratamento Térmico

Conforme abordado na seção anterior, quando aplicados diferentes tratamentos térmicos, podem ser obtidas propriedades mecânicas diferenciadas para cada tratamento em um AISM. Assim, torna-se de extrema importância estudar a influência dos principais tratamentos térmicos aplicáveis, de modo a obter uma estimativa para as modificações obtidas nessa etapa do processamento do material. Nesse contexto, Zou et. al. (2010) investigaram a influência da temperatura de revenido nas propriedades mecânicas de um AISM, cuja composição está apresentada na Tabela 8, o qual foi previamente temperado à 1040ºC por 1h.

Tabela 8 – Composição Química do AISM investigado por Zou et. al. (2010).

Percentual em peso de elemento. Fe em balanço.										
C	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**N**	**Nb**	**V**
0,022	0,26	0,50	0,012	0,004	12,5	4,38	0,96	0,044	0,02	0,1

Os resultados obtidos por Zou et. al. (2010) à temperatura ambiente estão apresentados na Figura 27. Nela, ainda estão indicadas as curvas da variação do tensão limite de escoamento ($R_{p0,2}$), limite de resistência (R_m), alongamento percentual e dureza em função da temperatura de revenido aplicada.

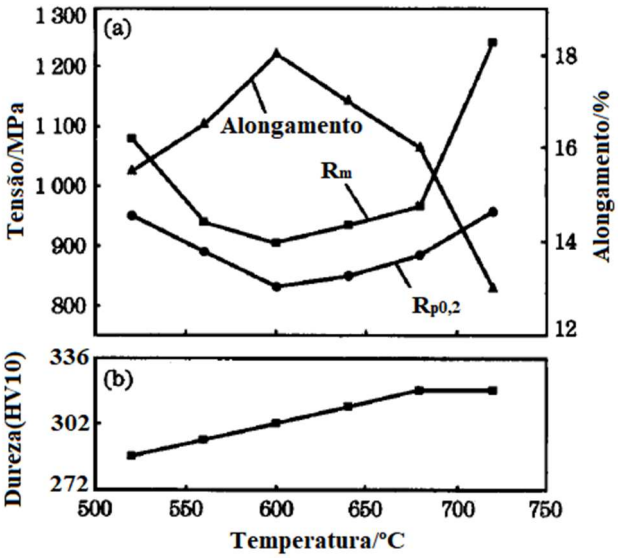


Figura 27 – Propriedades mecânicas obtidas durante revenidos de 3h em diversas temperaturas de tratamento. Dureza convertida através da ASTM E140 (2012). (*Adaptada de* ZOU et al., 2010).

Analisando a referida figura, percebe-se uma queda inicial da resistência mecânica e aumento da ductilidade conforme o aumento da temperatura de revenido de 520 até 600ºC, principalmente atribuído à presença de austenita reversa, como pode ser visto na Figura 28. Esse comportamento muda em revenidos realizados acima de 600ºC onde, nesse caso, a resistência mecânica aumenta em decorrência da presença de martensita "fresca" (ZOU et al., 2010). Cabe ressaltar que a presença de austenita reversa parece não ter influenciado suficientemente a dureza do material de forma a contrabalancear a crescente precipitação de carbonetos e a presença considerável de martensita não revenida. Além disso, através de análises complementares por MEV, Zou et al. (2010) observaram certo refino na microestrutura das amostras revenidas entre 560 e 600ºC, contribuindo para o aumento da resistência mecânica. Porém, tal refino não foi observado em revenidos em temperatura acima dos 600ºC.

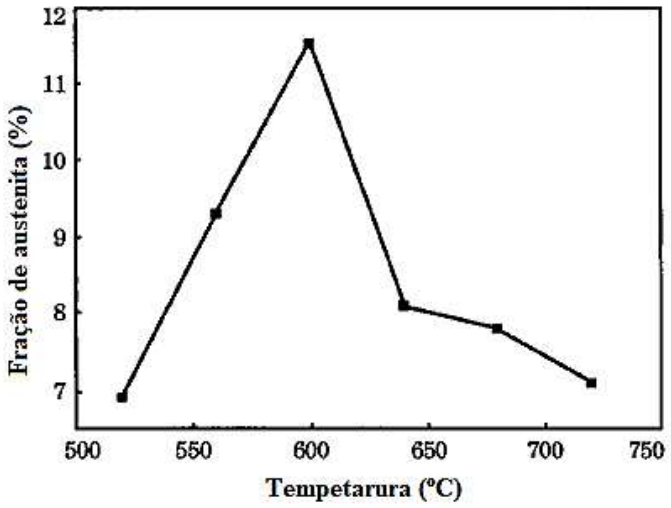


Figura 28 – Variação da fração de austenita reversa presente à temperatura ambiente em função da temperatura de revenido. (*Adaptada de* ZOU et al., 2010).

Finalmente, Zou et. al. (2010) também avaliaram a influência do tempo de revenido nas propriedades mecânicas. Dessa forma, a Figura 29 exibe a redução na dureza e aumento no alongamento em função do tempo de revenido, os quais podem ser diretamente correlacionados com o respectivo aumento na fração de austenita retida observada decorrente do tempo de permanência à 600°C, conforme apresentado na Figura 30.

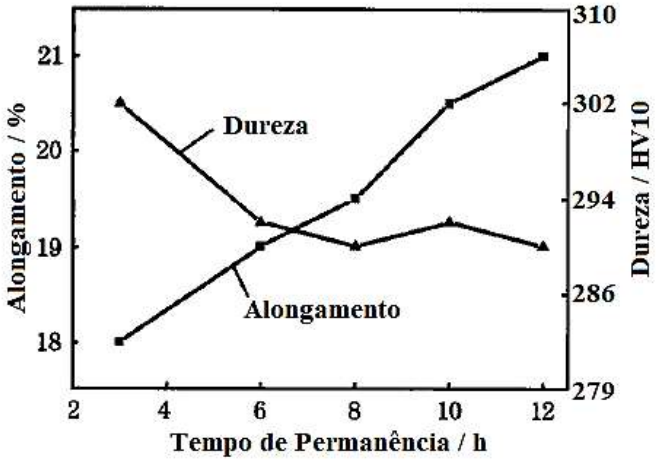


Figura 29 – Influência do tempo de permanência à 600ºC para AISM investigado por Zou et. al. (2010). Conversão de dureza pela ASTM E140 (2012).

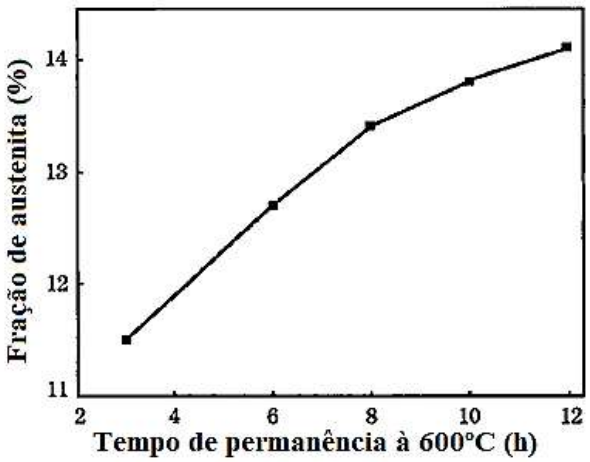


Figura 30 – Fração de austenita *versus* tempo de permanência à 600°C. (*Adaptada de* ZOU et al., 2010).

De forma semelhante, Da Silva et. al. (2011) realizaram estudos sobre a alteração das propriedades mecânicas de AISM em função do tratamento térmico aplicado. Porém, nesse caso, a liga de AISM selecionada pertence à classificação UNS S41460, conforme indicado na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição Química do AISM investigado por Da Silva et. al. (2011; 2009).

UNS S41426 Percentual em peso de elemento. Fe em balanço.								
C	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**Mn**	**Ti**	**P**	**S**	**N**
0,028	12,21	5,8	1,95	0,52	0,28	0,011	0,0019	0,013

Nesse estudo, todas as amostras e corpos de prova investigados foram submetidos a um tratamento prévio de têmpera a 1000ºC por 1h, seguida então de revenidos com duração de 1h em diversas temperaturas de interesse. Além disso, foram avaliadas duas condições de duplo revenido, sendo em ambos os casos o primeiro deles a 670ºC por 2h, e o segundo a 600ºC, diferenciando-se esse último pelo tempo de permanência de 2 e 8h, respectivamente. Assim sendo, o comportamento da dureza e da tenacidade pode ser avaliado perante a temperatura de revenido tal como mostra a Figura 31. Na mesma, são ainda indicados os valores levantados nos duplos revenidos para as propriedades de dureza e tenacidade.

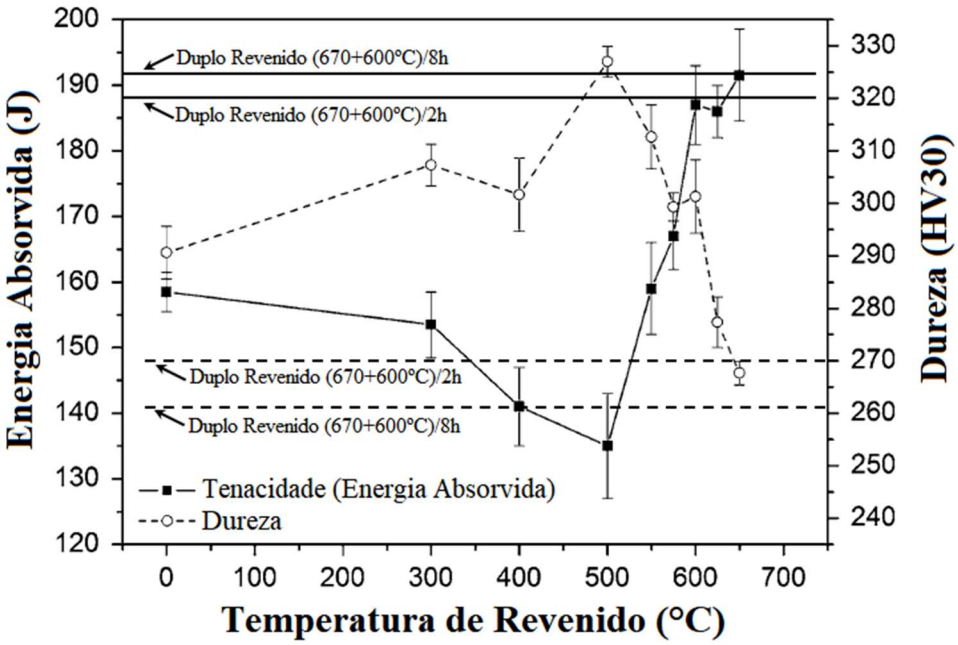


Figura 31 – Variação da dureza e da energia absorvida ao impacto à 22ºC com a temperatura de revenido. (*Adaptada de* DA SILVA et al., 2011).

Ressalta-se primeiramente que, diferente do AISM estudado por Zou et. al.

(2010), esta composição exibe uma faixa característica de fragilização ao revenido. Nesse caso específico, as amostras revenidas entre 400 e 500ºC apresentaram notável redução nos valores de energia absorvida, acompanhada ainda de endurecimento secundário. Os autores atribuíram esse fenômeno à presença de precipitados finos do tipo $M_2(C, N)$, ricos em Mo. Contudo, observa-se valores de energia absorvida ao impacto elevados em ensaios realizados à temperatura ambiente, apesar de ser observada uma sensível redução desta propriedade no intervalo de revenido entre 400 e 500ºC. Ainda, é interessante notar que os resultados de dureza e tenacidade ao impacto referentes aos tratamentos de duplo revenido estão muito próximos daqueles obtidos para o revenido a 650ºC, apesar de a fração de austenita reversa ser consideravelmente superior, conforme indicado pela Figura 32.

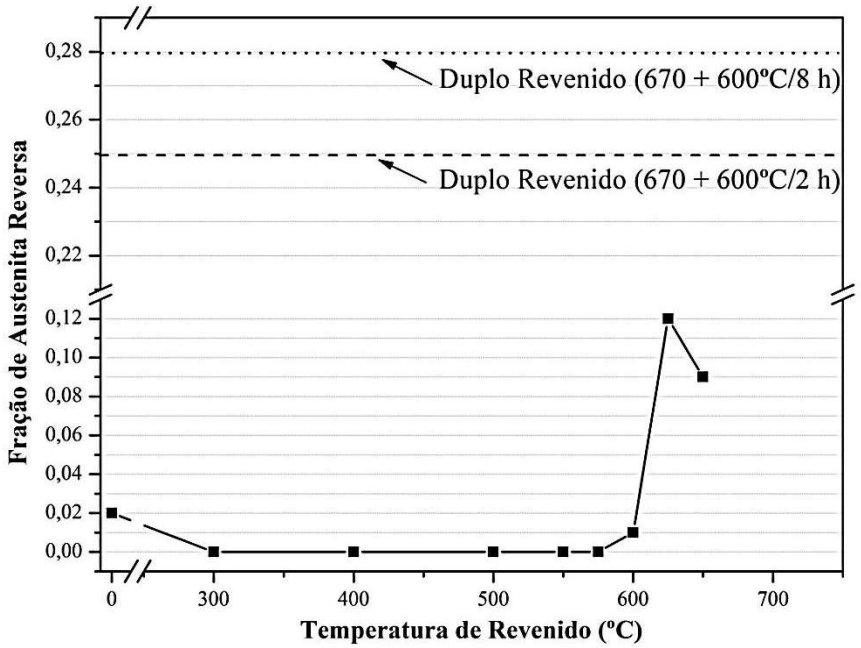


Figura 32 – Fração de austenita reversa em função da temperatura de revenido. (*Adaptada de* DA SILVA et al., 2011).

Complementarmente, Da Silva et. al. (2011) realizaram ensaios de impacto Charpy à temperatura de -46ºC, cujos resultados estão apresentados na Figura 33. Nesse caso, o efeito característico de fragilização ao revenido tornou-se mais evidente, com maiores reduções e estendendo-se por uma maior faixa de tempertaturas. Entretanto, é importante ressaltar que quando fora da faixa de fragilização, esses valores são muito

superiores ao mínimo exigido de 40 J indicado na Tabela 6, mesmo que sendo realizado em temperaturas menores. Comparativamente, os valores de energia absorvida obtidos para o AISM UNS S41456 são significativamente maiores quando comparados com o do AIM 13Cr convencional, no qual Srivatsa et al. (2016) obtiveram valores entre 10 e 40J à temperatura de -10ºC.

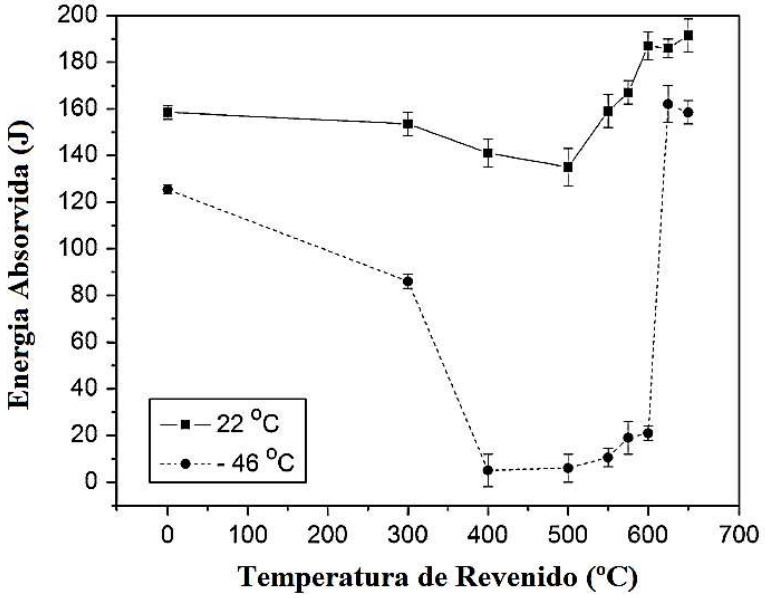


Figura 33 – Energia absorvida em função da temperatura de revenido obtida sob diferentes temperaturas de ensaio. (*Adaptada de* DA SILVA et al., 2011).

Porém, não só a presença de austenita reversa pode impactar nas propriedades mecânicas de um AISM. Por exemplo, Carrouge et. al. (2004) realizaram uma abordagem semelhante à de Silva et al. (2011) e Zou et al. (2010), visando a influência da ferrita-δ. Assim sendo, os autores efetuaram tratamentos térmicos de solubilização para 1100ºC e 1350ºC, promovendo respectivamente nesses casos, uma estrutura martensítica, e outra bifásica contendo além de martensita, ferrita-δ. Nas condições de análise supracitadas foram praticados tratamentos térmicos de revenido em temperaturas predeterminadas para avaliação da dureza e da temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF) conforme mostrado na Tabela 10, onde também está indicado o tamanho de grão de austenita prévia (TGAP). Desse modo, é possível notar que o aumento do percentual de ferrita delta pouco influenciou as medições de dureza vickers. Porém, o efeito deletério da ferrita-δ na tenacidade do material pode ser verificado no aumento da

TTDF, ressaltando o seu efeito deletério na tenacidade de AISM (CARROUGE; BHADESHIA; WOOLLIN, 2004; WANG et al., 2010).

Tabela 10 – Variação de dureza Vickers em função da microestrutura analisada.*(Adaptada de* CARROUGE; BHADESHIA; WOOLLIN, 2004)

Tratamento	**Microestrutura***	**Dureza (HV10)**	**TTDF (ºC)**	**TGAP (µm)**
(Como Recebido) Solubilizado à 950ºC + Revenido a 650ºC	Martensita revenida + γ_r	296	-98	25
Solubilizado a 1100ºC	Martensita fresca	317	-98	60
Solubilizado a 1350ºC	Martensita fresca + 14% ferrita-δ	311	-46	80
Solubilizado a 1350ºC + Re-austenitização a 1100ºC	Martensita fresca + 2% ferrita-δ	304	-86	80

* A quantificação de ferrita foi realizada através de análise de imagem em software, e a de austenita retida através de difração de raios-X.

Finalmente, a Figura 34(a) apresenta as curvas de tenacidade em função da temperatura de ensaio, onde é possível notar grande semelhança no comportamento entre as condições apenas temperada/solubilizada assim como quanto aquela temperada/solubilizada e revenida. Porém, em temperaturas mais baixas, a amostra contendo austenita retida apresenta maiores valores de energia absorvida, devido à transformação da austenita em martensita durante o ensaio de impacto (CARROUGE; BHADESHIA; WOOLLIN, 2004). Por outro lado, a amostra contendo 14% de ferrita delta apresentou uma TTDF significantemente maior do que as outras, mas esse efeito não pode ser atribuído somente à presença de ferrita-δ uma vez que existem grandes diferenças no TGAP das amostras. Apesar disso, destaca-se que a presença de ferrita-δ não causou grandes reduções nos valores de energia absorvia em ensaios realizados acima da TTDF. Entretanto, conforme apresentado na Figura 34(b), a TTDF varia fortemente com o percentual de ferrita-δ presente.

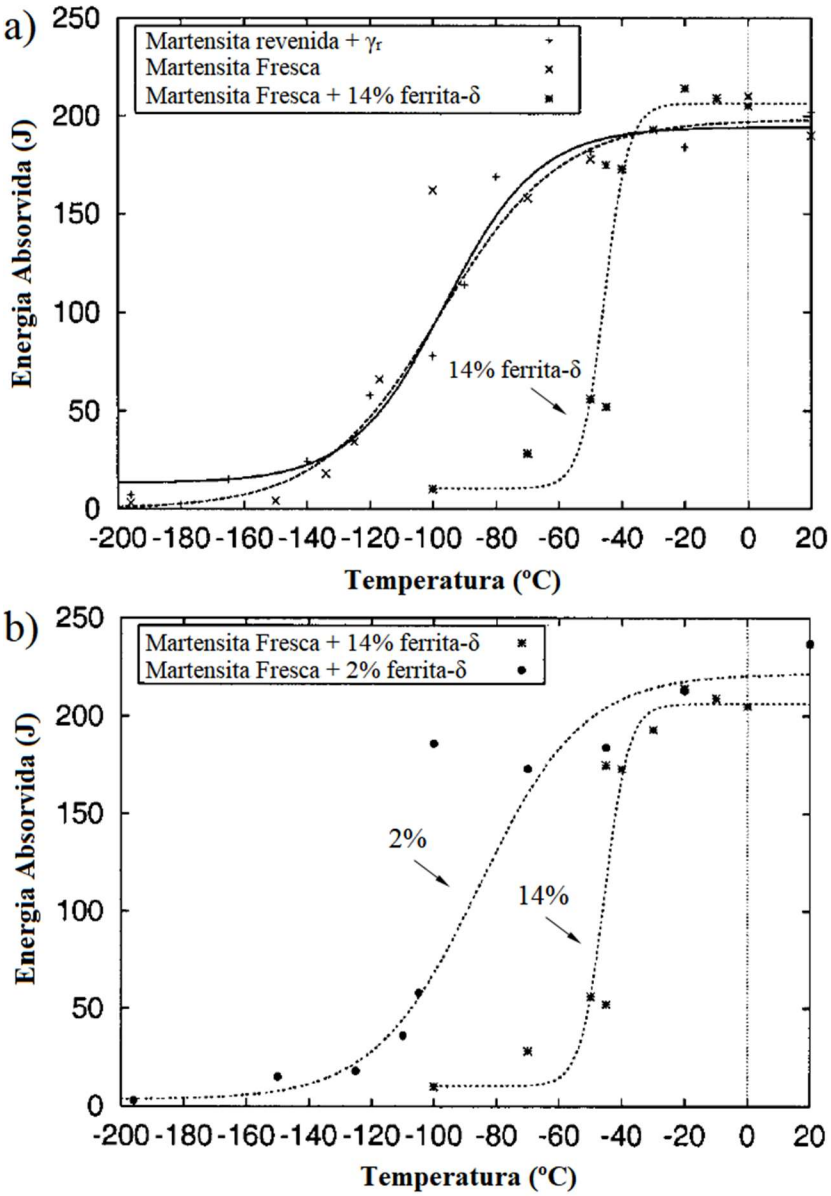


Figura 34 – Energia absorvida em função da temperatura (a) comparando as condições com e sem ferrita delta e (b) comparando os diferentes percentuais desta fase. *(Adaptada de* CARROUGE; BHADESHIA; WOOLLIN, 2004).

Finalmente, o efeito dos tratamentos térmicos de revenido no tamanho de grão e, consequentemente, nas propriedades mecânicas de AISM foram estudados por Liu et al. (2011). Inicialmente, foi constatado nesse trabalho que um aumento na temperatura de solubilização resulta no crescimento dos grãos de austenita prévia, sendo esse fenômeno fortemente influenciado pela presença de carbonitretos e/ou fases secundárias. Esses precipitados atuam de forma a ancorar o crescimento do contorno de grão de austenita

prévia durante tratamentos térmicos em temperaturas de até 1050ºC, acima da qual a dissolução deles se torna mais intensa. Entretanto, nesses casos onde a temperatura é mais elevada, a taxa de crescimento do TGAP ainda é relativamente baixa, uma vez que o aumento da fração de elementos em solução sólida reduz a taxa de difusão. Por fim, Liu et al. (2011) ressaltaram que, apesar de a largura e comprimento das ripas de martensita não depender diretamente do TGAP, o mesmo irá influenciar diretamente o tamanho dos pacotes que comportarão a matriz.

Liu et al. (2011) também investigaram a influência do tamanho de grão nas propriedades mecânicas de AISM, recorrendo à uma modificação na relação de Hall-Petch, exibida na equação (5), para estimar o efeito de endurecimento associado ao refino da estrutura. Esta abordagem considerou o tamanho médio de pacotes ao invés do TGAP na determinação do parâmetro D, ou diâmetro médio de grão, resultando em uma boa correlação entre temperatura de solubilização, tamanho de grão e limite de escoamento da liga. Reforça-se ainda que, conforme esperado, tanto o tamanho de pacotes quanto de austenita prévia mostrou-se mais sensível à variações na temperatura de solubilização do que na de revenido.

$$\sigma_e = \sigma_0 + K_y D^{-\frac{1}{2}} \tag{5}$$

Onde:

σ_e = Limite de escoamento do material;

σ_0 e K_y = Constantes do material;

D = Diâmetro médio dos grãos, de acordo com a equação de Hall-Petch, embora Liu et al. (2011) consideram o tamanho médio dos pacotes;

2.3.9 – Evolução Microestrutural

2.3.9.1 – Influência dos Tratamentos Térmicos

Nas seções anteriores foi demonstrado que as propriedades de um AISM irão depender, dentre outros fatores, das alterações microestruturais advindas do tratamento térmico aplicado. Nesse sentido, diversos autores (BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2001; BOJACK et al., 2012; LEEM et al., 2001) ressaltam a importância da correta seleção dos parâmetros de têmpera e revenido como um dos fatores mais impactantes no atendimento aos requisitos normativos. Por exemplo, Da Silva et al. (2011) destaca a importância da temperatura de revenido, cuja influência nas propriedades mecânicas dos AISM foi discutida na seção anterior. Esses autores alertam que, de forma a evitar a presença de martensita "fresca", o limite superior para a temperatura de patamar deve situar em uma faixa de até 30ºC acima da A_{c1}, ao mesmo tempo que temperaturas muito baixas podem provocar a precipitação de fases deletérias, dependendo dos elementos de liga adicionados e suas respectivas frações volumétricas (DA SILVA et al., 2011).

Nesse sentido, Franco (2015) apresentou uma descrição mais detalhada das alterações microestruturais que se desenvolvem ao longo das etapas de um tratamento térmico de revenido em um AISM, através de pontos de interesse indicados na curva esquemática apresentada na Figura 35. Através desta figura, a análise inicia-se após a solubilização, como indicado pelo ponto **a**, cuja microestrutura é aproximadamente 100% martensítica à temperatura ambiente. Com o aquecimento da liga, atinge-se o ponto **b**, ligeiramente abaixo da temperatura A_{c1}, onde têm-se início as modificações microestruturais advindas do revenido, ou seja, a martensita "fresca", M, se torna martensita revenida, M'. Aumentando a temperatura de patamar para valores ligeiramente acima da A_{c1}, no ponto **c**, têm-se início a nucleação e crescimento de austenita a partir das regiões de maior energia, ou seja, nos contornos. Porém, caso a temperatura de revenido esteja consideravelmente acima da A_{c1}, representado pelo ponto **c'**, além da intensificação da nucleação e crescimento de austenita a partir dos contornos, esse fenômeno passará a ocorrer também no interior das ripas, conforme abordado previamente na seção 2.3.5.

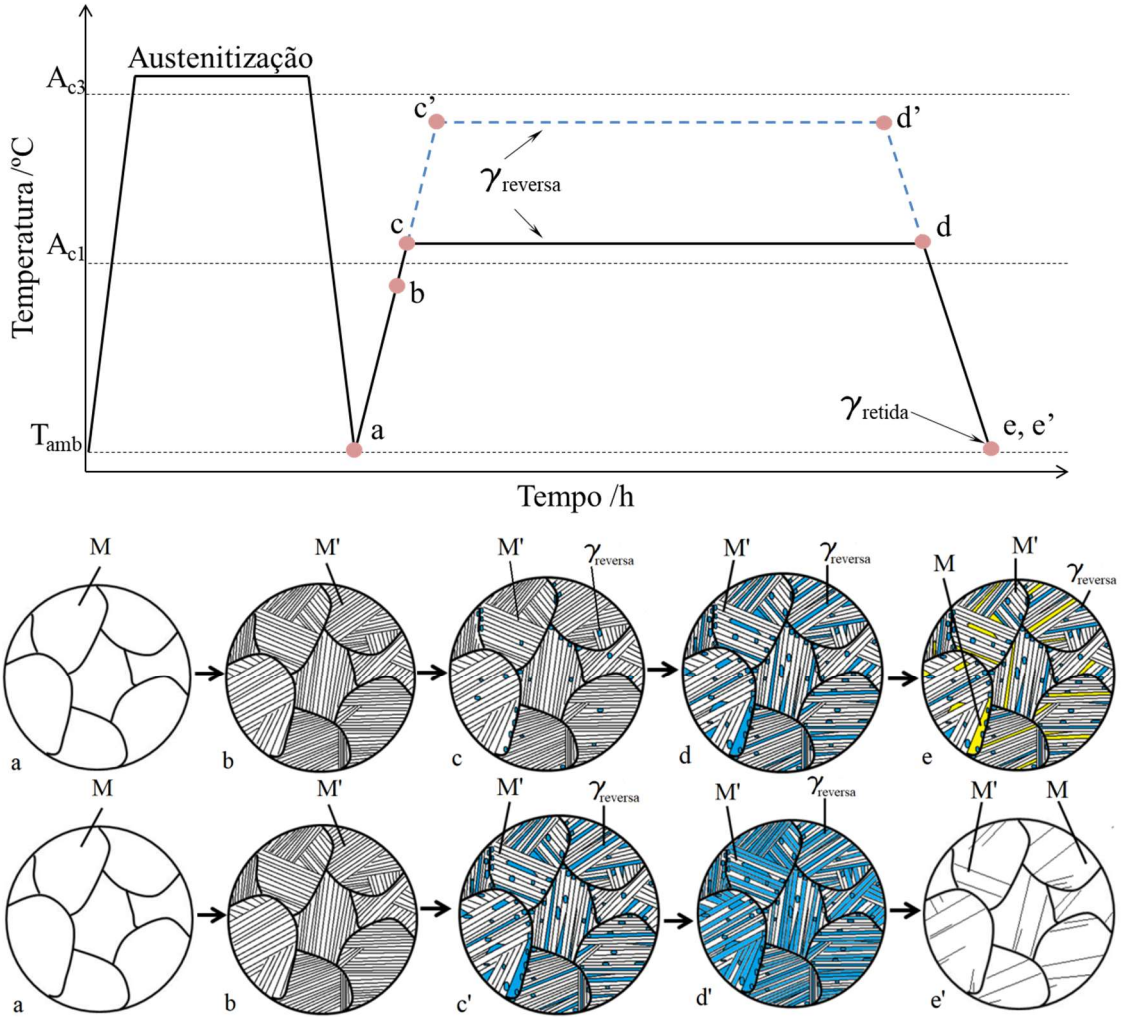


Figura 35 – Processo esquemático representando o tratamento de revenido intercrítico em AISM. a) Formação de M após têmpera, b) revenido de M, c) nucleação da $\gamma_{reversa}$ próximo de A_{c1}, c') nucleação da $\gamma_{reversa}$, afastado de A_{c1}, d) crescimento da $\gamma_{reversa}$, próximo da A_{c1}, d') crescimento da $\gamma_{reversa}$ afastado de A_{c1}, e) retenção em temperatura ambiente de γ_{retida} e formação de M a partir da $\gamma_{reversa}$, e') perda de estabilidade da $\gamma_{reversa}$ e formação de M. (*Adaptada de* FRANCO, 2015)

É importante ressaltar que o enriquecimento da austenita em elementos gamagenicos será mais intenso durante o aquecimento em temperaturas de patamar durante o revenido mais próximas da A_{c1}, conforme apresentado anteriormente na Figura 19. Dessa forma, após o término do ciclo de revenido, a austenita presente no ponto **d**, terá maior probabilidade de apresentar enriquecimento localizado do que aquela no ponto **d'**, levando à uma relativa queda em sua temperatura de início de

transformação, e possível estabilização desta fase após o resfriamento à temperatura ambiente. Por outro lado, as regiões austeníticas menos estáveis darão lugar à martensita fresca, M, caracterizando por fim o esboço da microestrutura indicado nos pontos **e** e **e'**.

Uma análise semelhante foi realizada por Escobar et. al. (2018a), mas partindo de uma composição de AISM contendo microadição de titânio. Porém, nesse caso, as frações de austenita e martensita em equilíbrio foram estimadas através de Thermo-Calc®, e comparadas com as medições realizadas através de ensaios de difração de raios-X e dilatometria a laser, realizadas no *synchroton*, onde os tratamentos térmicos foram aplicados através de um simulador termomecânico *Gleeble*® 3S50. A amostra foi inicialmente solubilizada/temperada para então ser submetida à sequência de revenido triplo indicada na Figura 36, que apresenta ainda um resumo esquemático ilustrando as modificações microestruturais observadas ao longo das etapas de realização dos três ciclos de revenido.

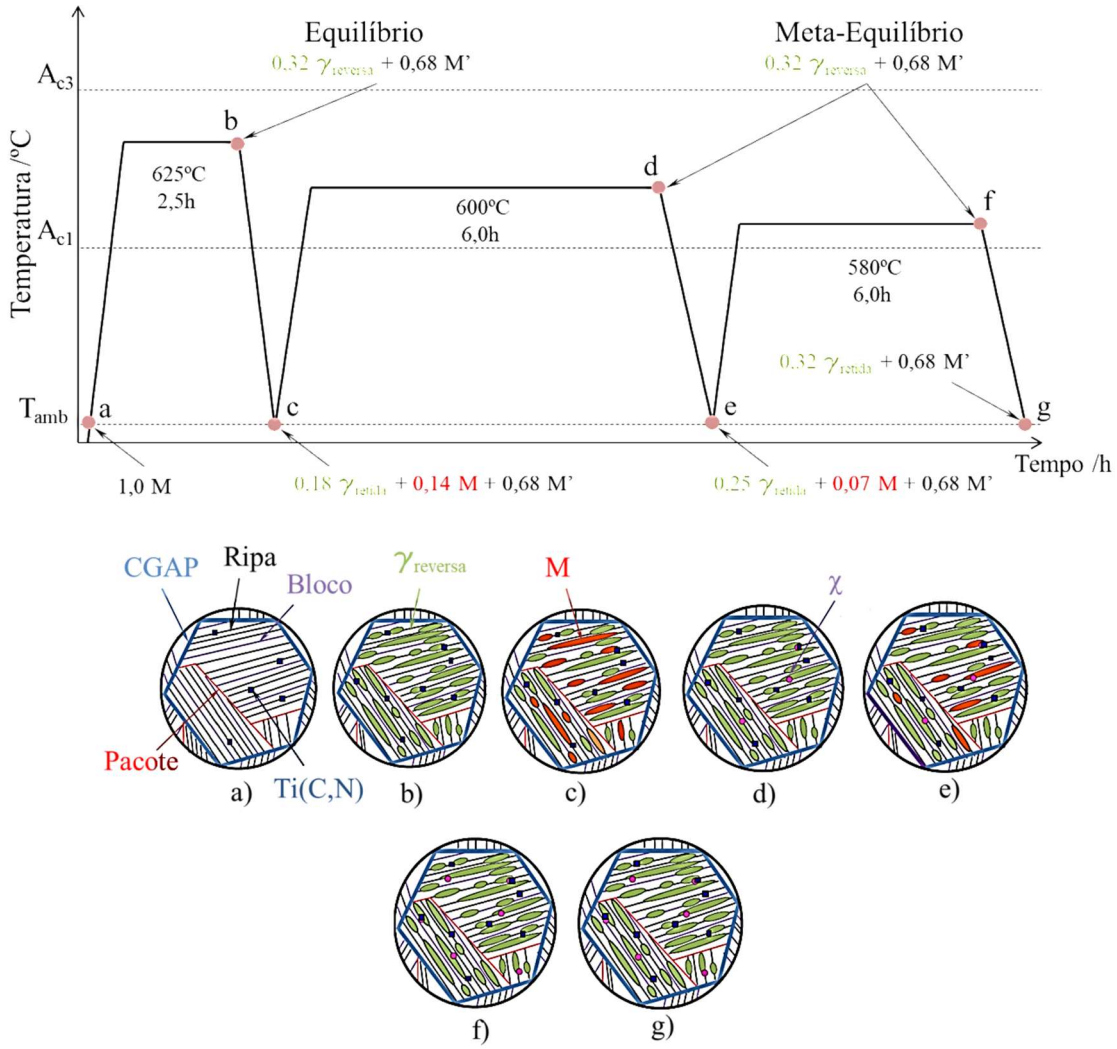


Figura 36 – Representação esquemática da sequência de transformações através de um triplo revenido intercrítico em um AISM estabilizado ao titânio. (*Adaptada de* ESCOBAR et al., 2018a)

Iniciando a análise a partir do ponto **a,** que representa a amostra na condição temperada, é indicada uma microestrutura de martensita em ripas com precipitados do tipo Ti(C,N) distribuídos ao longo da matriz. Após o aquecimento da amostra durante o primeiro ciclo de revenido, referente ao ponto **b**, destaca-se a evolução da microestrutura, que deixa de apresentar martensita fresca, M, cercada pelos contornos de grão de austenita prévia (CGAP), para exibir uma alta densidade de interfaces aciculares e globulares de $\gamma_{reversa}$ com martensita revenida, M', envolvidas pelos CGAP. Além disso, também ocorre o engrossamento e precipitação adicional de carbonitretos. Nesse estágio, mediu-se uma fração de 32% de $\gamma_{reversa}$ em equilíbrio na temperatura de

patamar, correspondendo ao valor simulado, γ_{eq}, para a temperatura de 625ºC. Salienta-se que esta modificação microestrutural não homogênea irá provocar gradientes composicionais fortes o suficiente para impor uma nova condição de meta-equilíbrio ao material. Ao resfriar a partir da temperatura de patamar, alcançando o ponto **c**, parte da $\gamma_{reversa}$ que se encontrava instável se transformará em M. Assim sendo, a microestrutura resultante torna-se uma matriz de M' relativamente empobrecida em níquel, decorada com 18% em vol. de ripas de $\gamma_{reversa}$ e 14% em vol. de ripas de M, ambas enriquecidas em Ni. É importante reforçar que tanto as ripas estáveis quanto as instáveis são morfologicamente semelhantes, mas exibem composições distintas.

Por outro lado, o segundo ciclo de revenido apresentou uma transformação isotérmica mais lenta do que a observada anteriormente, com reversão preferencial nas ripas de M devido ao enriquecimento local de Ni e elementos gamagêneos. Nessa situação específica, a fração de $\gamma_{reversa}$ aumentou de forma assintótica até atingir novamente os 32% em volume no ponto **d**, superior aos 23% γ_{eq} estimados pelo *Thermo-calc*® para temperatura de 600ºC. Além disso, também foi observada presença da fase χ e, a transformação martensítica da $\gamma_{reversa}$ instável após o resfriamento, ao atingir o ponto **e**, muito embora nesse caso a fração de M resultante tenha sido comparativamente menor. Finalmente, no terceiro ciclo de revenido à 580ºC, ocorreu precipitação adicional de fase χ, e mais uma vez a reversão preferencial das ripas de M. Porém, diferentemente dos outros dois ciclos de revenido, não foi observada a presença de M após o resfriamento, resultando em 32% $\gamma_{reversa}$ em equilíbrio na temperatura ambiente.

Escobar et. al. (2018a) associaram dois fatores principais ao aumento progressivo de $\gamma_{reversa}$ estável à temperatura ambiente após a realização de sucessivos revenidos, em comparação ao valor máximo referente ao estimado através da simulação por *Termo-calc*® em equilíbrio. O primeiro deles consiste no enriquecimento localizado de Ni nas ripas de M, e o segundo na supressão do surgimento de embriões adicionais de $\gamma_{reversa}$ na matriz de M' devido ao empobrecimento de Ni.

A Figura 37 apresenta a evolução microestrutural associada às etapas esquematizadas na Figura 36 na forma de mapa de composição levantado por *EDS* em um microscópio eletrônico de transmissão. É possível observar que, além dos efeitos já descritos, a realização de seguidos ciclos de revenido geram engrossamento das ripas

revertidas de martensita em austenita.

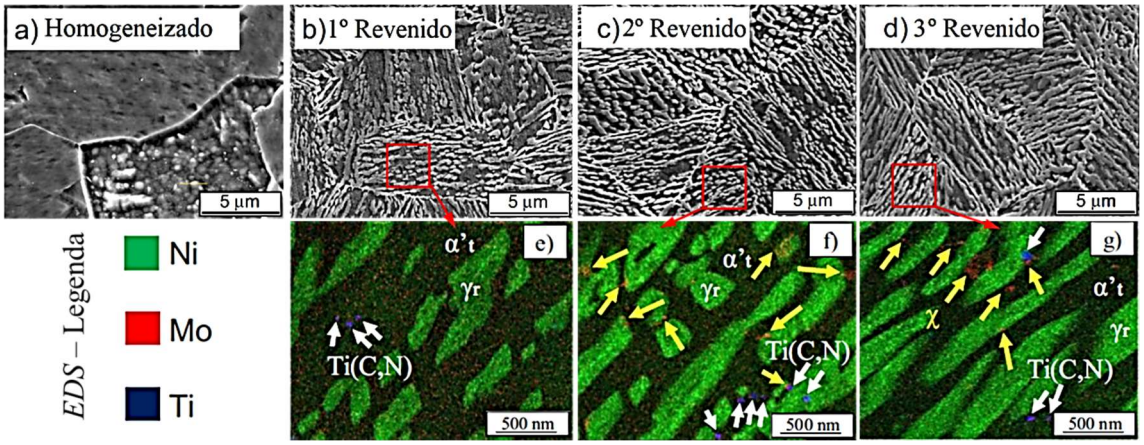


Figura 37 – Microestrutura do AISM na condição a) Solubilizada; b) e e) Após 1º ciclo de revenido; c) e f) Após 2º Ciclo de revenido; d) e g) Após 3º Ciclo de Revenido; γ_r: Austenita retida; α'_t: martensita revenida. (*Adaptada de* ESCOBAR et al., 2018a)

2.3.10 – Caracterização Microestrutural

Conforme abordado nas seções anteriores, a microestrutura dos AISM consiste basicamente em uma matriz de martensita revenida decorada com uma fração volumétrica pré determinada de austenita finamente dispersa, além da presença de precipitados e fases secundárias, cuja distribuição e morfologia dependerá do tratamento térmico aplicado (ESCOBAR, 2013; ESCOBAR et al., 2018b; FRANCO, 2015; MA et al., 2012a). Além disso, a realização de tratamentos térmicos em temperaturas acima da A_{c3} (WANG et al., 2010), e alguns graus de AISM contendo maiores adições de elementos ferritizantes, como por exemplo o *Super* 17Cr, podem ainda contar com a presença de ferrita-δ em sua microestrutura (MONTENEGRO, 2014; SILVA, 2009; YUAN et al., 2016).

Assim sendo, a Tabela 11 apresenta a aplicação de alguns reagentes metalográficos químicos e eletrolíticos, empregados na caracterização microestrutural dos AISM.

Tabela 11 – Reagentes recomendados para revelar a microestrutura de AISM. (CARROUGE; BHADESHIA; WOOLLIN, 2004; ESCOBAR, 2013; MONTENEGRO, 2014).

Reagente	Composição	Procedimento	Objetivo
Vilella	1g ácido pícrico + 5mL HCl + 95mL etanol.	Mergulhar a amostra na solução à temperatura ambiente até a superfície ficar opaca. (15~30s para tratamentos térmicos; 60~120s para soldagem);	Revelar contornos de grão, martensita "fresca" e revenida de forma homogênea.
Sulphuric	20 mL H_2SO_4 + 10^{-3}g NH_4CNS + 80 mL H_2O	Mergulhar amostra na solução à temperatura ambiente durante 20s e atacar eletroliticamente aplicando 4V;	Revelar a martensita revenida de forma mais escura e ferrita delta. Não ataca a martensita fresca.
Stock	1g $K_2S_2O_5$ + 20mL HCl + 80mL H_2O	Mergulhar amostra até ficar com cor avermelhada	Revela ferrita delta em azul e martensita em amarelo/marrom.

Cabe ressaltar que a escolha do reagente/ataque deve ser feita em função do objetivo desejado. Por exemplo, a Figura 38 apresenta duas imagens obtidas atrevés de microscopia ótica para caracterização microestrutural de um AISM, sendo uma referente à amostra atacada com Reagente Vilella e outra com ataque eletrolítico usando reagente *sulphuric*. Ao analisar a Figura 38, percebe-se que algumas características microestruturais ficam evidenciadas em ambos os casos, mas os Contornos de Grão de Austenita Prévia (CGAP) tornam-se mais nítidos através do reagente de Villela, ao passo em que a ferrita-δ fica mais destacada utilizando o *sulphuric*.

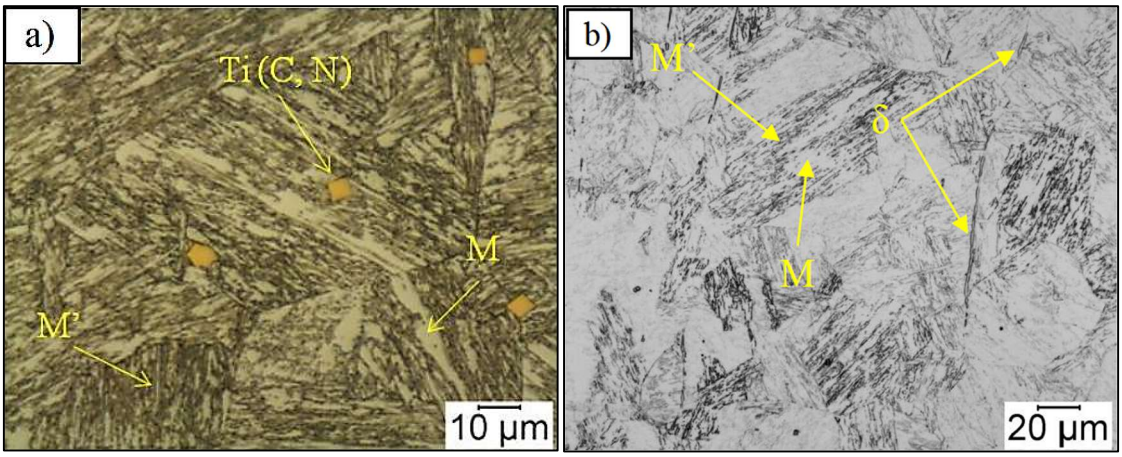


Figura 38 – Microestrutura de um AISM ligado ao Ti, temperado e revenido. M indica martensita fresca, M' martensita revenida. (a) Reagente: Vilella; (b) *Sulphuric*. (*Adaptada de* ESCOBAR, 2013)

Porém, é de extrema importância ressaltar que para obter imagens precisas da austenita retida, é necessário lançar mão de técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) ou difração de elétrons retroespalhados, *EBSD*. Isto se dá devido ao tamanho extremamente reduzido desta fase, cuja largura geralmente encontra-se na faixa de 200-500 nm, além de sua semelhança morfológica com as ripas de martensita "fresca" (ESCOBAR, 2013).

Ainda, é interessante ressaltar que os diferentes graus de aço pertencentes à família dos AISM podem apresentar entre si características extremamente distintas. Um exemplo que ilustra de forma clara esta afirmação está apresentado na Figura 39, onde é exibida a microestrutura de um aço *super* 17Cr, tanto na condição temperada quanto revenida. Nela, é possível observar uma matriz composta por ilhas de martensita em uma matriz de ferrita-δ (MONTENEGRO, 2014), o que se se justifica ao notar que o aumento do Cr faz com que a homogeneização ocorra em uma região bifásica.

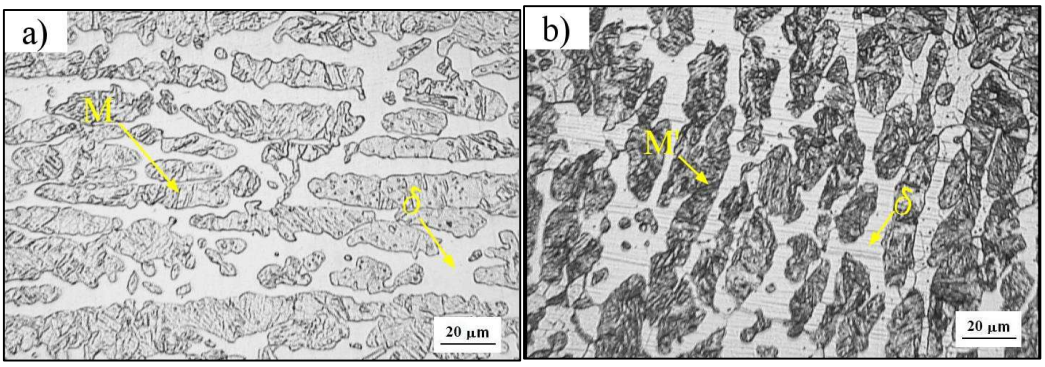


Figura 39 – Microestrutura de um AISM contendo 17% Cr. (a) Como temperado. (b) Temperado e revenido a 550ºC por 1h. Reagente: Vilella. (*Adaptada de* MONTENEGRO, 2014)

Porém, conforme mencionado anteriormente, apesar da microscopia ótica permitir uma análise consistente de diversos aspectos microestruturais dos AISM, é necessário lançar mão de técnicas mais avançadas para obter resultados mais completos. Nesse sentido, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é muitas vezes empregada para gerar resultados mais robustos, conforme apresentado na Figura 40, onde é possível observar o que Escobar et. al. (2019) definiram genericamente como regiões revertidas. Estas regiões revertidas, mais claras, diferenciam-se da martensita revenida mais escura, indicada por α'_t. Apesar dos autores indicarem algumas regiões claras como austenita, γ_r, e outras como martensita "fresca", α'_f, os mesmos afirmam que a diferenciação, apenas através dos aspectos morfológicos, não é adequada. Esta dificuldade em diferenciar as fases baseando-se apenas na morfologia é corroborada em outros trabalhos (HAN et al., 2017; KARLSEN et al., 2008, 2009), os quais indicam o mapeamento da distribuição de elementos de liga através de espectroscopia por energia dispersiva (*EDS*), conforme apresentado na Figura 37, de forma a determinar as regiões com segregação preferencial do Ni. Desse modo, as ripas revertidas cujo percentual desse elemento é superior à concentração de equilíbrio na temperatura M_s tenderão à permanecer estáveis após o resfriamento.

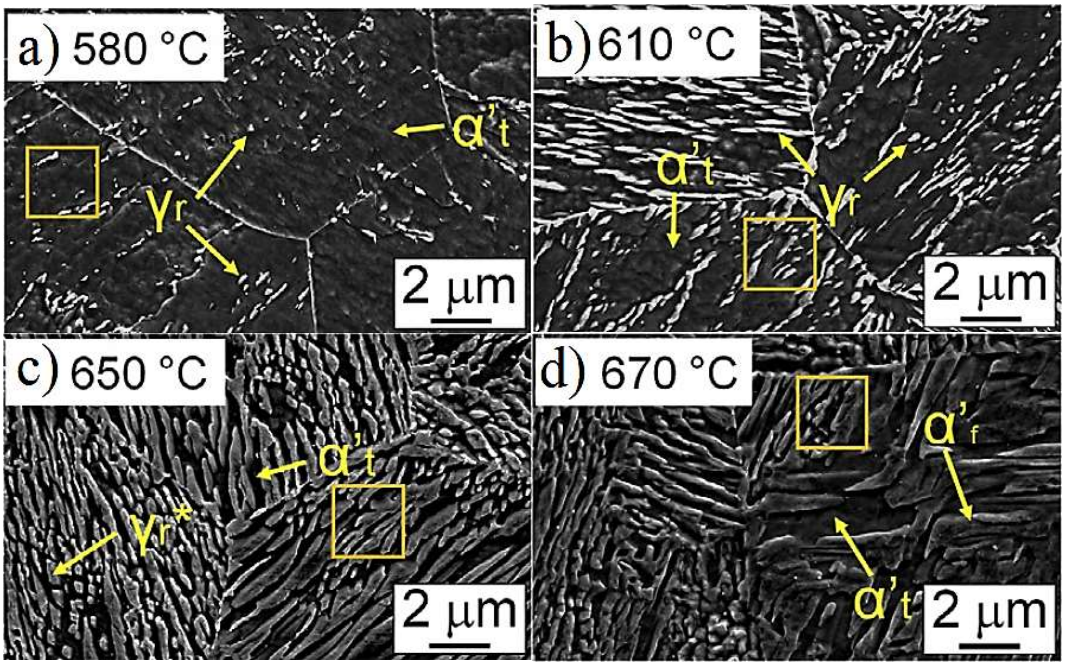


Figura 40 – Imagens obtidas através de MEV para um AISM submetido a diferentes ciclos de revenido após solubilização à 950ºC por 30 min. As "ripas revertidas" são as regiões mais claras. (*Adaptada de* ESCOBAR et al., 2019).

Ainda, outros autores (DING; TANG; ZHAO, 2014; MAN et al., 2019; XIE et al., 2014) indicam o uso da técnica de *EBSD* (do inglês, *Electron back scattered diffraction* ou difração de elétrons retroespalhados) para identificar a austenita reversa. Nesse caso, é comumente utilizado um mapa de cores para realizar a distinção das fases, conforme apresentado na Figura 41.

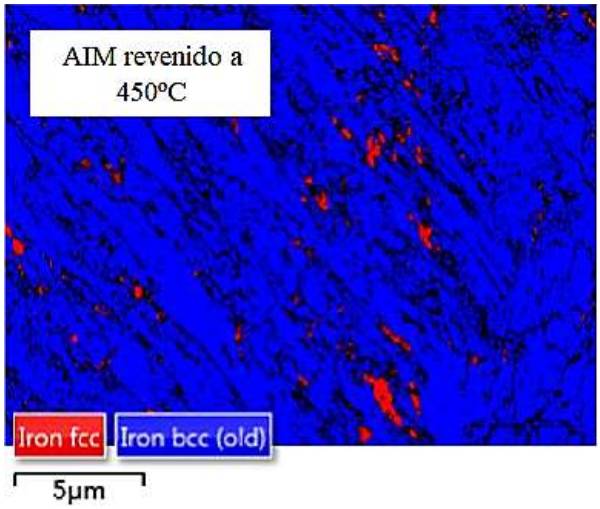


Figura 41 – Mapa de *EBSD* em um AIM identificando as fases com estrutura CFC e CCC. (MAN et al., 2019)

Outras técnicas já estabelecidas, utilizadas na detecção e quantificação de austenita reversa ou retidas consistem em métodos quantitativos ou semi-quantitativos associados aos ensaios de difração de raios-X ou de medidas magnéticas (MOALLEMI et al., 2016; TAVARES et al., 2008).

3 – Materiais e Métodos

3.1 – Preparação de Amostras e Corpos de Prova

3.1.1 – Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho consistem em dois tubos de aço inoxidável supermartensíticos (AISM) contendo 13% de cromo, atendendo às especificações das UNS S41425 e UNS S41427 respectivamente. Os tubos de ambas as designações exibem as mesmas características geométricas, sendo o diâmetro externo (*OD*) de 203,2 mm, diâmetro interno (*ID*) de 171,45 mm e comprimento total de 622 mm. A Figura 42 apresenta os tubos na condição de como recebido prévio à seu corte e usinagem. É importante ressaltar que dois dos três tubos pertencem a uma mesma corrida e, desta forma, somente dois deles foram utilizados para confeccionar os corpos de prova e amostras.



Figura 42 – Tubos de AISM contendo 13% de cromo na condição de recebimento.

Ambos os tubos foram entregues sob diferentes condições de tratamento

térmico, sendo o UNS S41425 submetido a um tratamento de solubilização a 932ºC por 6h com resfriamento ao ar e posteriormente revenido a 620ºC por 13h. No caso do UNS S41427, o tratamento consistiu em uma solubilização a 950ºC por 6h com resfriamento em óleo, seguido de duplo revenido a 620ºC por 11h e 550ºC por 7h, ambos resfriados ao ar. Além disso, a análise química conforme fornecida pelo fabricante no certificado do material pode ser apreciada na Tabela 12. Contudo, apesar desses tratamentos serem bastante dispendiosos em termos de tempo de processamento e custo, os mesmos visam garantir propriedades mecânicas e microestruturais que atendam à demanda no emprego como liga CRA de acordo com a NACE MR0175.

Tabela 12 – Análise química conforme fornecida pelo fabricante (% em peso, Fe em balanço).

Material	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	P	Cu	Al	N	Ti	Nb	V
Liga "N"*	0,020	0,76	0,32	13,52	4,61	1,66	0,0002	0,02	0,07	0,01	0,07	<0,01	<0,015	0,03
Liga "V"*	0,016	0,35	0,20	12,16	5,40	1,95	0,0021	0,010	0,08	-	0,012	<0,01	-	0,16

* Liga "N": UNS S41425; Liga "V" UNS S41427

3.1.2 – Remoção dos Corpos de Prova e Amostras

O plano de corte referente à remoção dos Corpos de Prova (CP's) e amostras está ilustrado de forma esquemática na Figura 43, onde o referido desenho foi realizado através do *software Autodesk Inventor Professional*®, versão acadêmica. Nota-se que a região da junta soldada é desconsiderada, sendo o corte realizado a 150 mm da linha de fusão para obtenção de um determinado trecho de tubo a partir do metal base. A quantidade de CP's foi selecionada de forma a permitir a realização de análises em duplicatas no caso dos ensaios de BTD. As 12 condições de tratamento térmico consideradas nesta análise foram baseadas em um estudo prévio realizado por Silva (2009), no qual foi abordado o efeito dos tratamentos térmicos em um AISM ligado ao titânio.

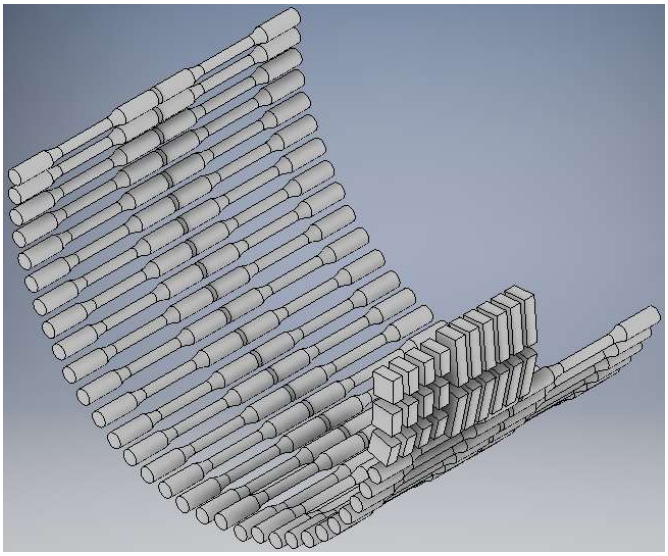


Figura 43 – Esquema de remoção das amostras e CP's.

As dimensões padronizadas para os corpos de prova e amostras estão listadas na Tabela 13, que também indica a quantidade produzida de cada peça. Os corpos de prova de BTD foram confeccionados de acordo com a ASTM E8 (2013), enquanto as amostras A e B indicadas diferenciam-se apenas pelo comprimento. As primeiras destas foram usadas nos ensaios metalográficos e dureza, e as amostras identificadas como B foram produzidas para efetuar ensaios de difração de Raios-X.

Tabela 13 – Dimensão e quantidade de CP's e Amostras

CP / Amostra	**Dimensões**	**Quantidade**	
		S41425 (N)	**S41427 (V)**
BTD	L_u = 25,4 mm / ϕ_u = 4,0 mm	48	48
Amostra A	10 x 10 x 5 mm³	12	12
Amostra B	10 x 20 x 5 mm³	12	12

3.1.3 – Análise da Composição Química

Durante a etapa de corte, as regiões sobressalentes serviram para produzir amostras do metal de base com o intuito de realizar análise química e confirmar a composição dos tubos estudados. Esta análise consistiu em três queimas aleatórias utilizando a técnica de espectrometria por emissão ótica, além de uma análise por combustão para determinar o teor de carbono e enxofre com maior precisão e,

finalmente, outra queima para análise do gás nitrogênio.

Dessa forma, para facilitar a identificação das amostras e CP's provenientes de cada tubo, assim como dos resultados obtidos para cada um deles, foi acrescido o prefixo "N" na identificação daqueles advindos do S41425, cuja característica principal é a adição de nitrogênio e "V" para o caso do S41427, onde é destacada a presença do vanádio.

Finalmente, foram utilizadas as equações (1) e (2), apresentadas na seção 2.3.1, para estimar os valores da temperatura A_1 e M_s, cujos valores permitirão a comparação da tendência de formação de austenita reversa e de sua estabilidade nas diferentes composições químicas obtidas de acordo com o comentado nessa seção. Ainda, o efeito do vanádio na temperatura A_1 pode ser levado em consideração com a adição do termo proposto previamente por Pickering (1976) na equação (1).

3.1.4 – Simulações Termodinâmicas

Através da utilização do *software Thermo-Calc*® da Universidade Federal do Ceará (UFC), foi possível estimar as frações volumétricas em equilíbrio (FVE) das diferentes fases presentes nos AISM estudados, dentro de determinadas faixas de temperaturas, utilizando como entrada a composição química dos materiais. Assim sendo, diagramas de fases em equilíbrio foram levantados através da utilização da base de dados TCFE6 (THERMO-CALC, 2021) desse programa, o qual ainda permitiu estimar a composição para cada fase em seus estados de equilíbrio. É importante lembrar que não foram omitidas fases nesta simulação prévia.

3.1.5 – Tratamentos Térmicos

Para determinar a variação das propriedades mecânicas, as amostras e corpos de prova foram submetidos a 11 condições distintas de tratamento térmico, conforme esquematizado na Figura 44. Cabe ressaltar que nestas análises também serão levadas em consideração para comparação as condições Como Recebidas (CR), cujo tratamento foi descrito na seção 3.1.1. Para esse fim, todas as etapas de têmpera a 1000ºC foram realizadas em um forno tubular com atmosfera controlada, contendo argônio como gás

inerte. Os subsequentes tratamentos de revenido foram realizados em um forno mufla, seguidos de resfriamento ao ar. Portanto, de forma a facilitar sua identificação, a cada condição de tratamento foi associada uma nomenclatura única, a qual pode ser verificada na Tabela 14.

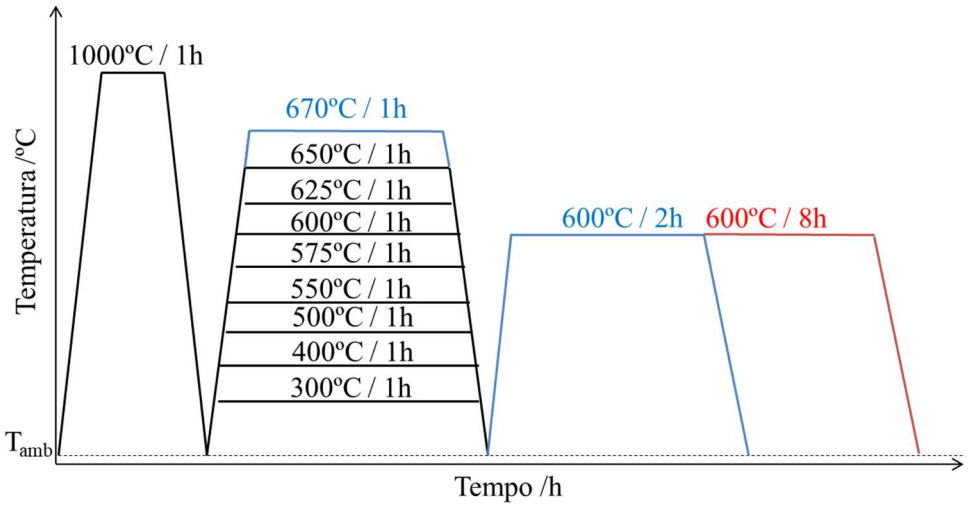


Figura 44 – Esquema representativo dos tratamentos térmicos realizados. Duplo revenidos em azul (segunda etapa com 2h) e em vermelho (segunda etapa com 8h).

Tabela 14 – Identificação das amostras e CP's segundo o tratamento térmico e material.

Condição de Tratamento Térmico		**Identificação**	
		UNS S41425	**UNS S41427**
Como Recebido		NCR	VCR
Têmpera a 1000ºC por 1h. Resfriado em óleo.	-----	NT1	VT1
	Revenido a 300ºC por 1h, resfriado ao ar.	NT1R3	VT1R3
	Revenido a 400ºC por 1h, resfriado ao ar.	NT1R4	VT1R4
	Revenido a 500ºC por 1h, resfriado ao ar.	NT1R5	VT1R5
	Revenido a 550ºC por 1h, resfriado ao ar.	NT1R55	VT1R55
	Revenido a 575ºC por 1h, resfriado ao ar.	NT1R575	VT1R575
	Revenido a 600ºC por 1h, resfriado ao ar.	NT1R6	VT1R6
	Revenido a 625ºC por 1h, resfriado ao ar.	NT1R625	VT1R625
	Revenido a 650ºC por 1h, resfriado ao ar.	NT1R65	VT1R65
	Duplo revenido a 670ºC por 1h e 600ºC por 2h, ambos os resfriamentos ao ar.	NT1R67-6(2)	VT1R67-6(2)
	Duplo revenido a 670ºC por 1h e 600ºC por 8h, ambos os resfriamentos ao ar.	NT1R67-6(8)	VT1R67-6(8)

3.2 – Caracterização Microestrutural

3.2.1 – Microscopia Ótica (MO)

Amostras de cada condição foram avaliadas metalograficamente mediante a aplicação de Reagente de Vilella, ou aquele identificado pelo número 80 de acordo com a ASTM E407 (1999), que recomenda a sua aplicação por 15 segundos. Cabe ressaltar que as superfícies das amostras foram previamente preparadas mediante procedimento metalográfico convencional, consistindo em lixamento e polimento convencional até granulometria 1200, e pasta de diamante de 1μm.

Assim sendo, as análises metalográficas foram realizadas em um microscópio óptico marca Olympus modelo BX51M pertencente ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT), utilizando diferentes aumentos metalográficos de modo a distinguir a matriz e outros aspectos microestruturais relevantes.

3.2.1.1 – Determinação do Tamanho Médios de Pacotes

De modo a determinar o Tamanho Médio dos Pacotes (TMP) de martensita em cada amostra, as imagens obtidas conforme descrito na seção 3.2.1, foram analisadas e tratadas no *software Adobe Photoshop*®, ressaltando-se os contornos manualmente, conforme indica a Figura 45.

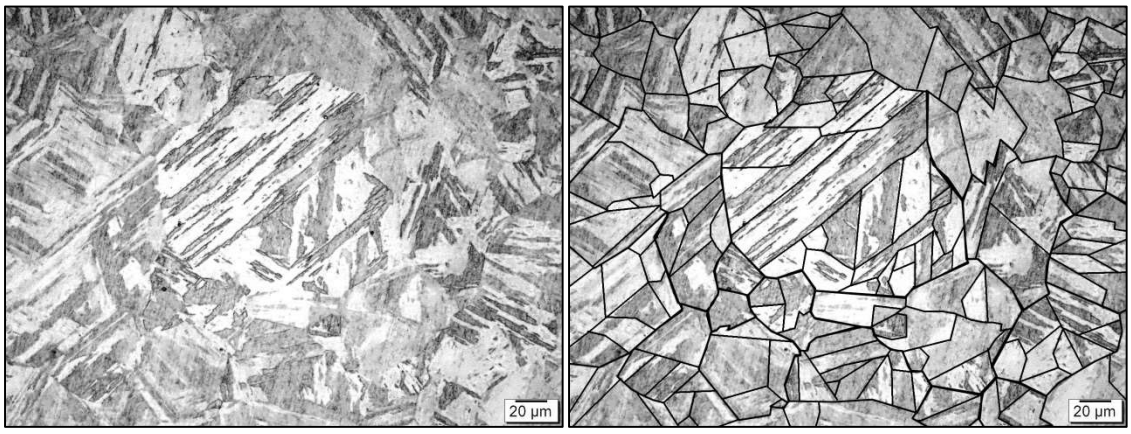


Figura 45 – Exemplo de contornos de pacotes ressaltados para auxiliar o método dos interceptos. Amostra NT1.

Posteriormente, foi empregado o método dos interceptos, de acordo com a norma ASTM E112 (2012), na determinação do TMP (LI et al., 2019; LIU et al., 2011; SUN et al., 2020).

3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A preparação das amostras para MEV seguiu as mesmas etapas descritas no item 3.2.1. Nesse caso, as imagens foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com filamento de tungstênio, modelo *INSPECT* (*FEI Company*), capaz de gerar imagens por meio de interação do feixe com a amostra gerando elétrons secundários (*SE*) e elétrons retroespalhados (*BSE*) com aumentos de até 50000X. Esse equipamento, pertencente ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT), é apresentado na Figura 46.

As caracterizações foram efetuadas em cada uma das amostras listadas na Tabela 14, tanto no modo *SE* como *BSE* com o intuito de verificar a evolução da microestrutura perante os tratamentos térmicos efetuados. Adicionalmente, foi realizada análise microelementar de espectroscopia por dispersão de energia (*EDS*) no próprio MEV, em algumas regiões de interesse, como precipitados e carbonetos, fornecendo dados qualitativos sobre a composição química dos locais avaliados.



Figura 46 – MEV modelo *INSPECT* (*FEI Company*) utilizado.

Além destas análises, algumas condições foram também avaliadas com auxílio de um MEV de alta resolução, com emissão de elétrons por um canhão de emissão de campo (*FEG – Field Emission Gun*) MEV-FEG modelo QUANTA FEG 450 (*FEI Company*), capaz de realizar análises mais rigorosas atingindo aumentos de até 500000X. O microscópio utilizado, também pertencente ao INT, pode ser visto na Figura 47. Nesse caso, foram selecionadas algumas amostras para caracterização baseando-se nos resultados preliminares obtidos por MO assim como também nos ensaios de dureza e tração. O principal objetivo foi avaliar a interação entre o comportamento mecânico e microestrutural advindo dos processos de tratamento térmicos. Além destas análises, também foi realizada uma análise de EDS em linha nas regiões contendo grande quantidade de austenita reversa, conforme exemplificado na Figura 48.



Figura 47 – MEV-FEG marca Quanta modelo *FEG* 450 empregado nas caracterizações deste trabalho.

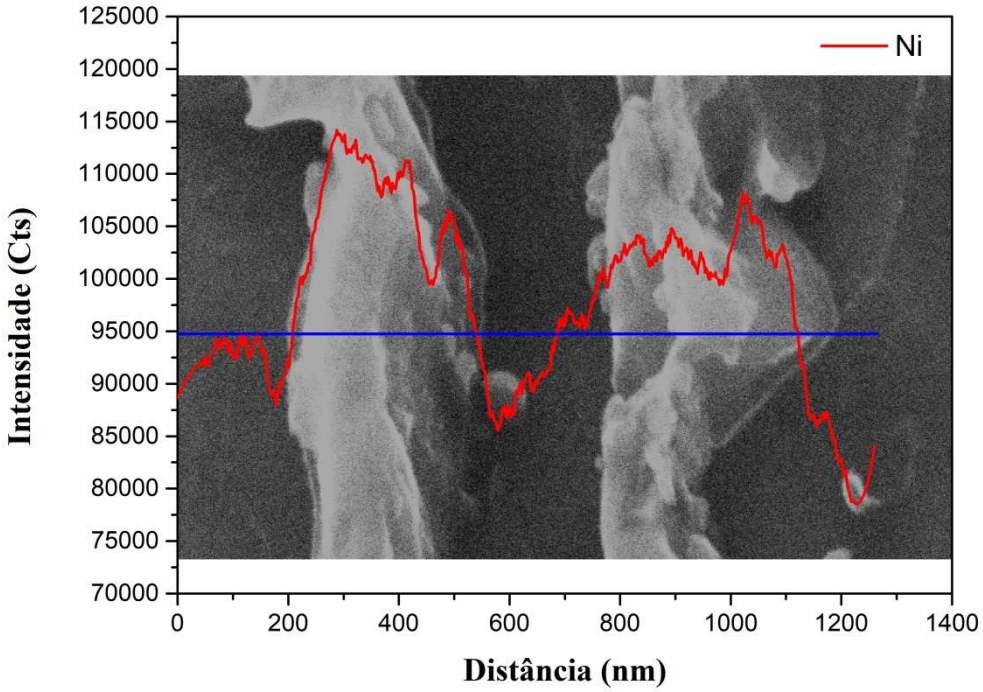


Figura 48 – Análise por EDS em linha indicando região com segregação de Ni. Amostra NT1R67-6(2). Reagente: Vilella.

3.2.3 – Difração de raios-X (DRX)

As análises por DRX foram realizadas para a caracterização e quantificação das fases presentes nas diversas condições das amostras estudadas, auxiliando e complementando as análises de microscopia. As medições foram realizadas à temperatura ambiente em modo contínuo de varredura em um difratômetro marca Seifert XRD-3000 pertencente ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), apresentado na Figura 49, empregando-se uma fonte de cobalto.



Figura 49 – Difratômetro Seifert XRD-3000 pertencente ao ITA.

As medições foram levantadas para um intervalo angular de 45-130º utilizando um passo de 0,02º e tempo de contagem de 1 segundo, fazendo uso de um porta amostra do tipo *spinner*, o qual minimiza o efeito de direção preferencial. Em todos os ensaios, a tensão e corrente utilizadas foram de 40kV e 40mA, respectivamente. Os difratogramas assim obtidos foram analisados no *software Highscore Plus*® versão 3.0.4, da Universidade Federal do Ceará, através do qual foi possível realizar a caracterização dos picos e também a quantificação de fases através de refinamento pelo método de Rietveld, utilizando arquivos CIF da martensita e da austenita obtidos através da *ICSD - Inorganic Crystal Structure Database* (BELKLY et al., 2002). Nesta análise, foi adotado um perfil pseudo-Voigt, assim como interpolação linear entre um conjunto de pontos de background com alturas refináveis. Nesse sentido, diversas variáveis como os parâmetros de rede da célula cristalina, largura a meia altura (*FWHM*) e parâmetros de forma também foram refinados utilizando mínimos quadrados, de forma a obter valores de χ^2 abaixo de 1 em todos os casos. A qualidade dos ajustes através do método de Rietveld está representada pela Figura 50, onde é possível observar baixo nível de

resíduos.

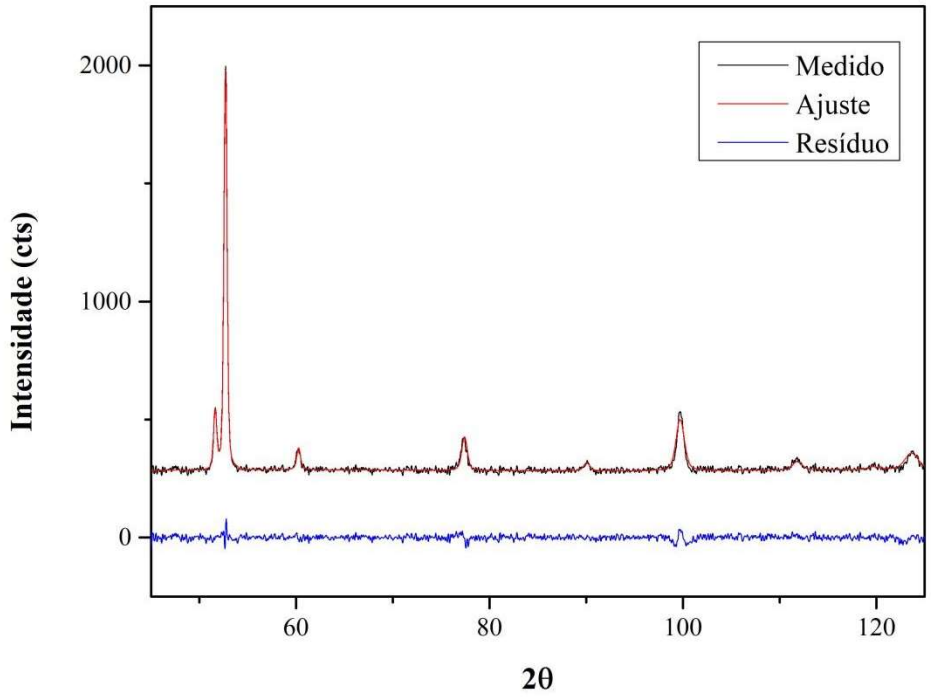


Figura 50 – Ajuste através do método de Rietveld aplicado à amostra NT1R67-6(2).

Ainda com base nos difratogramas obtidos, foi realizada uma análise para obtenção dos valores médios de microdeformação e do tamanho médio de cristalito. Esta análise foi realizada em cada uma das condições através do método proposto por Williamson-Hall, onde pela falta da medição de uma amostra padrão no difratômetro utilizado, a análise baseou-se em um critério relativo nas medidas assim adotadas, isto é, em relação à condição solubilizada. Vale ressaltar, que todos os valores desses parâmetros foram obtidos avaliando-se todos os planos difratados referentes aos picos de martensita de CrKα1 mediante a utilização do *software Highscore Plus*® versão 3.0.4, o qual realiza um ajuste de regressão linear dos valores de $B\cos\theta$ de cada pico em função de $\sin\theta$, onde a inclinação resultante é usada para calcular a microdeformação média (ε) e o *offset* para o tamanho médio de cristalito (D). Logo, para determinar a densidade de discordâncias, ρ, foi utilizada a relação de Williamson-Smallman (CHANDER; DHAKA, 2016) apresentada na equação (6).

$$\rho = \frac{1}{D^2} \tag{6}$$

3.3 – Propriedades Mecânicas

3.3.1 – Dureza

As medições de dureza foram efetuadas através de diversos métodos, visando não somente avaliar estas propriedades em decorrência dos revenidos praticados, mas também como produto de fixar uma correlação entre as escalas e métodos em virtude de que as medidas desta propriedade são muito apreciadas em análises laboratoriais e de campo (TAVARES et al., 2018). Ressalta-se que as superfícies de cada amostra foram cuidadosamente lixadas até granulometria 1200, verificando-se posteriormente o paralelismo de ambas as faces, de modo a obter uma correta leitura em cada amostra ensaiada. Dessa forma, foram realizadas em média 6 medidas de dureza em cada amostra, para cada um dos métodos descritos a seguir.

No caso da dureza Vickers, foi empregado um durômetro modelo HPO 250, pertencente ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense (UFF), onde foi aplicada uma carga de 10 Kgf com tempo de duração do ensaio de 20 segundos. Por outro lado, a dureza das amostras também foi obtida por meio da escala Rockwell C (HR_c) através de um durômetro digital da marca *Wilson Hardness*®, modelo *Rockwell* 2000. Finalmente, o método portátil por impedância ultrassônica de contato, ou *UCI* (*Ultrassonic Contact Impendance*) também foi utilizado para obtenção desta propriedade.

3.3.2 – Microdureza

Medições de microduzera Vickers também foram praticadas com auxílio de um microdurômetro digital *Microhardness Tester* da *Digimess*® pertencente ao LABMETT – UFF, utilizando uma carga de 0,5 Kg com tempo de aplicação de 15 segundos.

3.3.2 – Ensaios de Tração com Baixa Taxa de Deformação (BTD)

Com o objetivo de levantar curvas para posterior comparação em futuros trabalhos com ensaios realizados em atmosfera controlada, foram realizados ensaios de

tração com baixa taxa de deformação por meio do uso de uma máquina BTD de marca *Cortest*®, pertencente à Universidade Federal Fluminense. Esses ensaios foram inicialmente realizados ao ar, empregando uma taxa de deformação em função do comprimento útil dos corpos de prova (L_u), correspondente à L_u x 10^{-5} mm/s. Todas as condições de tratamento térmico foram avaliadas em duplicatas, sendo os dados tratados no *software Origin*® 9.0, usado para levantar as curvas médias e determinar a tensão máxima, alongamento percentual e o limite de escoamento através do método do offset de 0,2% descrito na ASTM E8 (2013). Adicionalmente, foi determinada a tenacidade perante o ensaio de tração com base na área abaixo da curva média de tensão *versus* deformação de engenharia, cuja unidade de grandeza foi estimada como $N \cdot m/cm^3$. Cabe ressaltar que a parcela de energia empregada para deformar plasticamente o material até a fratura foi considerada mediante auxílio do *software Origin*® 9.0. Por fim, é importante lembrar que taxa de carregamento nos ensaios de BTD é muito pequena quando comparada com os ensaios de impacto, e a tenacidade avaliada através desse método não deve ser usada para comparar ou substituir os ensaios Charpy, uma vez que o comportamento do material será muito diferente.

3.3.2.1 – Modelagem da Região Plástica das Curvas

Finalmente, de posse dos resultados, as curvas foram devidamente corrigidas utilizando um módulo de Young de 190 GPa de acordo com o resultando de um ensaio prévio de tração convencional com extensômetro. Em seguida, foi realizada uma modelagem das curvas de tensão verdadeira, σ_v, *versus* deformação verdadeira, ε_v, similar à proposta por Tavares et. al. (2012) para aços inoxidáveis duplex. Esta análise, baseada no modelo de Hollomon apresentado na Equação (7), utiliza um ajuste não linear para determinar o expoente de encruamento, n, e de resistência, K, relativos às condições ensaiadas.

$$\sigma_v = K{\varepsilon_v}^n \tag{7}$$

É importante mencionar que os valores obtidos apresentaram valores de R^2 superiores a 0,9 em todas as amostras analisadas, conforme exemplificado na Figura 51.

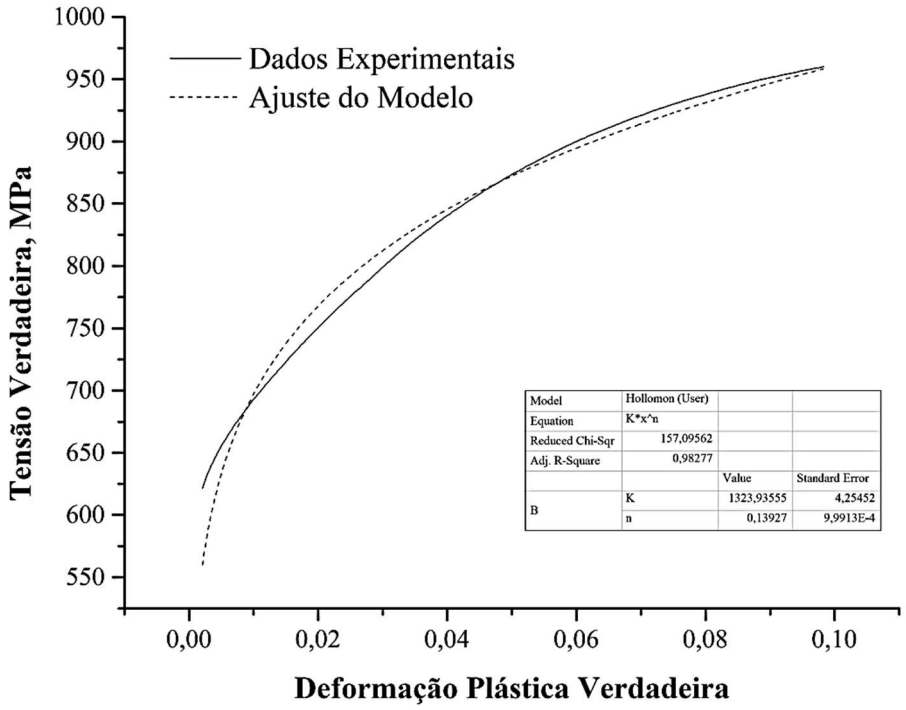


Figura 51 – Exemplo de ajuste utilizando o modelo de Holloman em um dos CP's da condição NT1R67-6(2).

4 – Resultados e Discussões

4.1 – Análise da Composição Química

Os resultados das Análises Químicas (AQ) realizas em ambas as ligas podem ser apreciados na Tabela 15. Nesta tabela também foi inserida a composição fornecida pelo Fabricante (FAB), apresentada anteriormente na Seção 3.1.1. Adicionalmente, nessa tabela foram acrescidas tanto as composições químicas levantadas por Silva (2009) e Hernandes et. al. (2016) para ligas contendo titânio e molibdênio, assim como também as temperaturas A_1 e M_s, estimadas através das equações (1) e (2) em todos os casos. (HERNÁNDEZ, 2016; SILVA, 2009).

Tabela 15 – Resultados das análises químicas para os materiais empregados.

Material		**Composição Química em % volumétrica de elemento, Fe em balanço.**											**A_1 (ºC)**	**M_s (ºC)**
		C	**Mn**	**Si**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**S**	**P**	**N**	**Ti**	**V**		
Liga "N"*	**AQ**	0,033	0,71	0,27	13,89	4,80	1,63	0,015	0,02	0,180	0,002	0,02	398,90	-12,71
	FAB	0,020	0,76	0,32	13,52	4,61	1,66	0,0002	0,02	0,07	<0,01	0,03	586,75	215,23
Liga "V"*	**AQ**	0,016	0,36	0,16	12,68	5,65	1,90	0,014	0,010	0,043	0,001	0,16	582,95	247,50
	FAB	0,016	0,35	0,20	12,16	5,40	1,95	0,0021	0,010	0,012	<0,01	0,16	634,05	333,55
Liga "Ti"[1]		0,028	0,52	-	12,21	5,80	1,95	0,0019	0,011	0,013	0,28	-	578,63	285,62
SM2Mo[2]		0,020	0,51	0,42	12,59	5,01	1,90	0,004	0,016	0,013	0,006	-	646,90	321,48

* Liga "N": UNS S41425; Liga "V": UNS S41427;
1: Liga "Ti": UNS S41426; (SILVA, 2009)
2: AISM genérico com adição de Mo (HERNÁNDEZ, 2016)

Analisando as composições denominadas AQ e FAB da Liga "N" e "V" apresentadas na Tabela 15, é possível notar diferenças nos teores de C, N e S, principalmente no caso da liga "N" (UNS S41425), podendo esse fato ser atribuído à diferença nas técnicas utilizadas para realizar as análises químicas. Nota-se que os teores levantados pela AQ para o enxofre estão acima do limite indicado na Tabela 1 e, no caso da liga "N", o mesmo pode ser observado no que tange ao nitrogênio. Por outro lado, os valores calculados para A_1 e M_s foram menores para a liga contendo adições de

nitrogênio. A composição AQ de ambas as ligas exibiram maiores valores de carbono e nitrogênio do que aquelas fornecidas pelo fabricante.

Conforme abordado nas seções 2.3.1 e 2.3.9, a redução da temperatura M_s confere à liga maior tendência à apresentar austenita retida, estável à temperatura ambiente. Por outro lado, a redução da temperatura A_1 irá acarretar um efeito contrário. Isto ocorre pois, para uma mesma temperatura de revenido, a liga que apresenta menor temperatura A_1 irá apresentar maior fração de austenita revertida durante o revenido, porém com menor quantidade de elementos gamagêneos, sendo, portanto, mais instável. Assim sendo, a designação UNS S41425 apresentou valores de M_s aproximadamente 50% menores do que a UNS S41427, onde a temperatura A_1 difere aproximadamente de 32%. Adicionalmente, quando analisadas comparativamente às outras composições, percebe-se que a UNS S41426 analisada por Silva (2009) apresenta valores intermediários entre ambas as ligas de estudo. Finalmente, observa-se valores relativos mais altos na composição do SM2Mo analisada por Hernández et al. (2016), entretanto, esta última liga não apresenta adições dos microligantes Ti, V ou N, conforme apresentado na Tabela 2.

4.2 – Simulação Termodinâmica

Os resultados da simulação termodinâmica contendo a estimativa das fases em equilíbrio em função da temperatura para ambas as ligas estudadas neste trabalho podem ser verificados na Figura 52. Alguns pontos interessantes desta simulação merecem ser destacados como, por exemplo, o fato de a temperatura de 1000ºC utilizada para homogeneização ser, em ambos os casos, suficiente para produzir uma matriz totalmente austenítica e dissolver grande parte dos precipitados. Outro aspecto é a clara semelhança com os resultados exibidos na seção 2.3.2 para um AISM com adições de Nb, onde as diferenças importantes são evidenciadas pela composição dos carbonitretos precipitados.

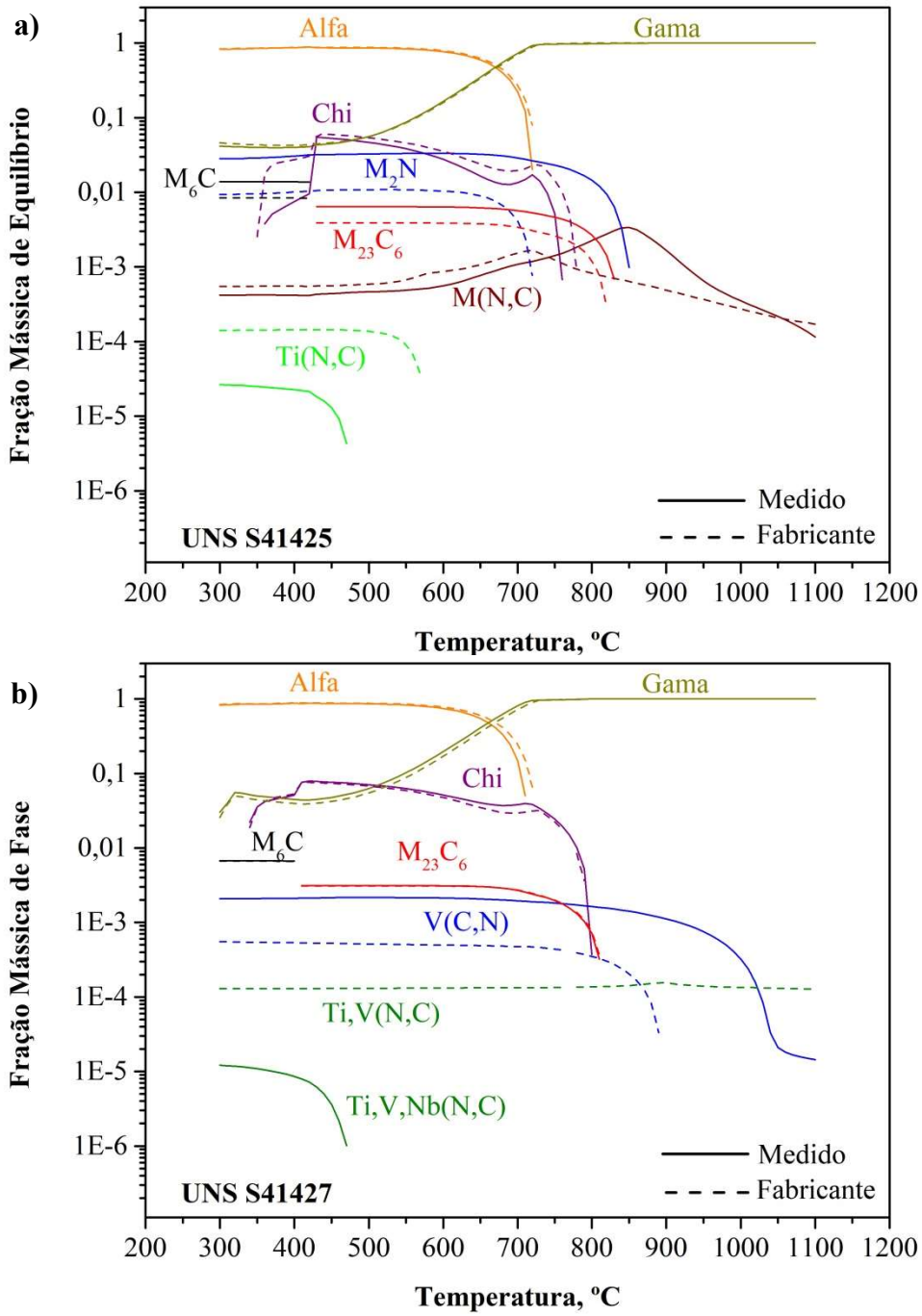


Figura 52 – Fração mássica das fases em equilíbrio em função da temperatura, obtida através de simulação em Thermo-Calc® para a) designação UNS S41425 e b) UNS S41427.

Dessa forma, é interessante notar que as principais diferenças percebidas através da simulação termodinâmica para os graus de AISM estudados reside na composição de equilíbrio das fases, destacando os carbonetos, carbonitretos e também a austenita.

Dessa forma, a Figura 53 exibe a composição da fase austenítica em função da temperatura referente à liga “N” ou UNS S41425, onde é possível observar como a composição de equilíbrio evolui com o aumento da temperatura. Novamente, é interessante ressaltar as semelhanças aos resultados apresentados na seção 2.3.2, tanto para a fração mássica de austenita presente em equilíbrio, quanto para sua composição. Esta simulação, além de prever o teor de fase γ em equilíbrio, permite afirmar que, conforme a temperatura aumenta, a austenita ficará empobrecida de elementos de liga austenitizantes ficando, portanto, mais metaestável.

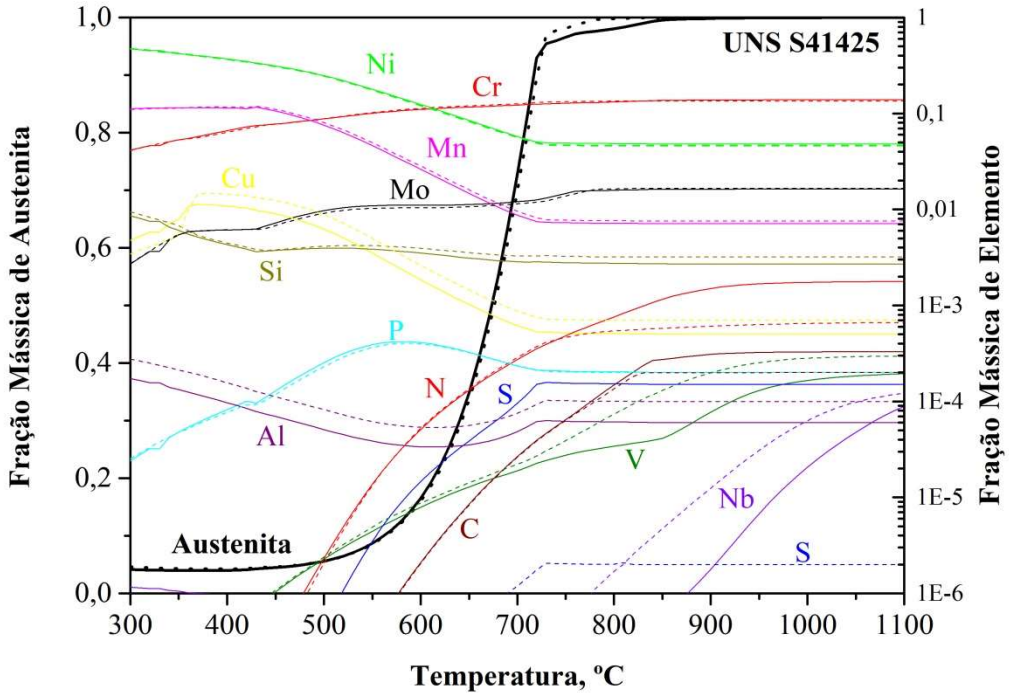


Figura 53 – Simulação da fração mássica de austenita e sua respectiva composição química em função da temperatura de equilíbrio, referente à liga “N” ou UNS S41425. Linhas sólidas: AQ, Linhas tracejadas: FAB.

De forma semelhante, a Figura 54 apresenta os resultados da simulação para a austenita com respeito à liga “V”. As mesmas observações realizadas no caso da liga “N” podem ser feitas com respeito à redução de elementos austenitizantes com o aumento da temperatura.

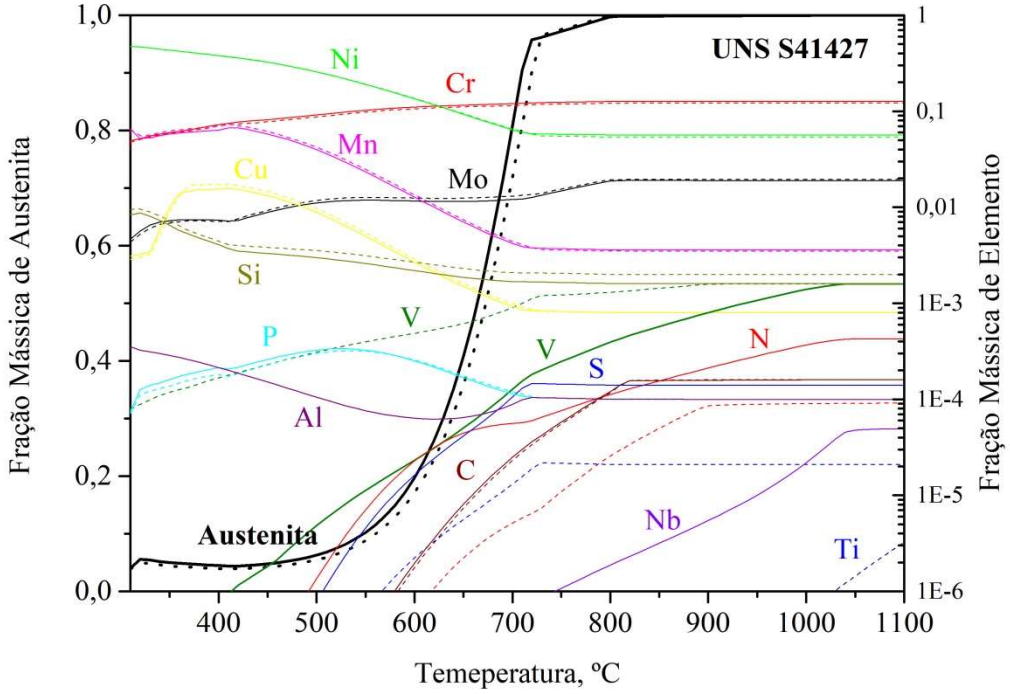


Figura 54 – Simulação da fração mássica de austenita e sua respectiva composição química em função da temperatura de equilíbrio, referente à liga “V” ou UNS S41427. Linhas sólidas: AQ, Linhas tracejadas: FAB.

Entretanto, os elementos microligantes exibem um comportamento diferenciado. É possível observar que os teores de C, N, Ti, V e Nb tendem a aumentar com o aumento da temperatura de equilíbrio, em parte devido à dissolução de carbonetos, carbonitretos e fases secundárias. Finalmente, pode-se dizer que a principal diferença na composição de equilíbrio da austenita nas ligas “N” e “V” reside nos teores de elementos microligantes presentes. Assim sendo, a Tabela 16 apresenta a fração e a composição de equilíbrio da austenita de ambas as ligas em função das temperaturas de revenido praticadas neste trabalho, considerando a composição levantada por AQ. Apesar de o tempo de tratamento térmico ser exíguo para atingir a condição próxima do seu equilíbrio, a variação dos teores de cada elemento permite obter indícios suficientes de quais desses promovem o enriquecimento da fase austenítica quando alterada a temperatura de revenido. Através da análise da Tabela 16 observa-se semelhanças no limite de solubilidade em equilíbrio do carbono na γ reversa, tanto da liga “N” quanto da liga “V”, embora exista uma maior tendência de precipitação de carbonetos e/ou carbonitretos na liga “N” em virtude de sua composição química apresentar o dobro do

teor de carbono da liga “V”. Por outro lado, a liga “N” apresenta uma menor fração de γ em equilíbrio, que é mais rica em manganês e nitrogênio, com uma leve redução de níquel. Isto indica que, de forma geral, a austenita da liga UNS S41425 tenderá a ser mais estável do que a da S41427.

Tabela 16 – Fração em peso e composição de equilíbrio da austenita, γ_{eq} referente a análise química (AQ).

T(ºC)	$\%\gamma_{eq}$	Composição Química da γ_{eq}, %peso Fe bal.							
		Cr	Ni	Mo	Mn	Si	V	C	N
Liga “N”									
300	4,17	4,16	47,08	0,27	11,25	0,86	<0,0001	<0,0001	<0,0001
400	4,00	6,59	37,02	0,61	11,42	0,43	<0,0001	<0,0001	<0,0001
500	5,59	8,79	24,81	0,97	7,56	0,39	0,0002	<0,0001	0,0002
550	8,69	10,03	17,91	1,10	4,62	0,39	0,0004	<0,0001	0,0014
575	11,79	10,57	14,96	1,11	3,50	0,37	0,0006	0,0001	0,0028
600	16,53	11,01	12,43	1,11	2,62	0,35	0,0008	0,0002	0,0051
625	23,93	11,36	10,31	1,11	1,96	0,33	0,0010	0,0004	0,0085
650	34,91	11,66	8,49	1,13	1,47	0,31	0,0013	0,0009	0,0131
670	47,35	11,87	7,26	1,15	1,18	0,30	0,0015	0,0014	0,0179
Liga “V”									
300	3,01	0,05	56,46	0,10	0,31	1,46	<0,0001	<0,0001	<0,0001
400	4,49	7,25	38,04	0,73	6,38	0,41	0,0001	<0,0001	<0,0001
500	6,29	9,16	25,76	1,11	3,98	0,30	0,0005	<0,0001	0,0001
550	10,23	10,22	19,04	1,19	2,33	0,26	0,0011	<0,0001	0,0007
575	14,02	10,67	16,10	1,18	1,73	0,24	0,0016	0,0001	0,0014
600	19,69	11,05	13,51	1,16	1,28	0,22	0,0023	0,0002	0,0023
625	28,34	11,34	11,26	1,15	0,94	0,20	0,0034	0,0004	0,0034
650	40,80	11,58	9,32	1,15	0,70	0,19	0,0050	0,0008	0,0045
670	54,45	11,75	7,99	1,16	0,56	0,18	0,0071	0,0013	0,0051

De forma semelhante, a Tabela 17 indica a fração de austenita e a sua composição de equilíbrio, considerando a análise realizada pelo fabricante. Apesar das discrepâncias nos teores de N e C entre a composição levantada por Análise Química (AQ) e fornecida pelo fabricante, percebe-se que os valores calculados através do *Thermo-calc*® para a fração de γ_{eq} e sua referida composição estão muito próximos. Cabe apenas ressaltar que os resultados para o teor de nitrogênio e de vanádio em equilíbrio na austenita da liga “V” são os parâmetros com maior discrepância entre a AQ e pelo fabricante.

Tabela 17 – Fração em peso e composição de equilíbrio da austenita, γ_{eq}, referente à análise fornecida pelo fabricante (FAB).

T(ºC)	$\%\gamma_{eq}$	Composição Química da γ_{eq}, %peso Fe bal.							
		Cr	Ni	Mo	Mn	Si	V	C	N
Liga "N"									
300	4,61	4,13	47,20	0,27	11,01	0,94	<0,0001	<0,0001	<0,0001
400	4,26	6,37	36,82	0,61	11,68	0,45	<0,0001	<0,0001	<0,0001
500	5,60	8,84	24,62	0,91	8,04	0,41	0,0002	<0,0001	0,0002
550	8,53	10,22	17,61	1,03	4,96	0,42	0,0005	<0,0001	0,0013
575	11,48	10,82	14,64	1,04	3,76	0,41	0,0007	0,0001	0,0028
600	16,00	11,30	12,14	1,04	2,83	0,39	0,0009	0,0002	0,0052
625	23,08	11,68	10,05	1,05	2,13	0,37	0,0011	0,0004	0,0088
650	33,61	12,00	8,29	1,06	1,60	0,36	0,0014	0,0008	0,0136
670	45,55	12,24	7,09	1,09	1,29	0,34	0,0017	0,0014	0,0187
Liga "V"									
300	2,57	0,05	56,49	0,09	0,33	1,58	0,0017	<0,0001	<0,0001
400	3,95	7,02	37,95	0,72	6,98	0,45	0,0168	<0,0001	<0,0001
500	5,47	8,75	25,78	1,18	4,23	0,35	0,0311	<0,0001	<0,0001
550	8,83	9,81	19,09	1,27	2,48	0,31	0,0397	<0,0001	<0,0001
575	12,12	10,25	16,17	1,26	1,84	0,29	0,0441	0,0001	<0,0001
600	17,11	10,61	13,59	1,25	1,35	0,27	0,0487	0,0002	0,0001
625	24,77	10,89	11,36	1,24	1,00	0,25	0,0542	0,0004	0,0001
650	35,87	11,11	9,44	1,24	0,74	0,23	0,0615	0,0007	0,0002
670	48,07	11,25	8,11	1,26	0,59	0,22	0,0700	0,0012	0,0003

Finalmente, a Tabela 18 exibe de forma comparativa o percentual de precipitados presentes em equilíbrio em ambas as ligas, considerando a análise química realizada neste trabalho (AQ) e a fornecida pelo fabricante (FAB). É possível notar que os mesmos compostos estão presentes em ambas as composições analisadas de cada liga, sendo as discrepâncias nos teores de N e C revertidas apenas no valor do percentual em equilíbrio. Dessa forma, tanto na composição AQ quanto FAB, destacam-se os maiores percentuais de fase Chi, presente tanto na liga "N" quanto na "V", assim como de M_2N no caso particular da liga "N". Logo, a simulação termodinâmica indica que esses dois compostos supracitados possuem uma presença muito mais significativa do que os outros. Todavia, não foi detectada a presença de fase Chi em nenhuma das amostras estudadas, conforme apresentado na seção 4.3. Por outro lado, conforme será abordado com maiores detalhes na seção 4.4, grande parte das diferenças no comportamento mecânico entre as ligas estudadas podem ser atribuídas à presença marcante de M_2N na liga "N" enquanto a "V" não apresenta qualquer

precipitado cujo percentual em equilíbrio se aproxime desse.

Tabela 18 – Comparação entre o percentual de precipitados presentes em equilíbrio em ambas as ligas para análise química (AQ) e realizada pelo fabricante (FAB).

Liga "N"								
Temperatura (ºC)	**%Chi**		**%M(N, C)[a]**		**%M_2N[b]**		**%$M_{23}C_6$**	
	AQ	**FAB**	**AQ**	**FAB**	**AQ**	**FAB**	**AQ**	**FAB**
300	-	-	0,04	0,05	2,81	0,93	-	-
400	0,75	2,75	0,04	0,06	3,06	1,01	-	-
500	4,68	5,38	0,05	0,06	3,27	1,08	0,64	0,39
550	3,84	4,57	0,05	0,07	3,31	1,08	0,64	0,39
575	3,26	4,01	0,05	0,08	3,33	1,06	0,64	0,39
600	2,76	3,52	0,06	0,09	3,33	1,04	0,64	0,39
625	2,11	2,86	0,07	0,10	3,30	0,99	0,63	0,38
650	1,65	2,38	0,08	0,11	3,24	0,90	0,62	0,38
670	1,36	2,05	0,09	0,12	3,14	0,76	0,60	0,37
Liga "V"								
Temperatura (ºC)	**%Chi**		**%V(C, N)[c]**		**%$M_{23}C_6$**		**%M(N, C)[d]**	
	AQ	**FAB**	**AQ**	**FAB**	**AQ**	**FAB**	**AQ**	**FAB**
300	-	-	0,21	0,06	-	-	0,001	0,013
400	5,11	5,34	0,21	0,05	-	-	0,001	0,013
500	7,08	6,76	0,22	0,05	0,31	0,31	-	0,013
550	6,26	5,89	0,22	0,05	0,31	0,31	-	0,013
575	5,67	5,28	0,21	0,05	0,31	0,31	-	0,013
600	5,15	4,73	0,21	0,05	0,31	0,31	-	0,013
625	4,48	4,01	0,21	0,05	0,31	0,31	-	0,013
650	4,02	3,49	0,21	0,05	0,30	0,30	-	0,013
670	3,75	3,12	0,20	0,05	0,30	0,30	-	0,013

[a]: ricos em V, Cr e Nb; N > C;
[b]: ricos em Cr, Fe e Ni, N >> C;
[c]: muito ricos em V, com pequeno teor de Cr e Nb; C > N;
[d]: muito ricos em Ti, com pequeno teor de V e Cr; N > C;

Finalmente, com base nos dados obtidos nas Tabelas 16, 17 e 18, tanto para a composição fornecida pelo fabricante quanto pela obtida através da análise química descrita na seção 4.1, foi obtida a Figura 55, que exibe os resultados referentes às frações de equilíbrio da austenita (γ_{eq}), o teor de equilíbrio de nitrogênio nesta fase, e o percentual de composto do tipo M_2X ricos em nitrogênio, conforme a faixa de temperaturas estudadas. Como observado nesta figura, o nitrogênio em excesso participa da formação exclusiva da precipitação de M_2X em equilíbrio para a faixa de temperaturas estudadas, verificando-se uma diferença média de aproximadamente 230% na faixa de temperaturas avaliadas. Este fato leva ainda em consideração que o teor de

nitrogênio na austenita e a proporção de fases obtidas através de Thermo-calc para um mesmo intervalo de temperatura, tanto na análise do fabricante quanto na medida, permanecem quase equivalentes.

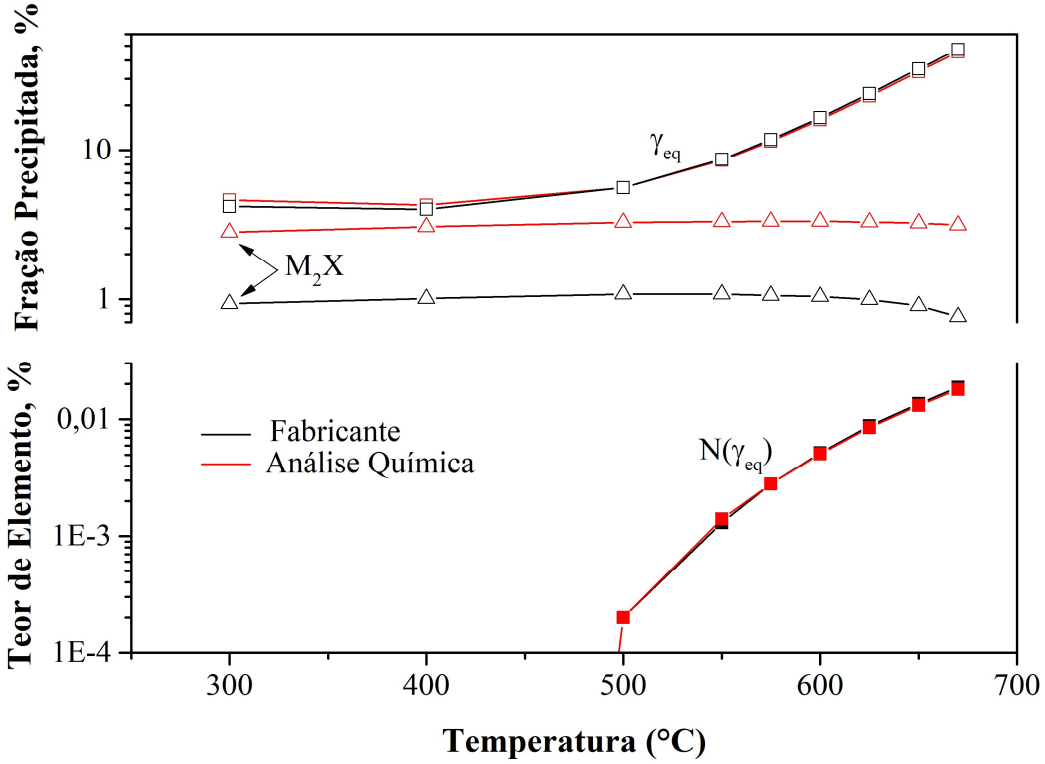


Figura 55 – Variação da fração de austenita e seu %N de equilíbrio, assim como a variação da fração de equilíbrio de M_2N em função da temperatura para a liga "N".

Com o mesmo intuito, a Figura 56 apresenta as frações de equilíbrio de austenita (γ_{eq}) e carbonitreto V(C,N) assim como o teor de equilíbrio de nitrogênio e de vanádio na fase austenita, sendo representados em função da temperatura. No caso desta liga, o nitrogênio obtido pela simulação termodinâmica para condição de equilíbrio na austenita é mais significante no caso da composição levantada por análise química quando comparada com a fornecida pelo fabricante. Além disso, o vanádio também é afetado pela variação de composição, atentando-se para uma menor solubilidade deste elemento na fase austenítica em equilíbrio quando apresentado maior teor de nitrogênio. Assim, uma maior fração de precipitados ricos em vanádio estará presente tal como apresentado na referida figura para a faixa de temperaturas de equilíbrio analisada.

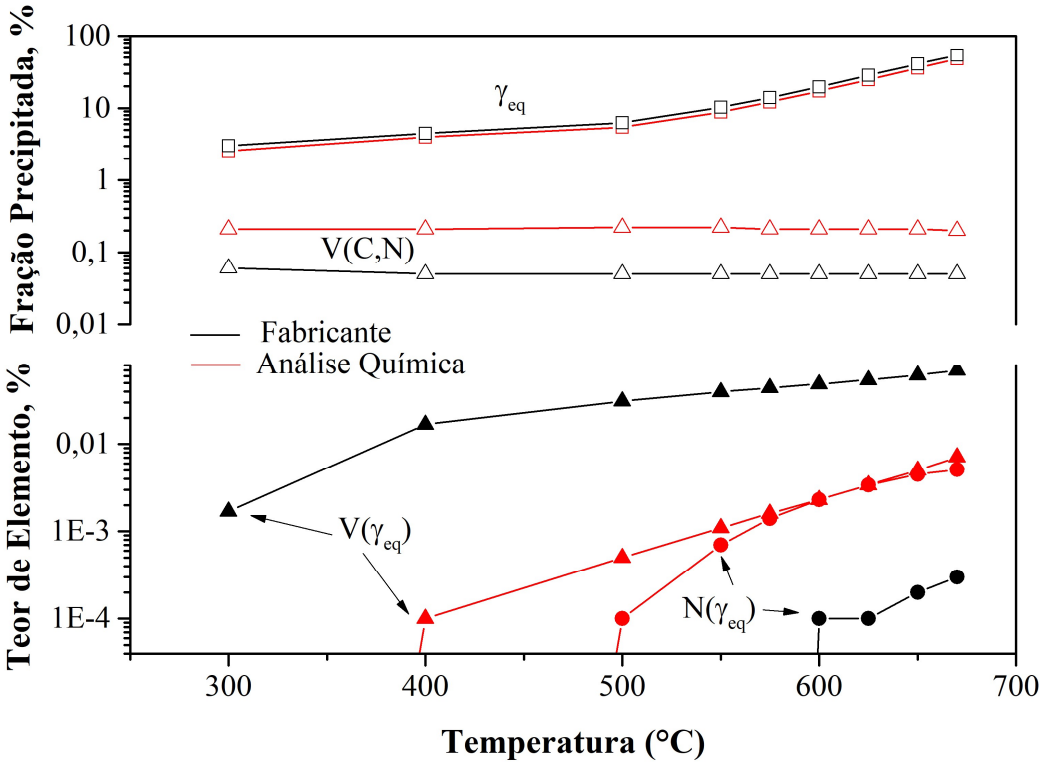


Figura 56 – Variação da fração de austenita e seu %N e %V de equilíbrio, assim como a variação da fração de equilíbrio de V(C,N) em função da temperatura para a liga "V".

4.3 – Caracterização Microestrutural

4.3.1 – Microscopia Ótica

4.3.1.1 – Amostras Como Recebidas

Primeiramente, é importante reforçar que as condições de tratamento das amostras como recebidas não foi igual para as ligas "N" e "V". Os detalhes do tratamento térmico executado pelo fabricante foram abordados anteriormente na seção 3.1.1, onde é possível verificar a têmpera e revenido a 620ºC para a amostra NCR e têmpera e duplo revenido a 620ºC e 550ºC no caso da VCR. A Figura 57 apresenta as microestruturas destas amostras, reveladas através do Reagente de Vilella.

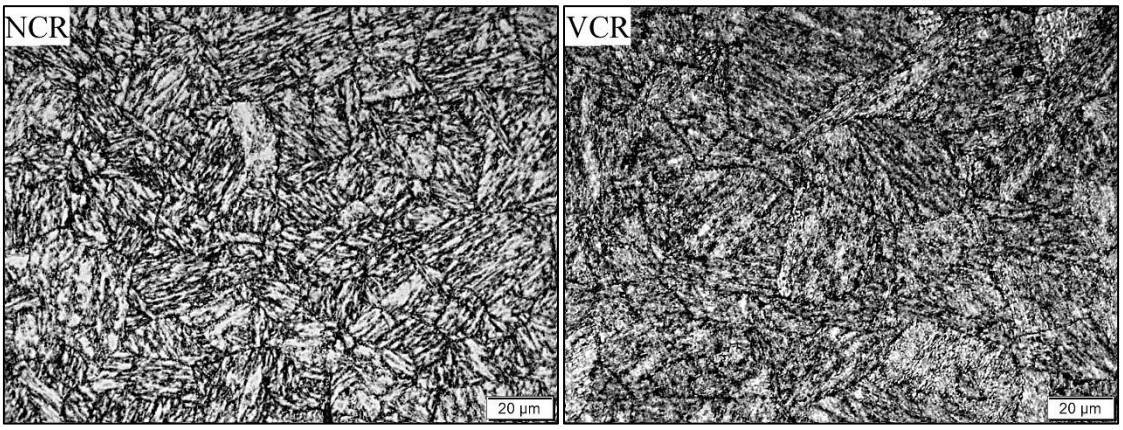


Figura 57 – Microestrutura das amostras NCR e VCR. Ataque realizado com Reagente: Vilella.

Tanto a amostra NCR quanto a VCR exibiram características microestruturais típicas de um aço inoxidável supermartensítico, com a estrutura martensítica em forma de ripas agrupadas dentro dos grãos de austenita prévia. Porém, apesar das semelhanças, é possível notar qualitativamente que a amostra NCR apresenta estrutura mais refinada quando comparada com a VCR. É importante ressaltar ainda que a microestrutura, em ambos os casos, guarda grande semelhança à observada por Escobar (2013) e também por Da Silva (2009) no caso de AISM com adição de titânio.

4.3.1.2 – Amostras Temperadas

A análise da microestrutura das amostras após a etapa de têmpera revela a microestrutura martensítica em ripas na forma de blocos, conforme pode ser observado na Figura 58. Nessa imagem, é possível notar a diferença na intensidade do ataque em algumas regiões, refletindo as diferenças de orientação cristalográfica. Contudo, a estrutura decorrente do tratamento de têmpera em ambos os materiais é bastante similar, porém, observa-se diferenças aparentes no maior tamanho dos pacotes e de austenita prévia de ambas as amostras com relação à condição CR.

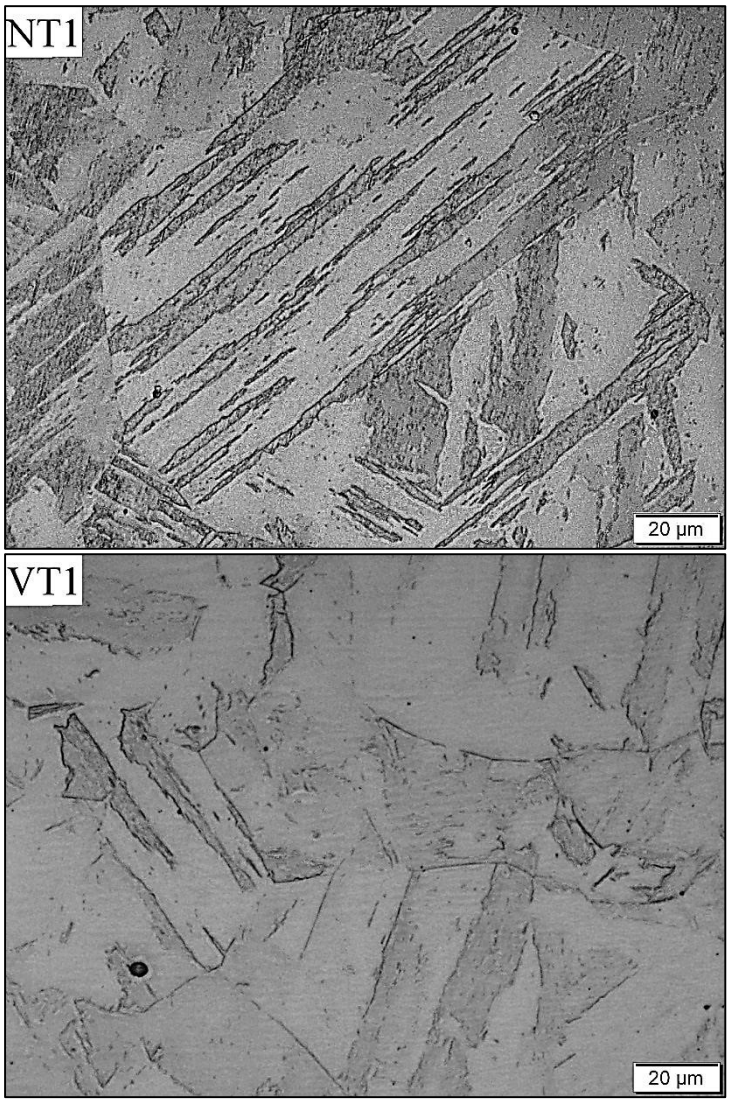


Figura 58 – Microestrutura das amostras NT1 e VT1. Ataque realizado com Reagente: Vilella.

Ainda, é possível distinguir nessas figuras que a martensita assim formada é aquela característica em forma de ripas, tal como apresentado na seção 2.3.3. Tomando como exemplo a amostra NT1, evidencia a divisão de pacotes dentro de um grão de austenita prévia, onde nele se agrupam ripas paralelas com mesmo plano de hábito. Ainda, dentro desse pacote, ocorre a subdivisão das ripas em blocos onde, além de estarem no mesmo plano de hábito, possuem a mesma direção cristalográfica (MAKI, 2012). Conforme já mencionado anteriormente, não é possível distinguir as ripas de martensita uma vez que seu tamanho médio é de apenas algumas dezenas de nanômetros. Dessa forma, a Figura 59 apresenta de forma elucidativa esta divisão em

regiões, tomando como base o exposto previamente na Figura 14. Esta análise foi feita com base apenas para a amostra NT1, atentando-se para os mesmos resultados qualitativos para a amostra VT1.

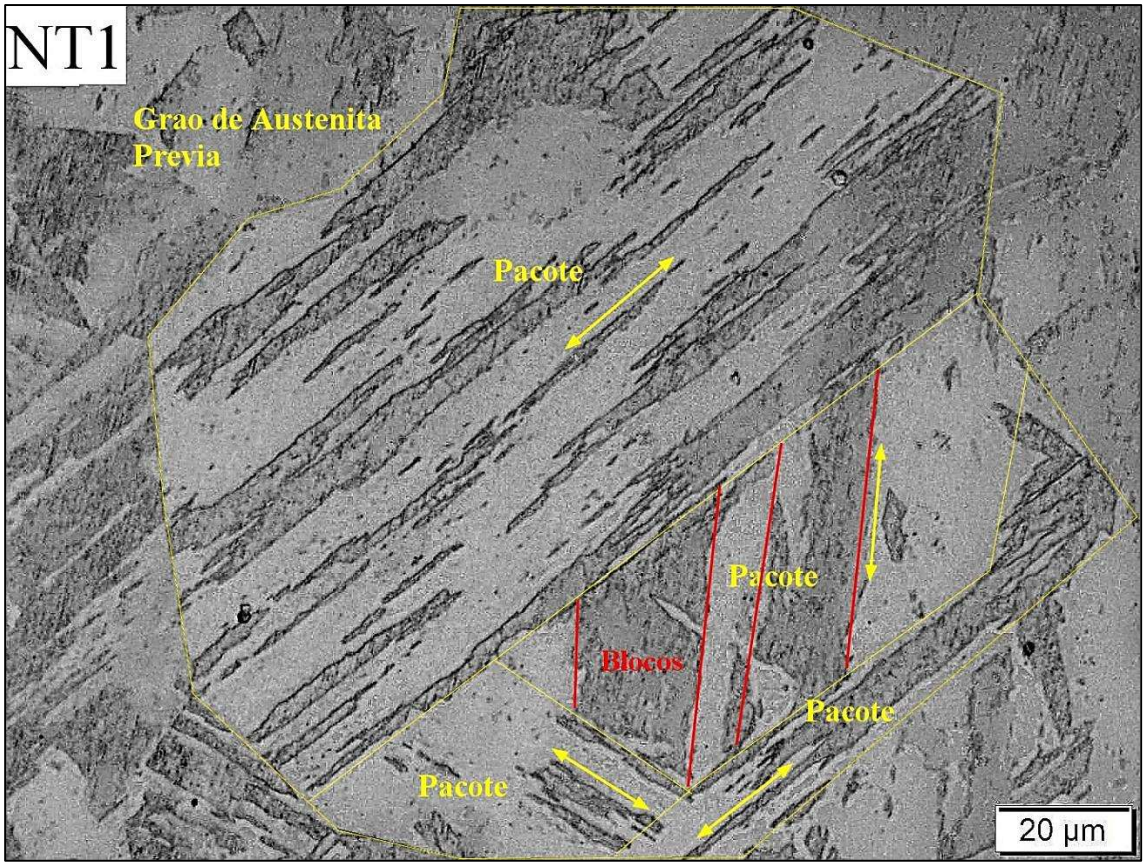


Figura 59 – Destaque para as regiões características da martensita em blocos. Ataque realizado com Reagente: Vilella.

4.3.1.2 – Amostras com Revenido Simples

As amostras com revenido simples foram analisadas por microscopia ótica efetuando-se análises comparativas de cada condição de revenido, levando em consideração as microestruturas obtidas para as amostras temperadas, NT1 e VT1, tal como especificado na seção 3.1.5. Desse modo, as microestruturas das amostras NT1R3 e NT1R4 foram apresentadas na Figura 60, exibindo certa similitude com a condição NT1, embora ambas as condições apresentam qualitativamente um maior número de carbonitretos dispersos em diferentes regiões da matriz em relação à amostra NT1.

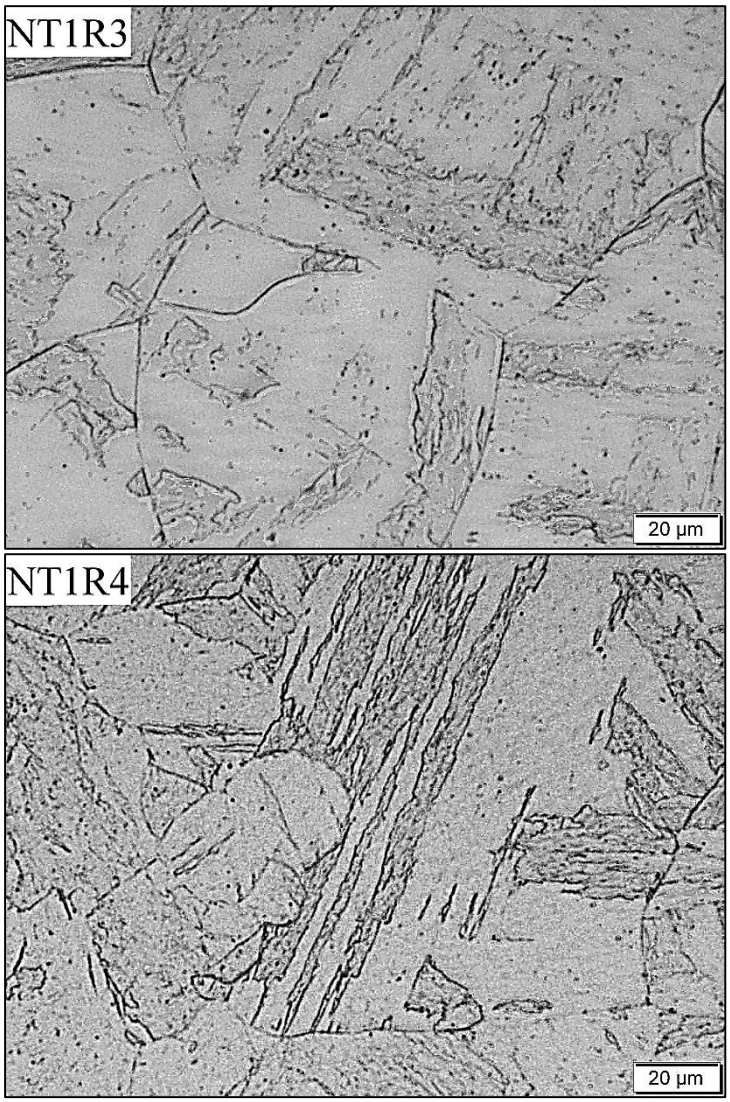


Figura 60 – Microestrutura das amostras NT1R3 e NT1R4. Ataque realizado com Reagente: Vilella.

Adicionalmente, são distinguidos contornos de austenita prévia mais nítidos nas condições de revenido supracitadas. Qualitativamente, a quantidade de precipitados e tamanho de pacotes da matriz martensítica das amostras NT1R3 e NT1R4 são similares. Diante do aqui exposto, revela-se pouca influência de variações microestruturais entre as temperaturas de revenido de 300 e 400ºC. Por outro lado, a Figura 61 exibe as microestruturas das amostras NT1R5 e NT1R55. A diferença das condições anteriores observa-se um maior refino no tamanho de pacote de martensita, além de contornos de austenita prévia mais nítidos. Por outro lado, é possível perceber que o revenido a 550ºC resultou em uma distinção apreciável do tamanho de precipitados, que podem se

corresponder à carbonitretos, encontrando-se mais preponderantemente nos contornos tríplices sejam esses de blocos, pacotes ou austenita prévia.

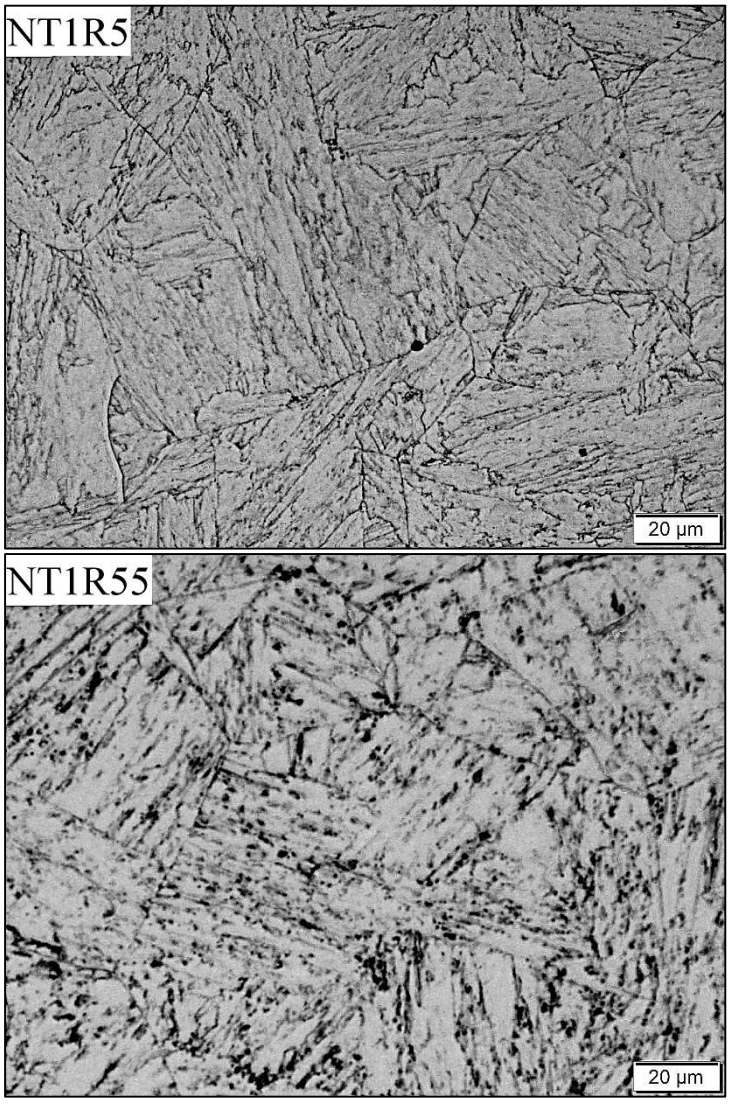


Figura 61 – Microestrutura das amostras NT1R5 e NT1R55. Reagente: Vilella.

A microestrutura das amostras NT1R575 e NT1R6 pode ser avaliada na Figura 62. No caso da amostra NT1R575, a estrutura de pacotes mostrou-se mais refinada do que a observada na NT1R5, a qual torna a engrossar ao aumentar a temperatura de revenido para 600ºC. Em ambos os casos, é possível observar precipitação de forma mais intensa, preferencialmente em regiões de contornos tríplices, contornos entre pacotes e de austenita prévia.

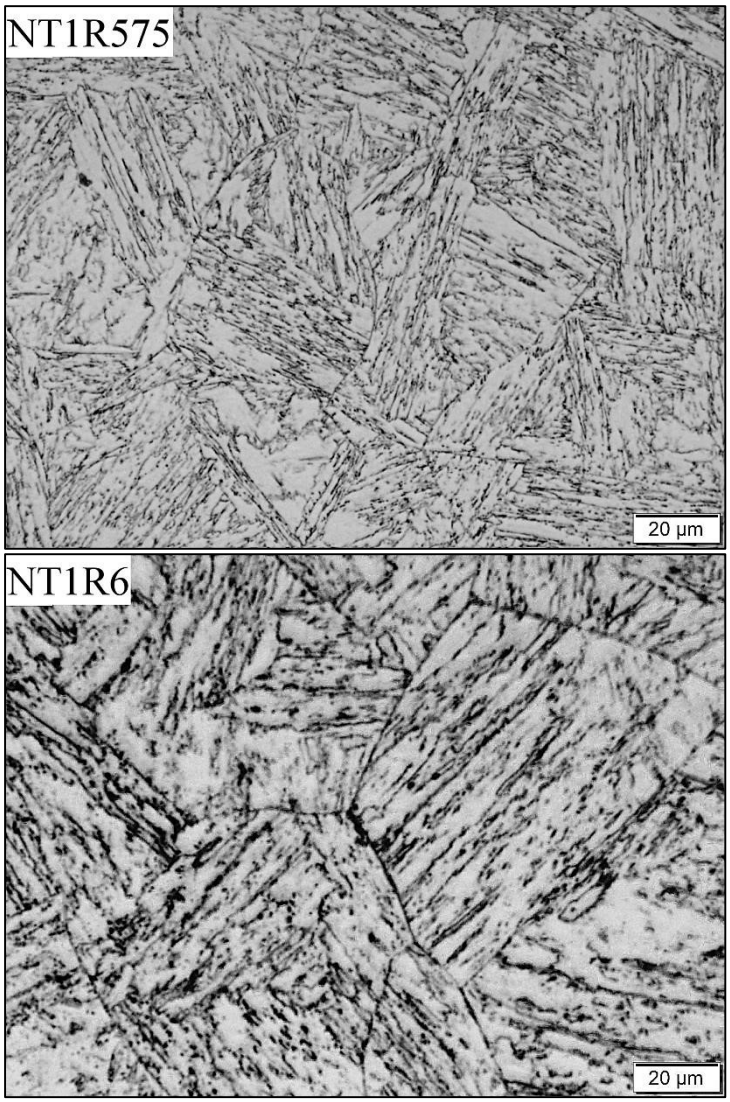


Figura 62 – Microestrutura das amostras NT1R575 e NT1R6. Reagente: Vilella.

As microestruturas das amostras NT1R625 e NT1R65 estão apresentadas na Figura 63, onde é possível verificar qualitativamente que existe uma diferença entre estas e a NT1R6 no que diz respeito ao aumento no tamanho dos pacotes e no refino dos blocos de martensita em função do aumento da temperatura de revenido.

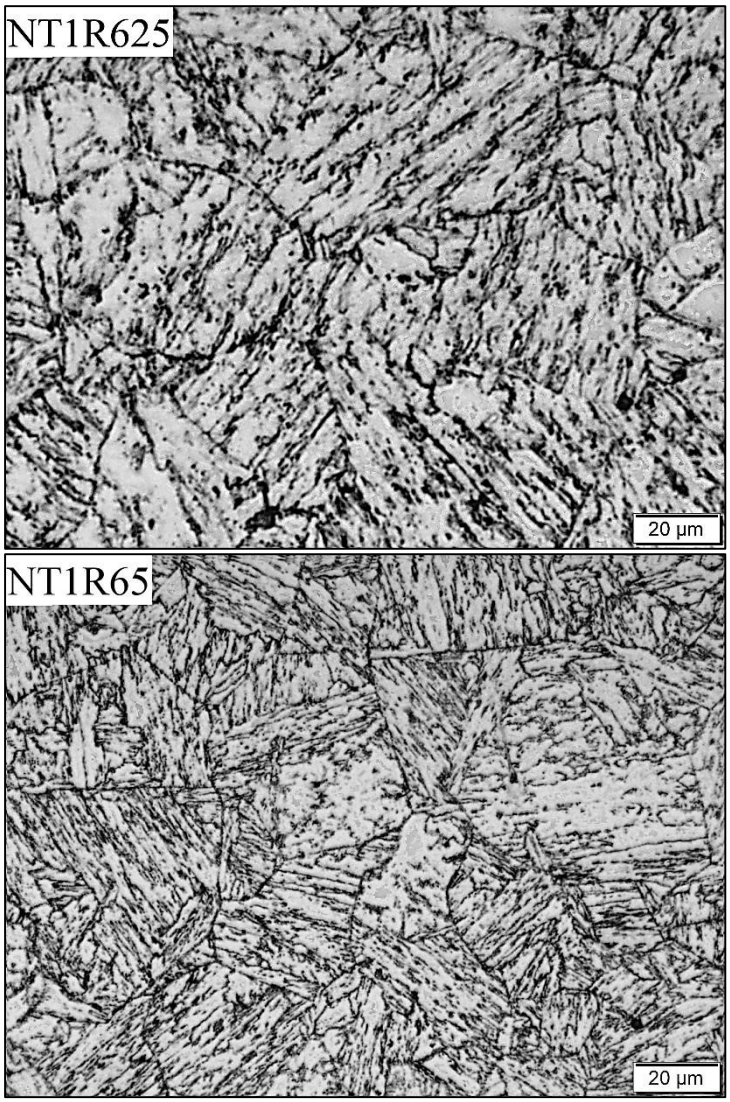


Figura 63 – Microestrutura das amostras NT1R625 e NT1R65. Reagente: Vilella.

De forma semelhante ao realizado para a liga “N”, a Figura 64 apresenta a microestrutura das amostras VT1R3 e VT1R4. Assim como no caso da liga “N”, as amostras revenidas a 300 e 400ºC exibem poucas diferenças entre si, distinguindo-se da condição simplesmente temperada, VT1, pela presença de maior numero de precipitados finos, espalhados pela matriz e por maior nitidez nos contornos. Realizando uma comparação entre as amostras da liga “V” e “N” nas condições de revenido à 300 e 400ºC, percebe-se que a VT1R3 e VT1R4 exibiram pacotes mais refinados, blocos maiores e menor número de precipitados.

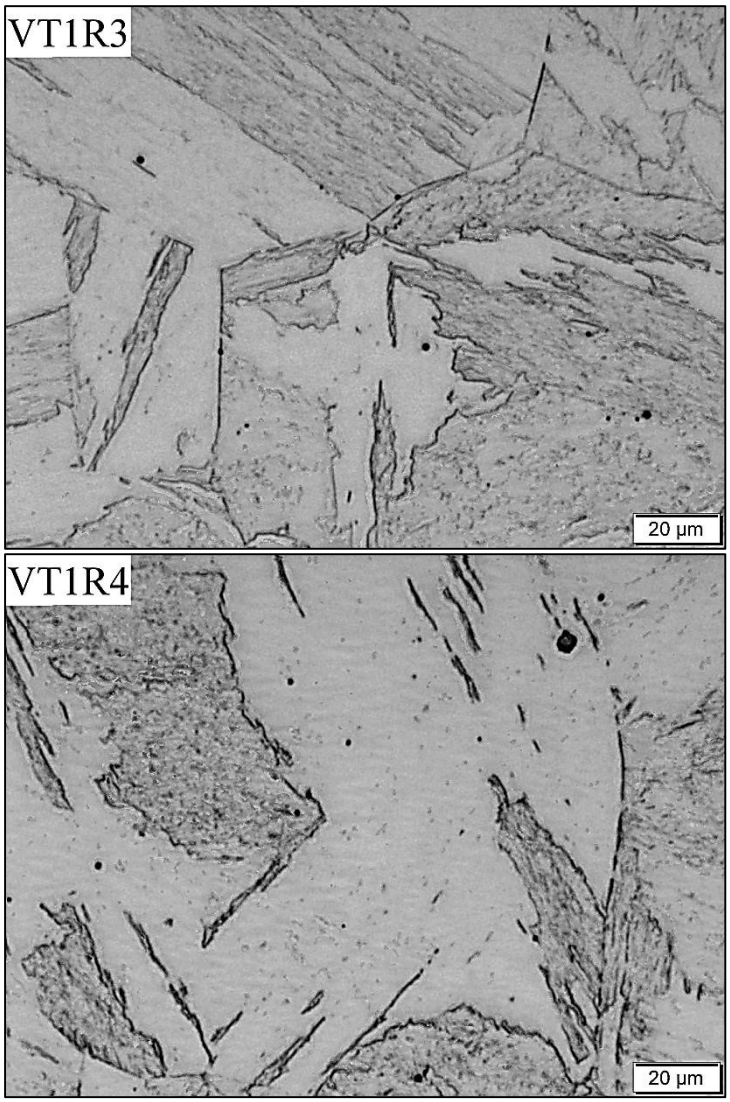


Figura 64 – Microestrutura das amostras VT1R3 e VT1R4. Reagente: Vilella

De forma semelhante ao que ocorreu com a liga “N”, o revenido à 500ºC resultou em um refino na microestrutura da amostra VT1R5, quando comparado com as amostras VT1R3 e VT1R4, conforme apresentado na Figura 65. Porém, as mudanças na microestrutura da liga “V”, em função do tratamento térmico aplicado, são menos marcantes do que as observadas anteriormente para a liga “N”. Apesar de não ser possível perceber mudanças na intensidade da precipitação na amostra VT1R5 quando comparado às anteriores, a Figura 65 mostra que a amostra revenida à 550ºC apresentou uma quantidade qualitativamente maior de precipitados espalhados em regiões da matriz. Por outro lado, a amostra VT1R55 apresentou contornos de austenita prévia mais destacados, quando comparado com a amostra VT1R5, além de se observar assim

um maior tamanho de blocos, embora não seja perceptível uma mudança qualitativa em relação ao tamanho dos pacotes. Vale a pena ressaltar que esta condição de revenido à 550ºC exibiu em ambas as designações estudadas, aspectos microestruturais próximos no que concerne à tamanho de blocos e pacotes, embora atente-se uma maior precipitação de finos compostos advindos dos elementos químicos microligantes.

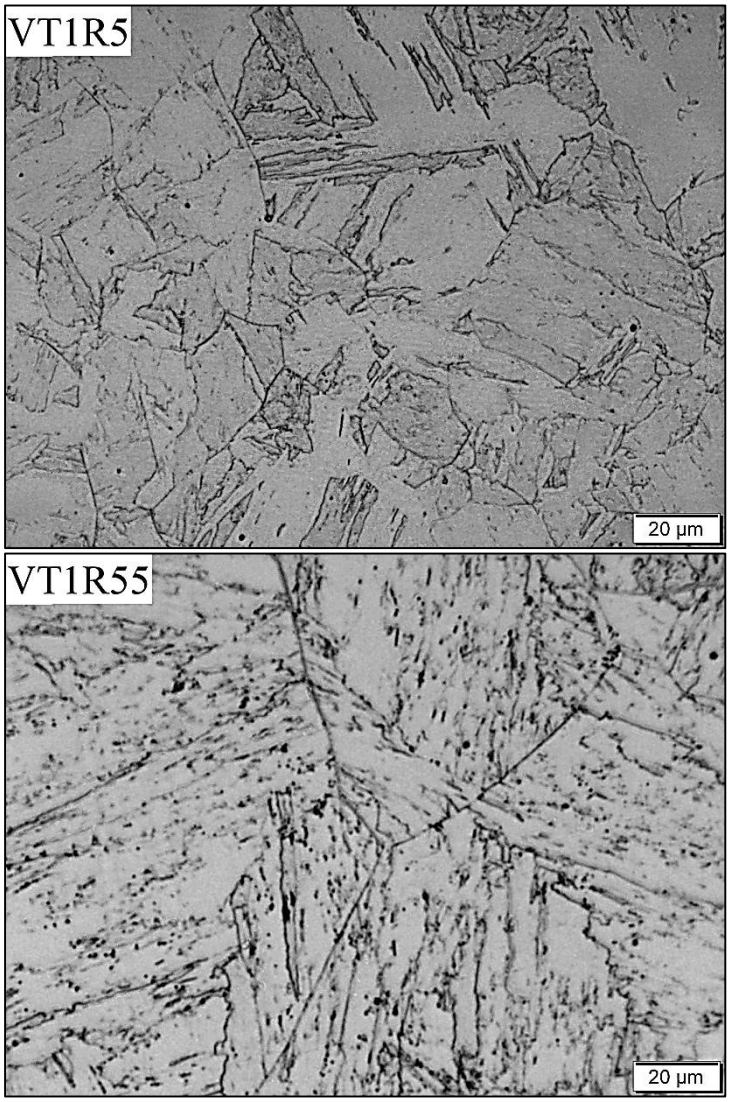


Figura 65 – Microestrutura das amostras VT1R5 e VT1R55. Reagente: Vilella

As microestruturas das amostras VT1R575 e VT1R6 estão apresentadas com a mesma magnificação na Figura 66. Nessa figura, percebe-se que ambas exibem, em geral, aspectos microestruturais similares. Entretanto, observa-se comparativamente uma maior precipitação da amostra VT1R6, evidenciando maior destaque dos contornos

de austenita prévia e de blocos.

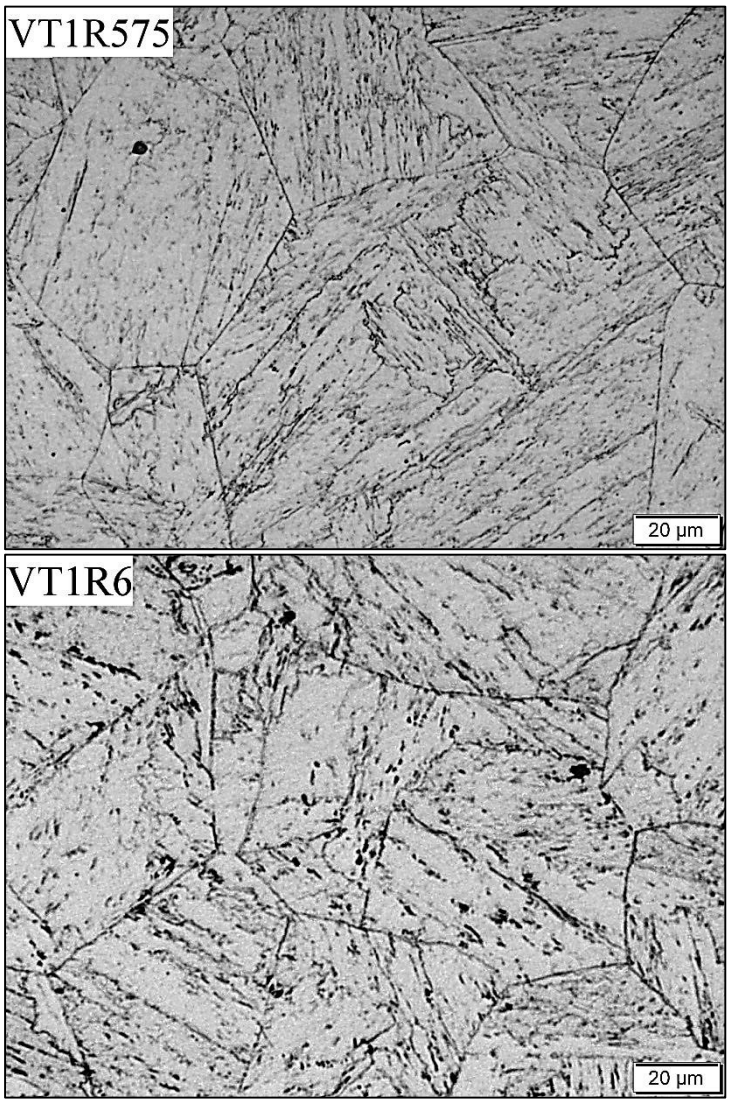


Figura 66 – Microestrutura das amostras VT1R575 e VT1R6. Reagente: Vilella

A amostra VT1R625, cuja microestrutura é exibida na Figura 67, apresenta aspecto similar à das amostras VT1R575 e VT1R6, contudo, não é possível distinguir qualitativamente modificações nos tamanhos dos pacotes e blocos. Entretanto, vale ressaltar que na seção 4.3.1.4, será feita uma análise do tamanho de pacotes através do método dos interceptos, de acordo com o exposto na seção 3.2.1.1. Por outro lado, a precipitação torna-se mais intensa do que na amostra VT1R6, principalmente nas regiões de contornos, denotando que o aumento da temperatura de revenido promove uma intensificação da precipitação nessas ligas estudadas. Finalmente, o revenido à

650ºC promove maior refino microestrutural quando comparado com os casos anteriores, manifestando-se de forma mais acentuada na condição VT1R65 do que na NT1R65.

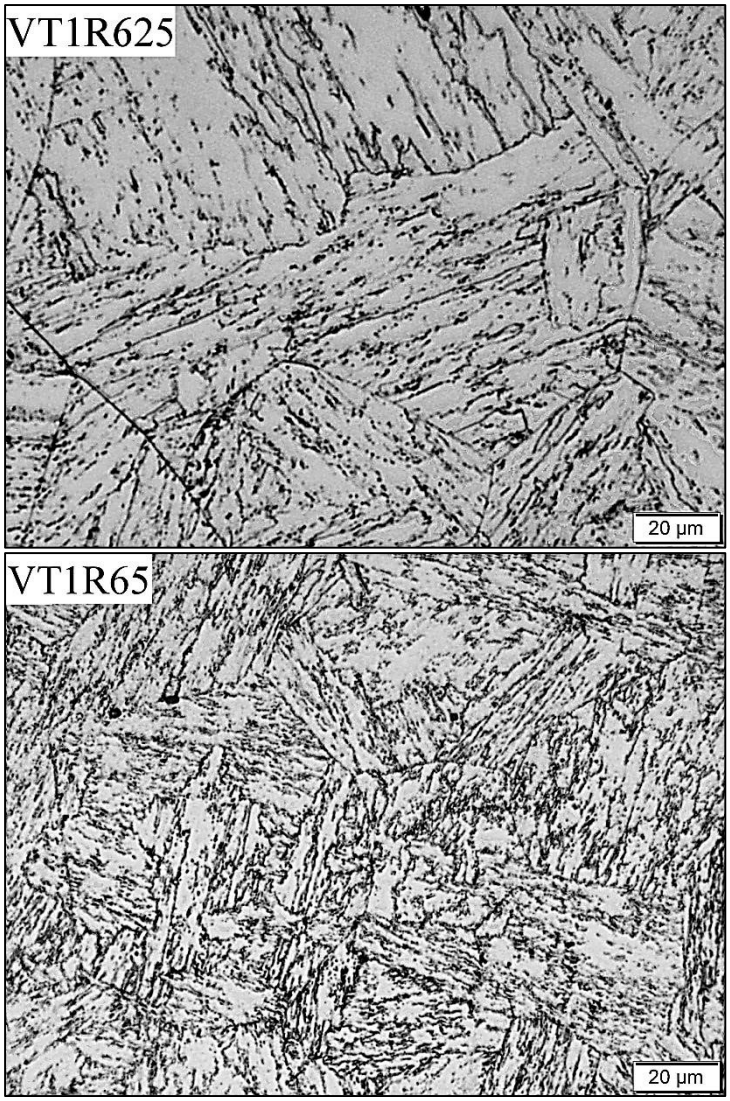


Figura 67 – Microestrutura das amostras VT1R625 e VT1R65. Reagente: Vilella.

4.3.1.3 – Amostras com Duplo Revenido

As Figura 68 e Figura 69 apresentam as microestruturas das amostras NT1R67-6(2) e NT1R67-6(8), respectivamente. Primeiramente, é possível notar a presença de ferrita delta na amostra NT1R67-6(2), destacada no centro da Figura 68. De acordo com os resultados da simulação termodinâmica apresentados na seção 4.2, a temperatura de

tratamento térmico de têmpera adotada nesse trabalho não promove uma maior formação de ferrita delta sendo, portanto, a origem da ferrita delta observada na Figura 68, advinda dos processos de resfriamento da liga durante as etapas de fabricação. Além disso, de acordo com a Figura 17, um tempo de permanência de 1h para a solubilização à 1000ºC seria insuficiente para dissolver completamente a ferrita delta (HERNÁNDEZ, 2016). Assim sendo, apesar de serem efetuados tratamento de têmpera em condições muito próximas em ambas as designações, foi observada uma tendência maior da presença de ferrita delta na liga contendo nitrogênio. Esse comportamento pode estar relacionado preponderantemente às diferenças no trabalho mecânico efetuado em ambas as ligas em detrimento ao fato de que o nitrogênio e vanádio são elementos austenitizantes e ferritizantes, respectivamente.

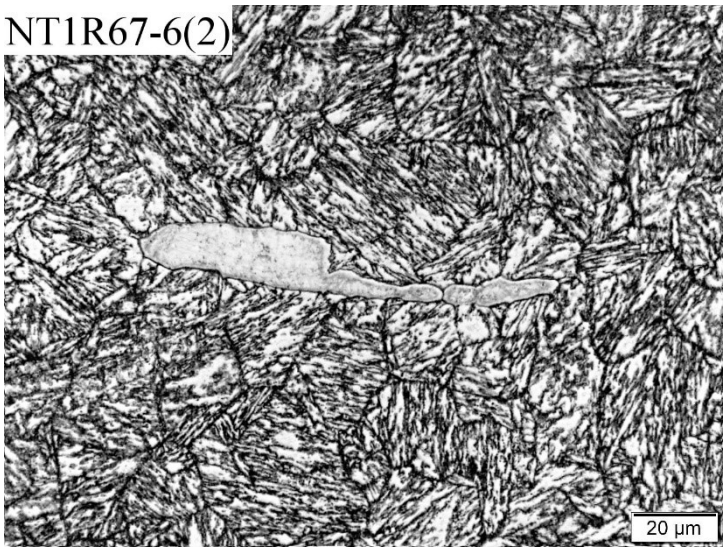


Figura 68 – Microestrutura da amostra NT1R67-6(2). Reagente: Vilella.



Figura 69 – Microestrutura da amostra NT1R67-6(8). Reagente: Vilella.

Cabe ainda ressaltar que as microestruturas das amostras NT1R67-6(2) e NT1R67-6(8) diferem entre si de forma que esta última apresentou uma subestrutura de pacotes e blocos comparativamente mais grosseira, assim como contornos de austenita prévia revelados de maneira mais intensa pelo reagente, podendo ser uma indicação da presença de precipitados ricos em cromo nessas regiões. Por outro lado, comparando com as amostras submetidas aos tratamentos térmicos de revenido simples, a microestrutura da amostra NT1R67-6(2) apresentou uma subestrutura mais refinada, com algumas regiões com contornos mais definidos, resultado de uma precipitação mais intensa.

Uma análise semelhante foi realizada levando em relação às amostras duplo-revenidas da liga “V”. Nesse sentido, a Figura 70 apresenta a microestrutura da amostra VT1R67-6(2), sendo possível perceber blocos mais refinados do que a amostra NT1R67-6(2), apesar de os pacotes serem aproximadamente do mesmo tamanho. Contudo, manifestou-se uma perceptível redução no tamanho dos pacotes da amostra VT1R67-6(2) quando comparado às amostras da liga “V” com revenido simples, mas a diferença observada nesse caso não é tão significativa quanto no caso da liga “N”.

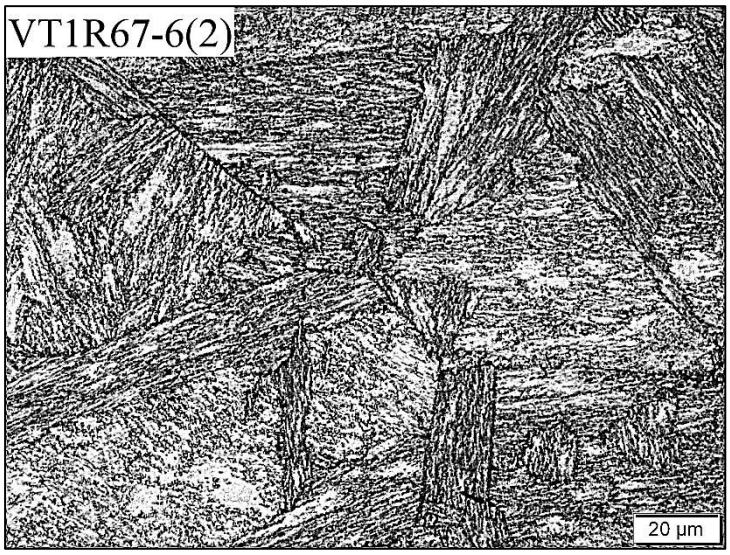


Figura 70 – Microestrutura da amostra VT1R67-6(2). Reagente: Vilella.

Ao contrário do ocorrido na liga “N”, o aumento no tempo do segundo patamar de duas para oito horas na amostra VT1R67-6(8) provocou uma precipitação mais grosseira em comparação com a condição VT1R67-6(2), conforme apresentado na Figura 71. Além disso, percebe-se que o tamanho de blocos e pacotes de martensita tornam-se comparativamente mais grosseiros do que os observados na amostra VT1R67-6(2), apesar de permanecerem mais refinados do que no caso dos tratamentos de revenido simples.

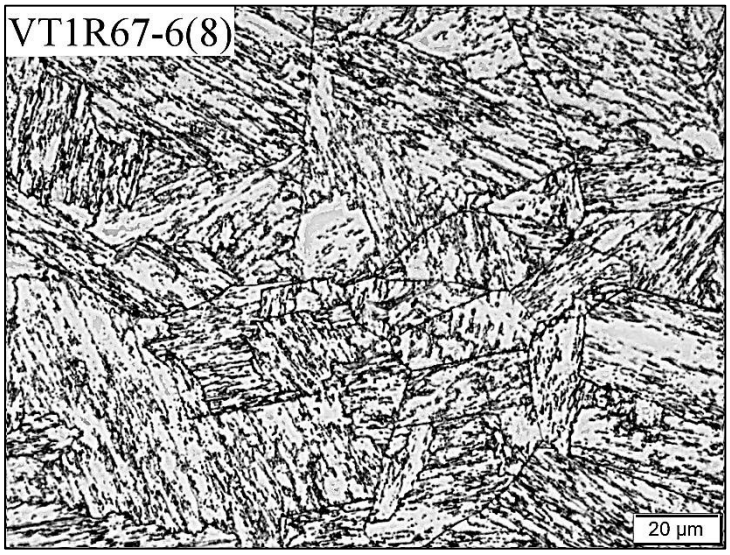


Figura 71 – Microestrutura da amostra VT1R67-6(8). Reagente: Vilella.

4.3.1.4 – Avaliação do Tamanho Médio dos Pacotes (TMP) das Amostras.

O resultado da determinação do TMP das amostras analisadas nas seções anteriores está apresentado na Figura 72. De acordo com essa figura, houve pouca variação no TMP das amostras da liga "V" em função do tratamento térmico aplicado, apresentando apenas uma leve tendência ao refino em função do aumento da temperatura de revenido até 650ºC. Por outro lado, apesar do desvio padrão elevado, a liga "N" apresentou valores significativamente maiores de TMP tanto na condição temperada, quanto nos revenido em baixas temperaturas, em comparação com a liga "V". Entretanto, em revenidos a partir de 500ºC, os valores desse parâmetro microestrutural tornam-se similares aos da liga "V", corroborando as observações realizadas nas seções 4.3.1.1 até 4.3.1.3.

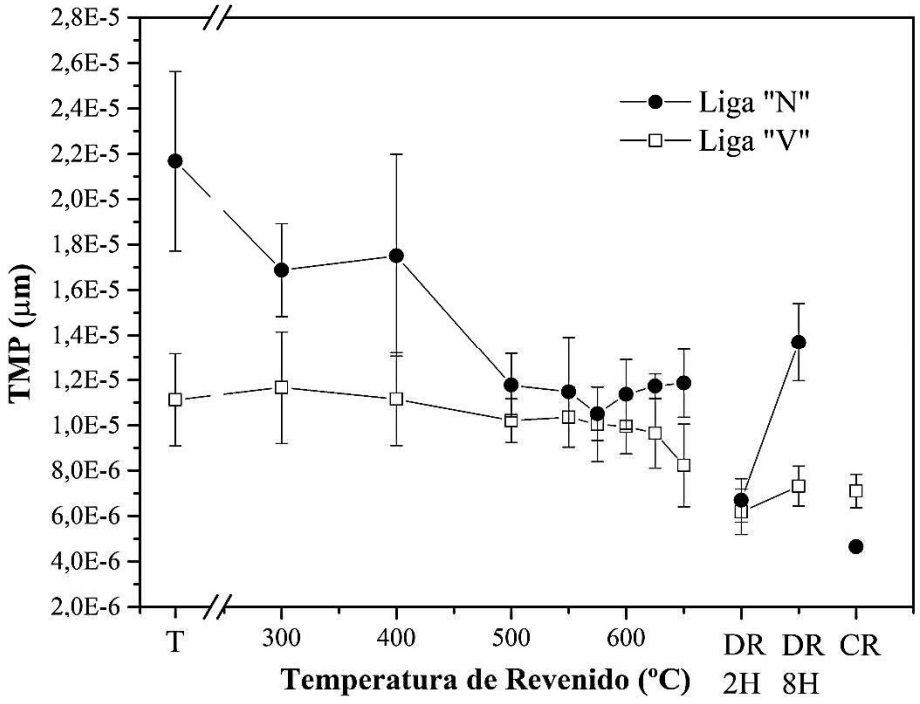


Figura 72 – Comparação do TMP de ambas as ligas em função dos tratamentos térmicos efetuados.

No caso dos tratamentos de duplo revenido, ambas as amostras NT1R67-6(2) e VT1R67-6(2) apresentam TMP semelhantes, comparativamente menores do que no caso dos revenidos simples. Porém, ao aumentar o tempo do segundo patamar de 2 para

8h, a liga contendo nitrogênio experimentou um significativo aumento do TMP, podendo estar relacionado a uma maior difusividade dos elementos sob estas condições de tratamento. Assim sendo, como a liga “N” exibe maior teor de elementos intersticiais em comparação com a “V”, é esperado que os fenômenos difusionais ocorram mais rapidamente nessa liga, além de influenciar mais significativamente na temperatura de reversão da fase martensítica. Esta reversão atua como um processo de refino, ao produzir um maio número de interfaces na microestrutura das amostras.

Finalmente, é possível notar que no caso da amostra VCR, a qual foi solubilizada a 950ºC e duplo revenida, a permanência por um período muito prolongado nas etapas de revenido pouco influenciou o tamanho dos pacotes. Por outro lado, a amostra NCR apresentou um TMP consideravelmente menor quando comparada com a NT1R625, da qual mais se assemelha, apesar do prolongado tempo de permanência. Esse comportamento está associado ao menor tamanho de grão de austenita prévia evidenciado na amostra NCR, dando origem a pacotes e blocos menores (SUN et al., 2020). Cabe novamente ressaltar que a diferença entre o comportamento das ligas “V” e “N” aqui descritos reside no fato da microestrutura da designação UNS S41425 alterar-se principalmente através da difusão de elementos intersticiais, como carbono e nitrogênio, ao passo em que a da UNS S41427 depende fortemente da difusão de elementos substitucionais, como o vanádio.

4.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figura 73 e Figura 74 exibem as imagens obtidas por MEV/FEG para as amostras NT1 e VT1, respectivamente. Estas imagens confirmam a microestrutura característica de martensita em ripas, com subestrutura em pacotes e blocos, revelada na seção 4.3.1 por microscopia ótica.

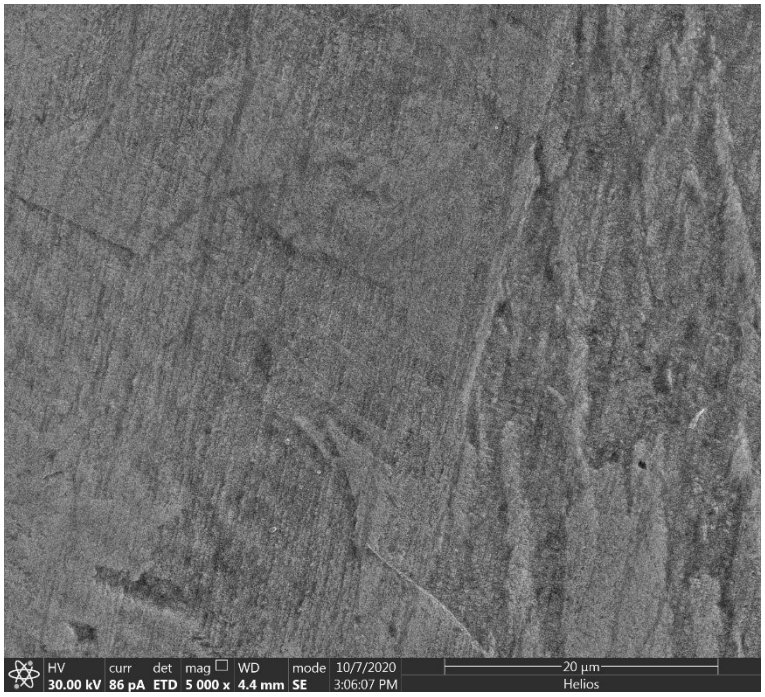


Figura 73 – Microestrutura da amostra NT1 obtida por MEV/FEG no modo elétrons secundários. Reagente: Vilella.

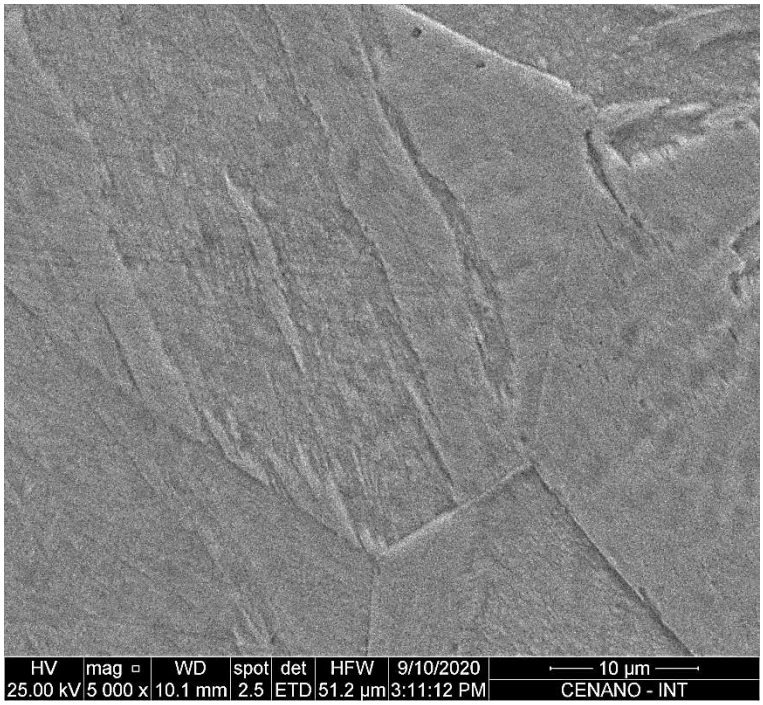


Figura 74 – Microestrutura da amostra VT1 obtida por MEV no modo elétrons secundários. Reagente: Vilella.

A amostra NT1, apresentada na Figura 75, evidencia através de setas vermelhas

a presença de precipitados finos não dissolvidos após o tratamento de solubilização, onde eles não foram observados oportunamente por microscopia ótica devido ao tamanho reduzido que apresentam. Comparativamente, a amostra VT1 apresentou uma menor quantidade desses precipitados. Apesar de o tamanho reduzido não permitir sua identificação através de EDS, estes se assemelham morfologicamente às partículas observadas por Silva (2011) e identificadas como carbonetos ricos em Ti.

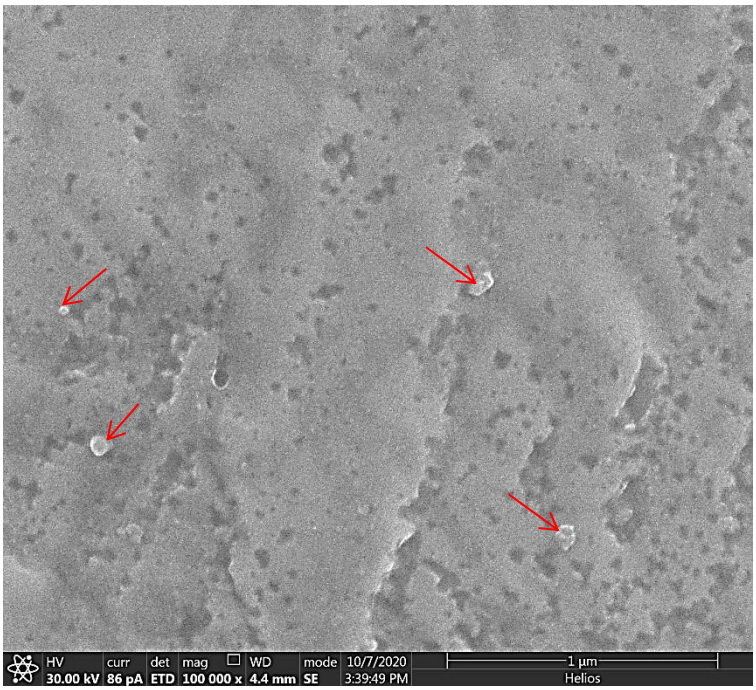


Figura 75 – Microestrutura da amostra NT1, obtida por MEV/FEG no modo elétrons secundários, evidenciando a presença de precipitados como carbonetos ou carbonitretos complexos.

As amostras NT1R5 e VT1R5, apresentadas respectivamente na Figura 76 e na Figura 77, permitem verificar maior presença de precipitados finos quando comparado com a condição temperada de ambas as ligas, podendo destacar uma maior intensidade na precipitação da liga “N”. Estes precipitados assemelham-se às partículas do tipo M_2X evidenciadas por Krishna et. al. (2017), as quais se formam a partir de 500ºC. Ainda, assim como foi observado nas imagens obtidas por MO, os contornos estão mais nítidos após os tratamentos de revenidos realizados acima de 500ºC. Finalmente, percebe-se que no caso da amostra NT1R5, existem regiões arredondadas e/ou alongadas, presentes preferencialmente nos contornos tríplices entre blocos, pacotes e austenita prévia, as

quais se assemelham às regiões apontadas por Escobar et. al. (2017) como aquelas que reverteram à austenita durante o tratamento de revenido. Tais regiões estão indicadas com setas vermelhas na Figura 76, de forma a diferenciá-las de outras partículas precipitadas indicadas com setas azuis. Não é possível distinguir com clareza a presença destas regiões na amostra VT1R5, apesar de existirem semelhanças morfológicas, conforme indicado pelas setas na Figura 77, identificadas pelas mesmas cores da Figura 76. Estas particularidades aqui elencadas serão associadas com os resultados obtidos para as propriedades mecânicas, apresentados na seção 4.4 e correlacionadas através dos resultados obtidos através da simulação termodinâmica apresentada na seção 4.2.

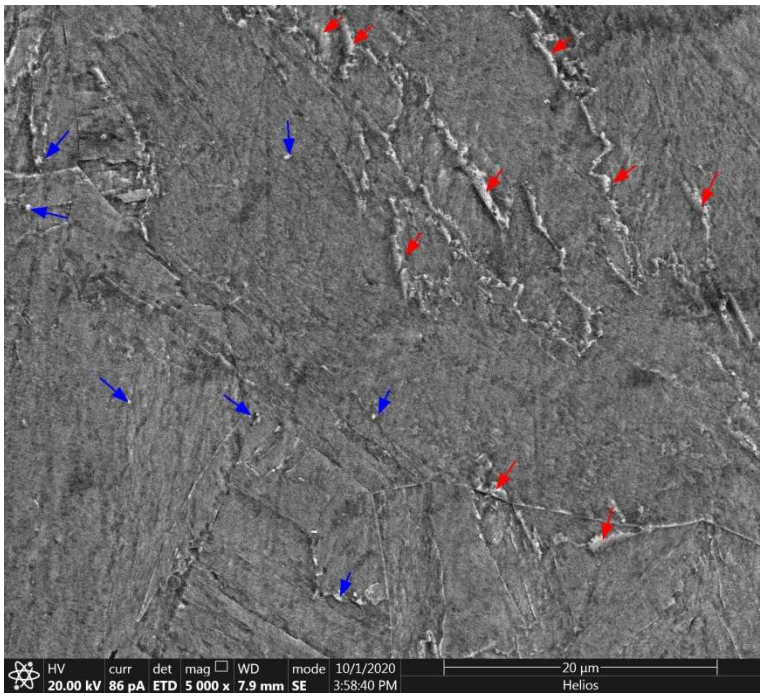


Figura 76 – Microestrutura da amostra NT1R5 obtida por MEV/FEG no modo elétrons secundários evidenciando a presença de austenita reversa (setas vermelhas) e partículas finas de M_2X (setas azuis). Reagente: Vilella.

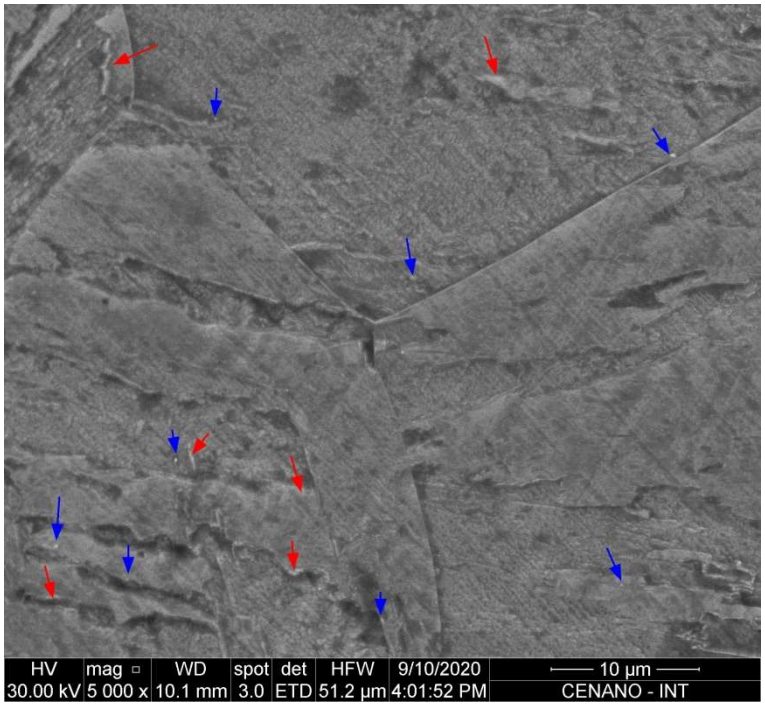


Figura 77 – Microestrutura da amostra VT1R5 obtida por MEV no modo elétrons secundários evidenciando a presença de austenita (setas vermelhas) reversa e partículas finas ricas em vanádio (setas azuis). Reagente: Vilella.

Cabe ressaltar que, além dos carbonitretos finos e regiões com austenita reversa, foram observadas algumas regiões da amostra VT1R5 com presença de precipitados grosseiros, os quais puderam ser observados também na liga “N” e em outras condições de revenido. A Figura 78 exemplifica um desses casos, identificando ainda os pontos onde foi realizada a análise complementar por *EDS* para identificação do mesmo. Os resultados desta análise podem ser verificados na Tabela 19, e indicam se tratar de inclusões não metálicas formadas devido à adição de elementos desoxidantes, como o Al e o Mg, durante as etapas de refino da liga.

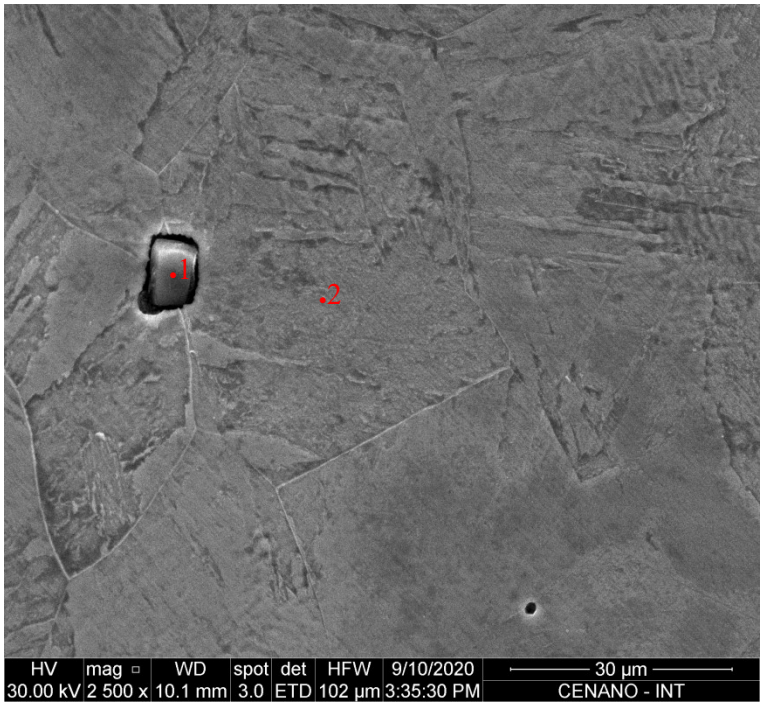


Figura 78 – Microestrutura da amostra VT1R5 obtida por MEV em modo *SE*, destacando-se uma inclusão não metálica rica em Al e Mg.

Tabela 19 – Análise química semiquantitativa obtida por *EDS* para os locais indicados na Figura 78.

	Composição Química (%peso)								
Região	**Al**	**Mg**	**O**	**Fe**	**Cr**	**Ni**	**Mn**	**V**	**Mo**
Ponto 1	56,57	18,03	5,33	13,81	3,72	-----	1,67	0,38	-----
Ponto 2	0,08	-----	0,26	79,46	12,52	5,08	0,42	0,30	1,71

Por outo lado, a microestrutura das amostras revenidas a 600ºC tanto da liga “N” quanto da liga “V” podem ser visualizadas nas Figura 79 e Figura 80, respectivamente.



Figura 79 – Microestrutura da amostra NT1R6 obtida por MEV/FEG no modo elétrons secundários. Reagente: Vilella.

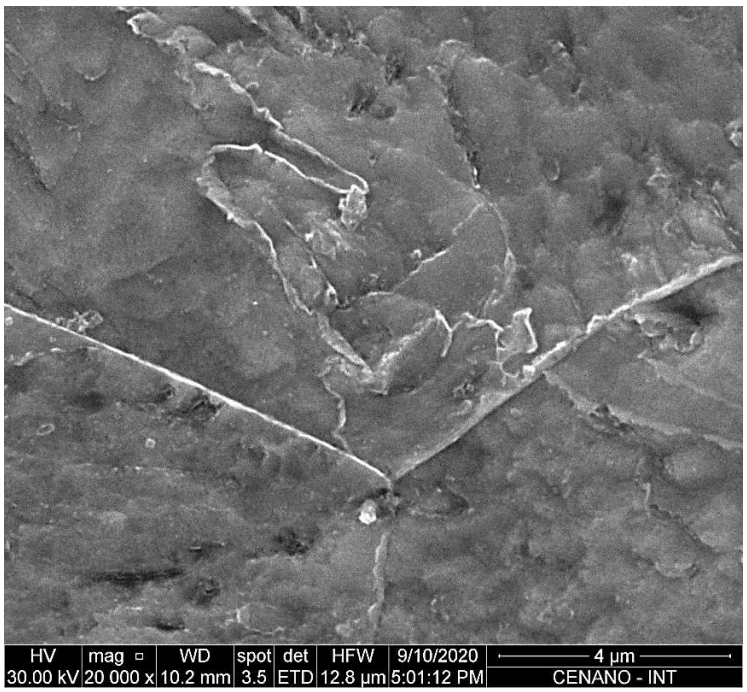


Figura 80 – Microestrutura da amostra VT1R6 obtida por MEV no modo elétrons secundários. Reagente: Vilella.

Ao comparar ambas as Figuras supracitadas, percebe-se que os contornos de

austenita prévia, assim como alguns contornos entre pacotes e blocos foram regiões onde ocorreu reversão de austenita em ambas as amostras, apesar de nesse caso estar mais evidente na amostra VT1R6. Também é possível apontar a presença marcante de carbonitretos finos precipitados na liga “V”, principalmente em regiões de contornos que ainda não apresentam muita nitidez. Por outro lado, a imagem apresentada na Figura 81 permite melhor visualização dos precipitados finos presentes na liga “N”, os quais exibem-se com menor tamanho do que na liga “V”.

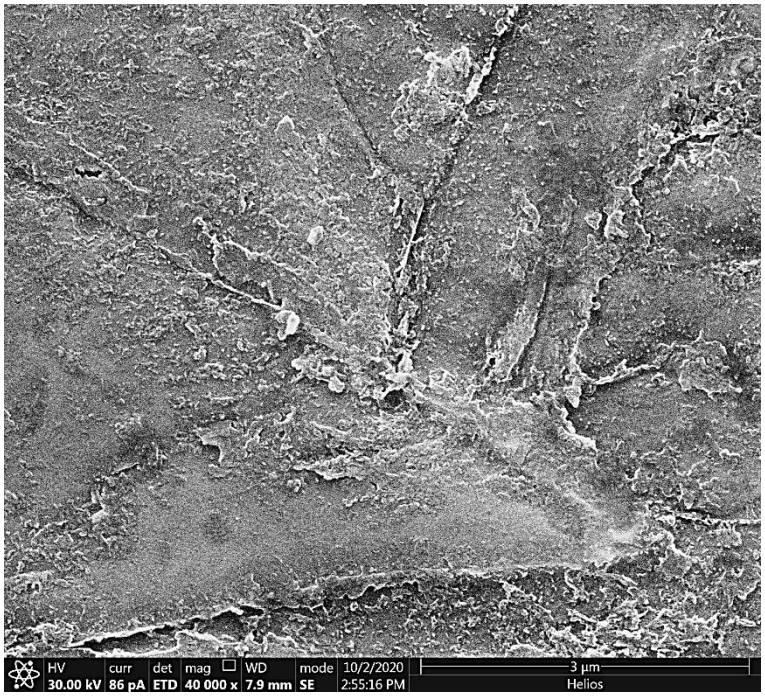


Figura 81 – Detalhes da microestrutura da amostra NT1R6, obtida por MEV/FEG no modo elétrons secundários.

Por outro lado, as amostras de ambas as ligas “N” e “V” revenidas à 650ºC, exibidas nas Figura 82 e Figura 83 respectivamente, apresentaram mais regiões onde ocorreu a reversão de austenita. Novamente, evidencia-se que os locais preferenciais para a formação de austenita reversa são os contornos de austenita prévia, entre blocos, pacotes e entre ripas.

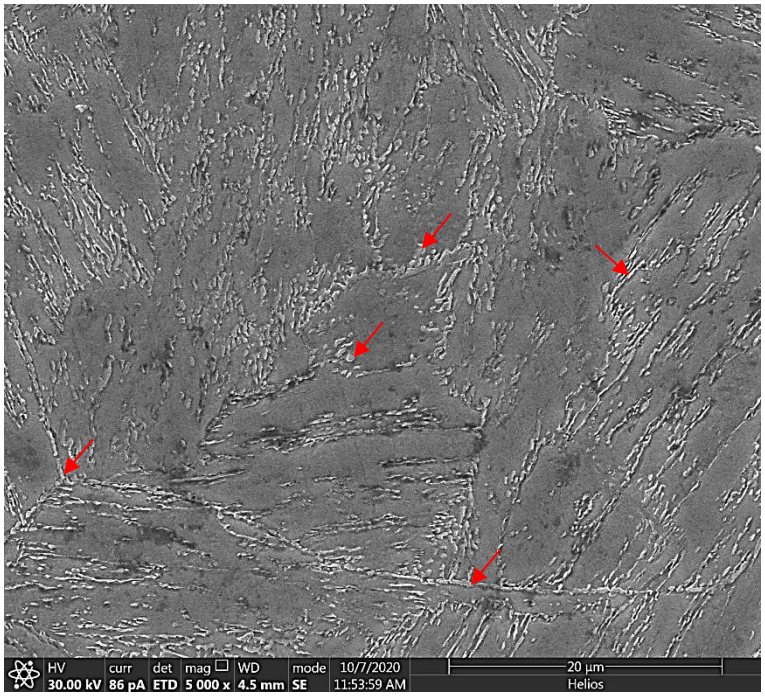


Figura 82 – Microestrutura da amostra NT1R65 obtida por MEV/FEG no modo elétrons secundários. As setas vermelhas indicam austenita reversa. Reagente: Vilella.

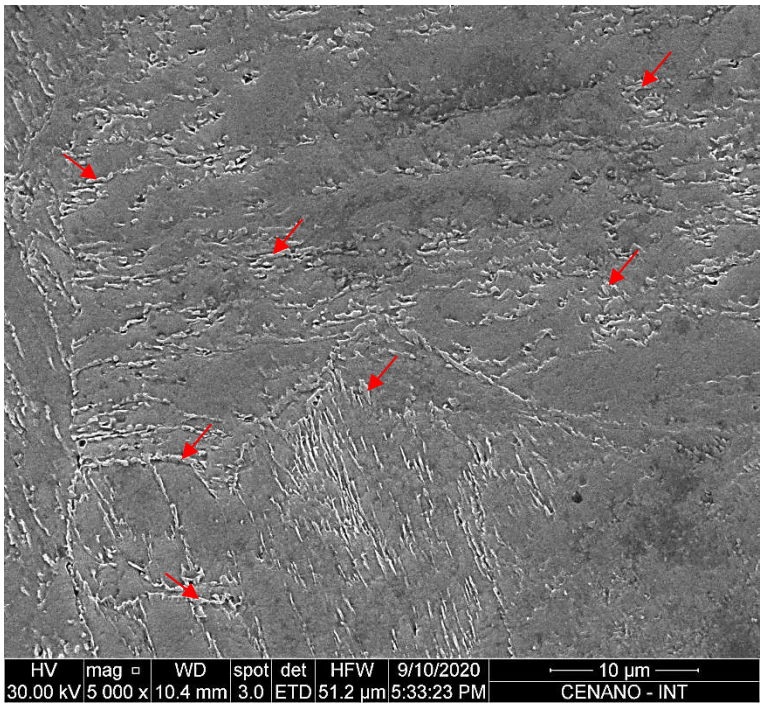


Figura 83 – Microestrutura da amostra VT1R65 obtida por MEV no modo elétrons secundários. As setas vermelhas indicam austenita reversa. Reagente: Vilella.

Assim sendo, foi realizada a caracterização qualitativa da composição química

por *EDS* de área contendo grande concentração de interfaces de locais suscetíveis à reversão e a matriz, conforme indicado pelo quadrado na Figura 84, sendo os resultados apresentados na Tabela 20 de forma comparativa com o *EDS* pontual realizado na matriz.

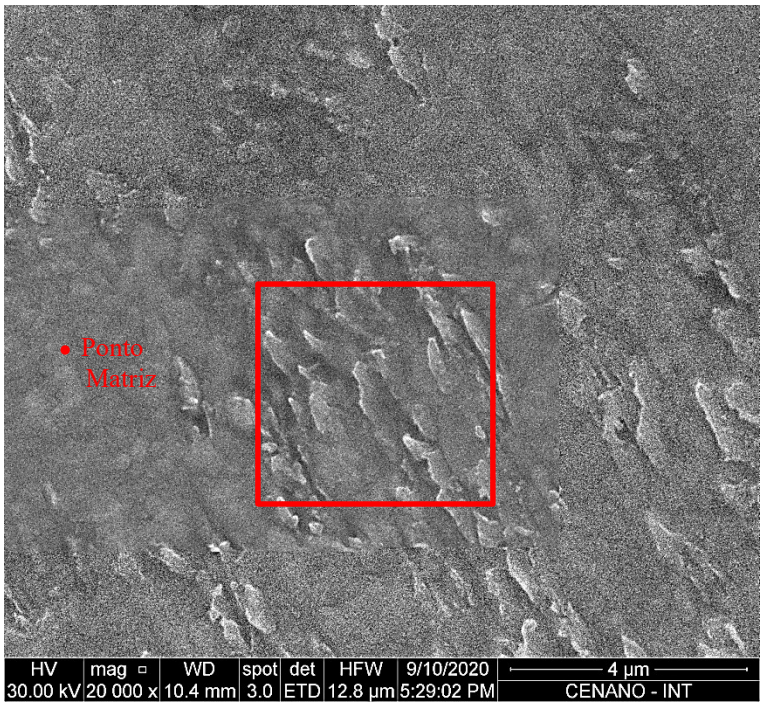


Figura 84 – Área da amostra VT1R65 contendo maior concentração de elementos austenitizantes em relação à matriz.

Tabela 20 – Análise química semiquantitativa por *EDS* para as regiões indicadas na Figura 84.

Região	**Composição (% Peso)**					
	Fe	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**V**	**Mn**
Área Destacada	78,80	12,41	5,74	1,75	0,59	0,71
Ponto na Matriz	79,46	12,52	5,08	1,71	0,30	0,42

Percebe-se que a área delimitada em vermelho, indicada na Figura 84, apresenta teores médios de Ni e Mn levemente superiores ao mensurado para o ponto na matriz, sendo esse um resultado semelhante ao obtido em trabalhos prévios por Bojack et. al. (2016) e Escobar et. al. (2019) no que diz respeito à identificação de regiões contendo austenita reversa em AISM com adição de titânio. Porém, os resultados são qualitativos e sujeitos a possíveis fontes de divergência como, por exemplo, a segregação natural

dos elementos de liga durante resfriamento fora das condições de equilíbrio. Adicionalmente, foi realizada uma análise por *EDS* em linha, com o intuito de corroborar esse comportamento em outras regiões semelhantes, mas com melhor resolução. De forma geral, conforme observado na Figura 85, as regiões revertidas apresentam segregação de Ni, exibindo teor desse elemento superior ao da matriz.

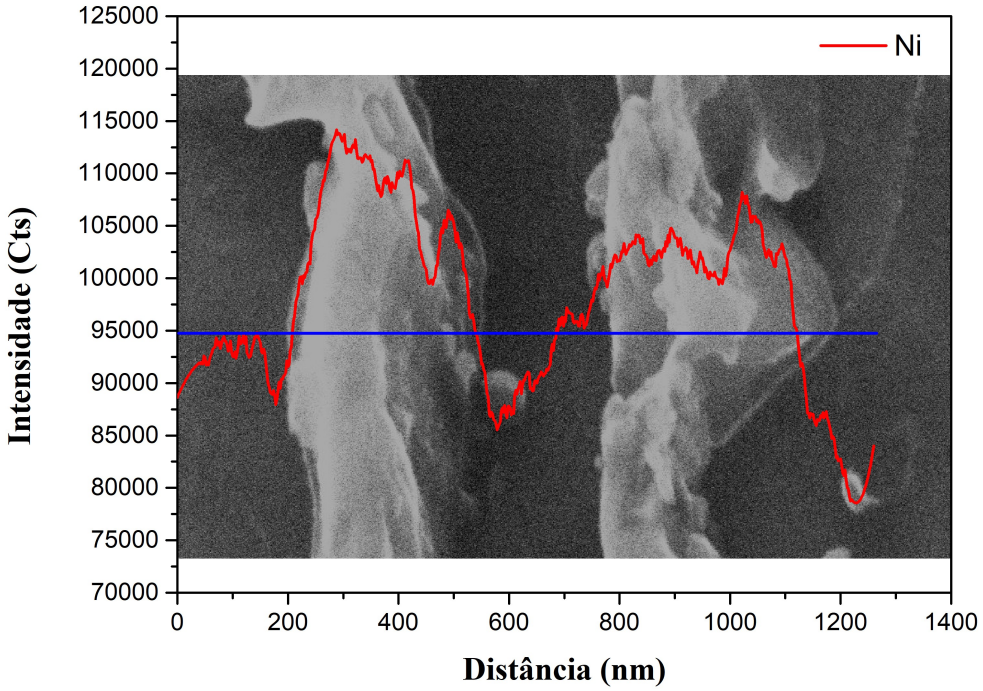


Figura 85 – Análise por *EDS* em linha realizada no MEV/FEG para a amostra NT1R67-6(2).

Por outro lado, os resultados para as amostras com duplo revenido estão apresentados na Figura 86, para a amostra NT1R67-6(2) e, na Figura 87 para a VT1R67-6(2). A principal característica de ambas as imagens é a grande quantidade de austenita revertida, as quais apresentam-se mais grosseiras no caso da liga “N”.

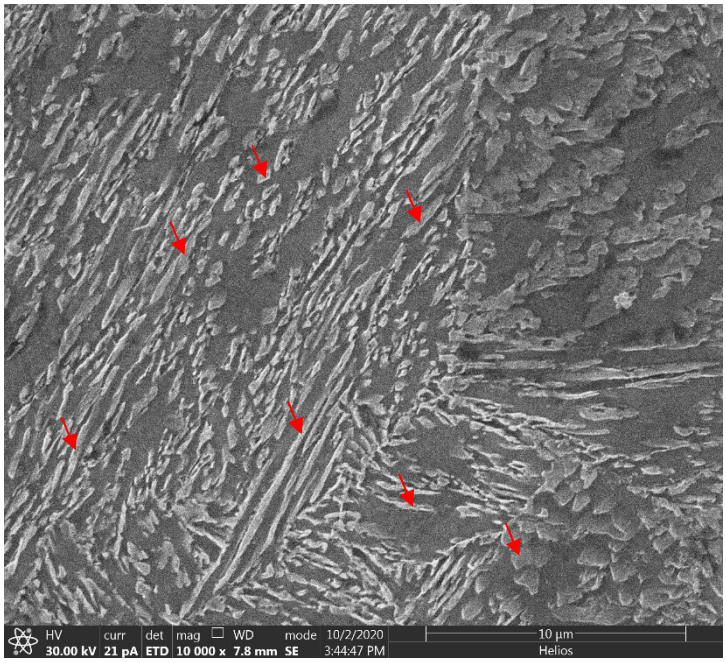


Figura 86 – Microestrutura da amostra NT1R67-6(2), obtida por MEV/FEG no modo elétrons secundários evidenciando grande quantidade de austenita reversa, indicada pela seta vermelha. Reagente: Vilella.

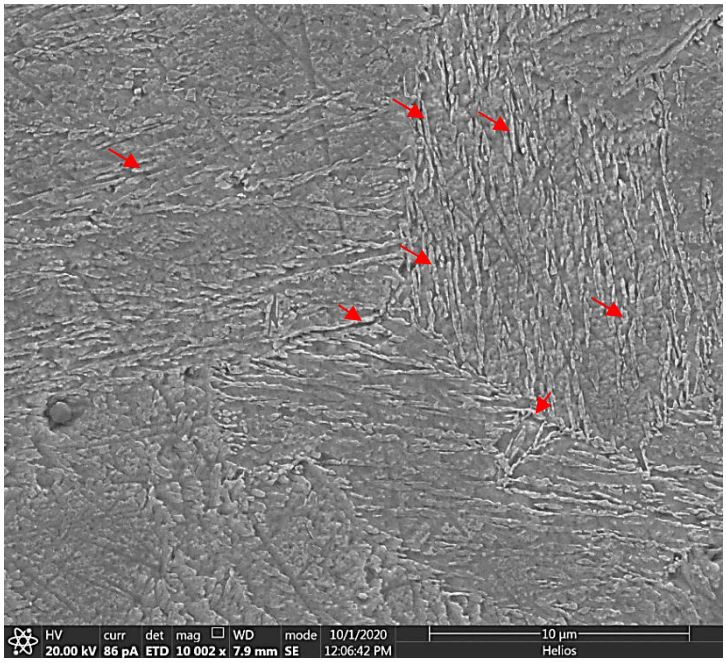


Figura 87 – Microestrutura da amostra VT1R67-6(2), obtida por MEV/FEG no modo elétrons secundários evidenciando presença de austenita reversa finamente distribuída, conforme indicam as setas vermelhas. Reagente: Vilella.

Porém, apesar dessas regiões de austenita revertida na liga “V” serem comparativamente mais finas, elas ocupam um maior percentual da área analisada da amostra. Assim, é possível inferir que no caso da amostra VT1R67-6(2) a reversão ocorreu em um maior número de sítios, espalhados de forma mais refinada ao longo da matriz.

Com o aumento do tempo de permanência na temperatura de patamar do segundo ciclo de revenido é esperado que as regiões revertidas se tornem maiores, principalmente nos contornos tríplices, uma vez que esse é um fenômeno diretamente ligado à segregação de elementos de liga (ESCOBAR et al., 2018b). Assim sendo, os resultados para a amostra NT1R67-6(8) podem ser verificados na Figura 88 e para a VT1R67-6(8) na Figura 89. Comparando estas imagens com os duplos revenidos por duas horas, percebe-se que amostras da liga “N” apresentaram poucas alterações nas regiões revertidas, não sendo do mesmo modo na liga “V”. Nessa última amostra, as regiões revertidas se mostraram mais alongadas e finas perante a mesma condição da designação “N”. Isto pode ser atribuído à maior temperatura de reversão da liga “V” comparada com a liga “N”.

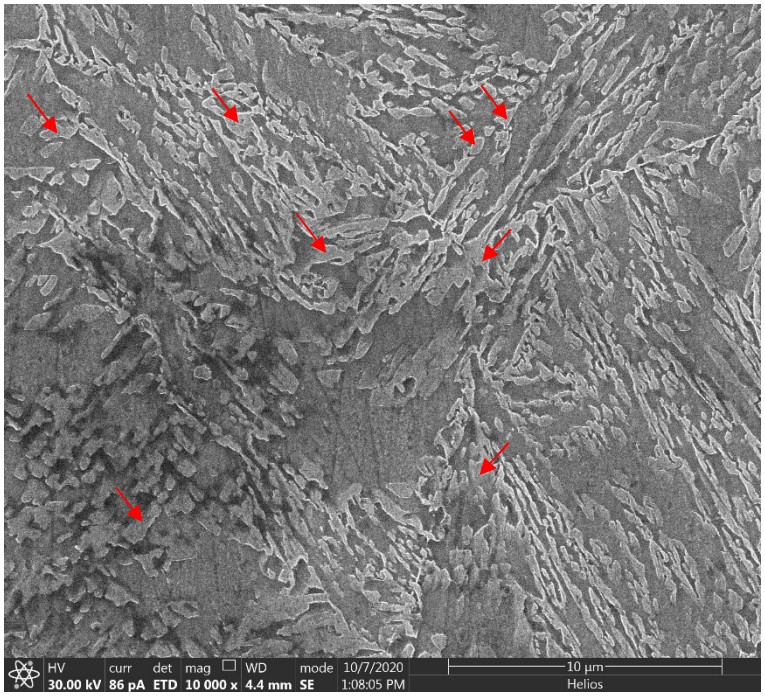


Figura 88 – Microestrutura da amostra NT1R67-6(8) obtida por MEV/FEG no modo elétrons secundários indicando presença de austenita reversa, conforme indicam as setas vermelhas. Reagente: Vilella.

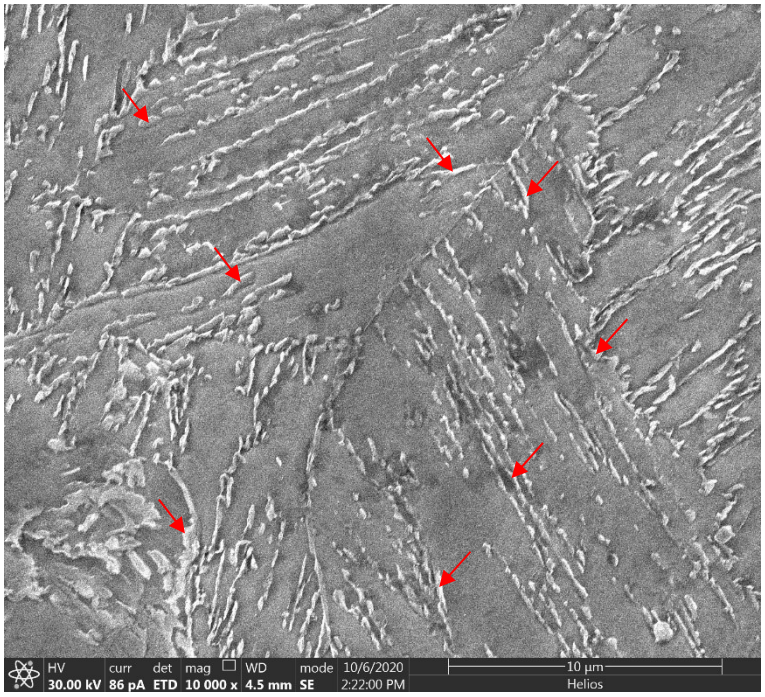


Figura 89 – Microestrutura da amostra VT1R67-6(8) obtida por MEV/FEG no modo elétrons secundários, indicando presença de austenita reversa, indicadas através das setas vermelhas. Reagente: Vilella.

Por fim, a Figura 90 apresenta uma comparação direta entre os casos de duplo revenido, destacando as mudanças microestruturais mencionadas anteriormente.

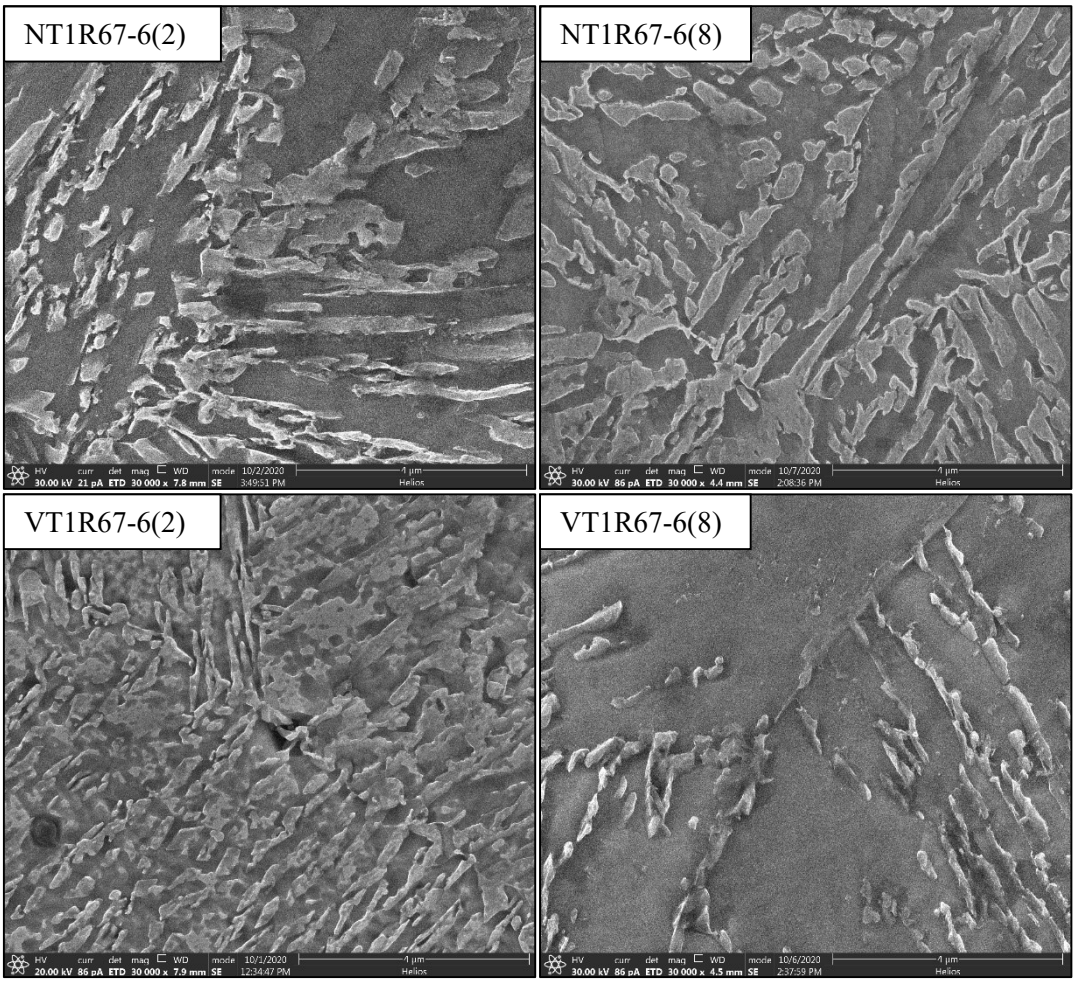


Figura 90 – Comparação entre as microestruturas obtidas por MEV/FEG no modo elétrons secundários, após os diferentes tempos de patamar no duplo revenido.

4.3.3 – Difração de Raios-X

A Figura 91 mostra os difratogramas obtidos para as amostras NCR e VCR, juntamente com os resultados da quantificação de fases através do método de Rietveld. Os resultados indicam que as frações de austenita retida nas amostras NCR e VCR são relativamente próximas, apesar dos diferentes tratamentos térmicos praticados, conforme mencionado na seção 3.1.1. De fato, mesmo a amostra da liga "V" tendo sido duplo-revenida e a amostra NCR revenida em um único estágio, esta última apresenta uma fração de austenita reversa levemente superior. Esse resultado deve-se ao fato de a temperatura A_1 da liga "V" ser comparativamente maior do que a da liga "N", estando ainda acima dos 550ºC referente à temperatura empregada no segundo ciclo de revenido. Isso pode reduzir a segregação localizada de elementos austenitizantes nessa fase, reduzindo a estabilidade. Por outro lado, em ambos os casos, a menor temperatura de solubilização e o longo tempo de permanência à 620ºC garantiu o enriquecimento localizado da austenita e a formação de um forte gradiente composicional, semelhante ao apontado por Escobar et. al. (2018a), justificando as frações relativamente elevadas de austenita retida em ambas as amostras (ZOU et al., 2010). Por fim, percebe-se que o valor percentual de 19,8% de austenita na amostra NCR é próximo dos 22,1% de austenita em equilíbrio à 620ºC calculados através da simulação termodinâmica apresentada na seção 4.2. Por outro lado, a condição duplo-revenida VCR apresentou um percentual de austenita de 17,5%, a qual está muito próxima dos 18,3%, que correspondem à média entre a fração de austenita calculada em condição de equilíbrio à 620ºC e 550ºC, cujos valores são 26,3% e 10,2% respectivamente. Esse resultado indica que realizar o segundo patamar de revenido em temperaturas mais baixas por um tempo prolongado pode alterar o gradiente composicional estabelecido inicialmente durante o primeiro ciclo, reduzindo a fração total de austenita resultante do tratamento de revenido duplo.

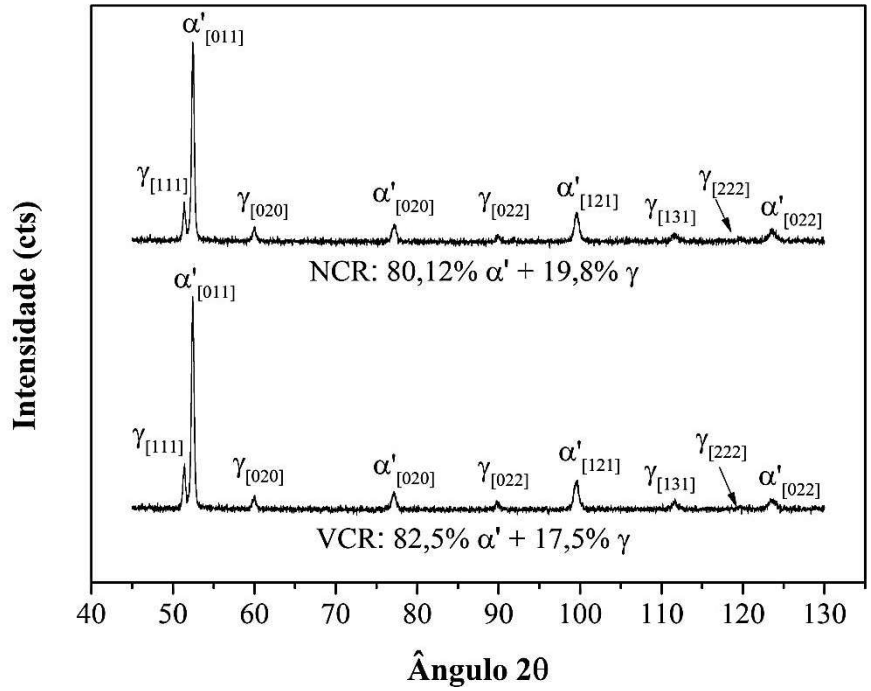


Figura 91 – Difratogramas referentes às amostras na condição como recebida.

Por outro lado, Figura 92 apresenta os difratogramas e a quantificação das fases presentes nas amostras NT1 e VT1, evidenciando a ausência, em ambos os casos, de picos de austenita ou qualquer fase diferente da martensita nessa condição de tratamento.

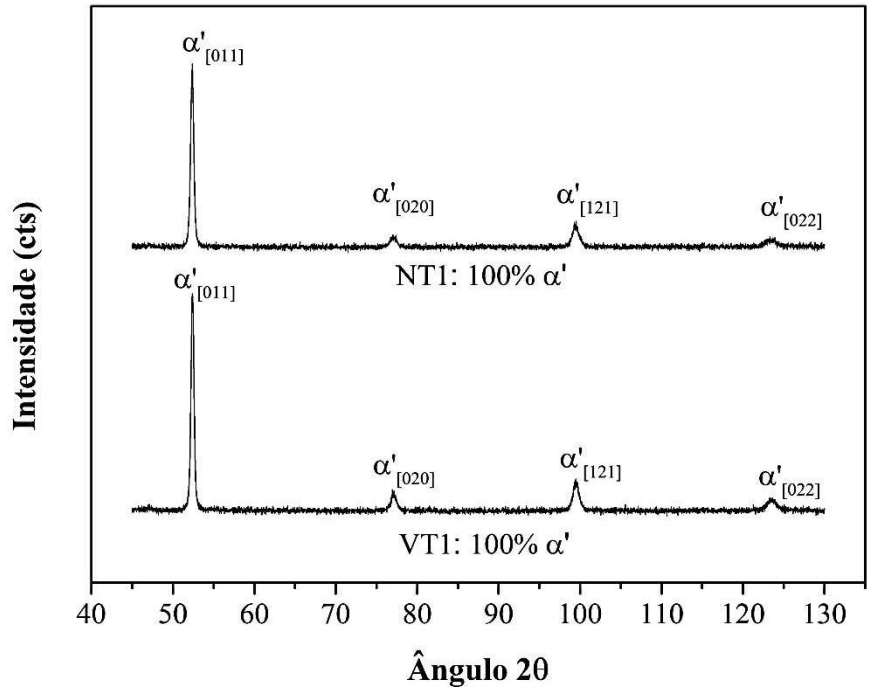


Figura 92 – Difratogramas referentes às amostras na condição temperada.

Conforme pode ser observado a partir da Figura 93 até a Figura 98, nenhum dos difratogramas referentes aos tratamentos de revenido simples realizados entre 300ºC e 625ºC não apresentou picos de austenita expressivos, sendo esta fase presente apenas em quantidades pequenas nas condições VT1R55 e NT1R625 com valores de 0,7% e 0,8%, respectivamente, podendo ser considerados como desprezíveis por serem da mesma ordem de grandeza da margem de erro da medição.

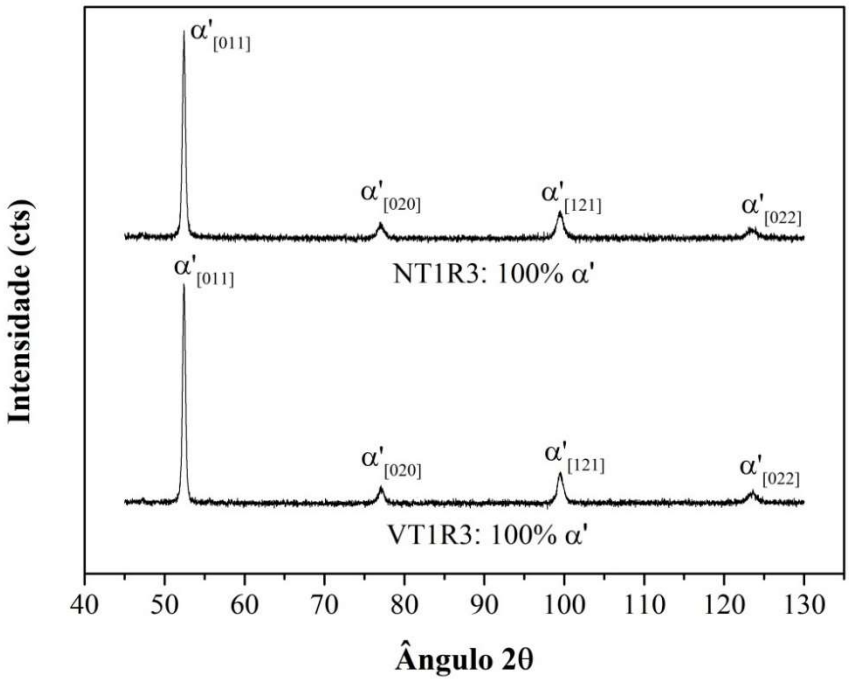


Figura 93 – Difratogramas referentes às amostras na condição temperada e revenida a 300ºC.

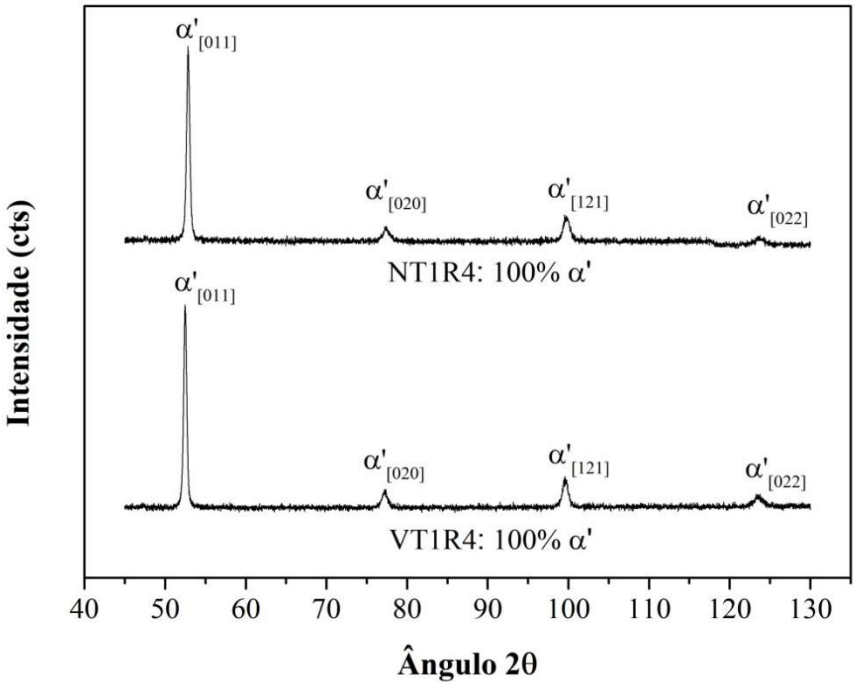


Figura 94 – Difratogramas referentes às amostras na condição temperada e revenida a 400ºC.

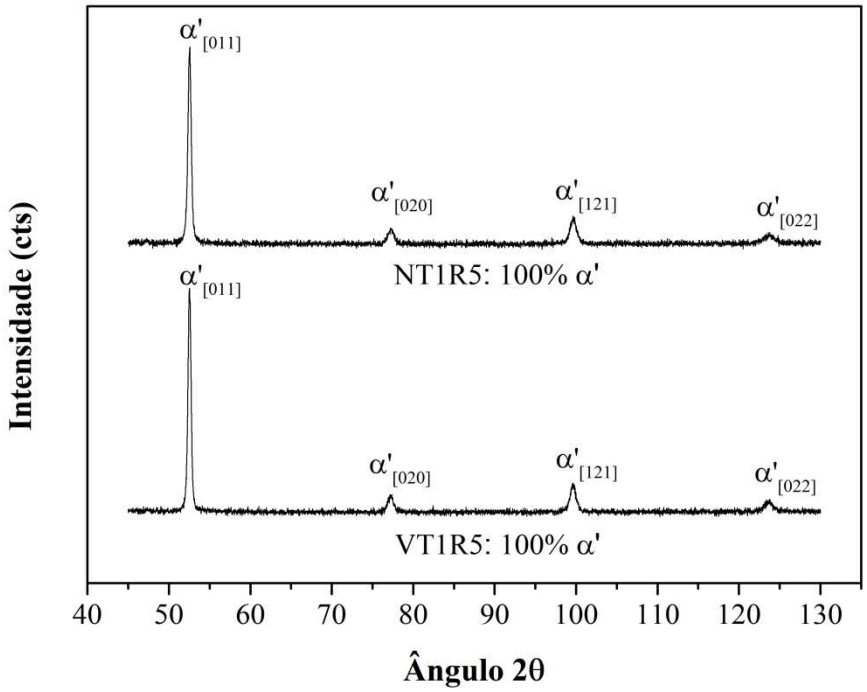


Figura 95 – Difratogramas referentes às amostras na condição temperada e revenida a 500ºC.

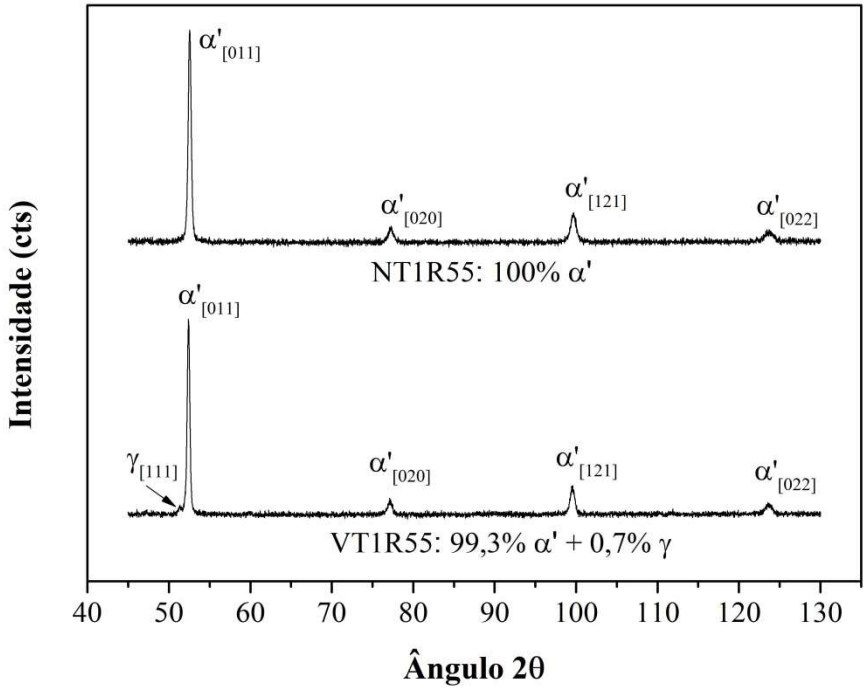


Figura 96 – Difratogramas referentes às amostras na condição temperada e revenida a 550ºC.

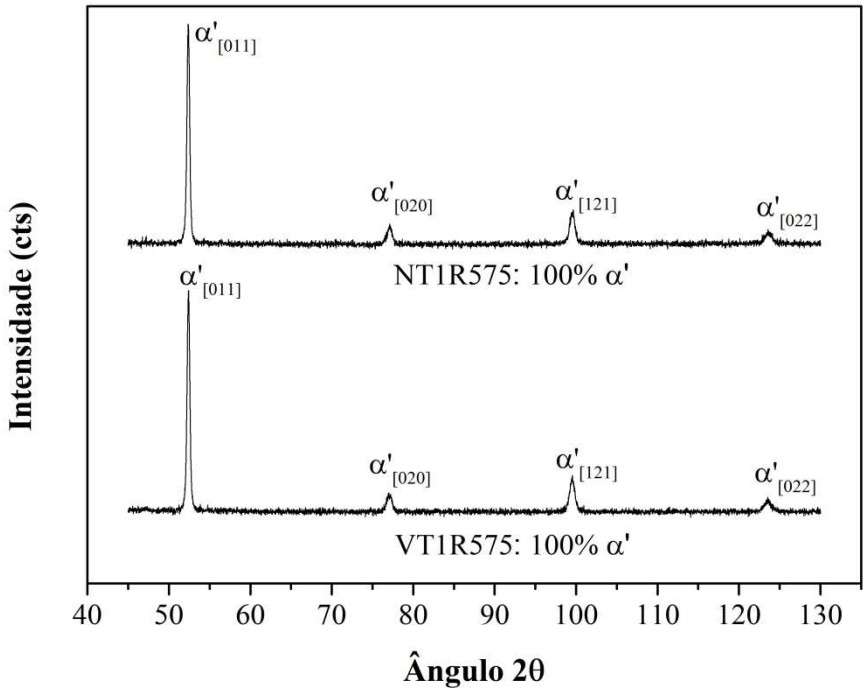


Figura 97 – Difratogramas referentes às amostras na condição temperada e revenida a 575ºC.

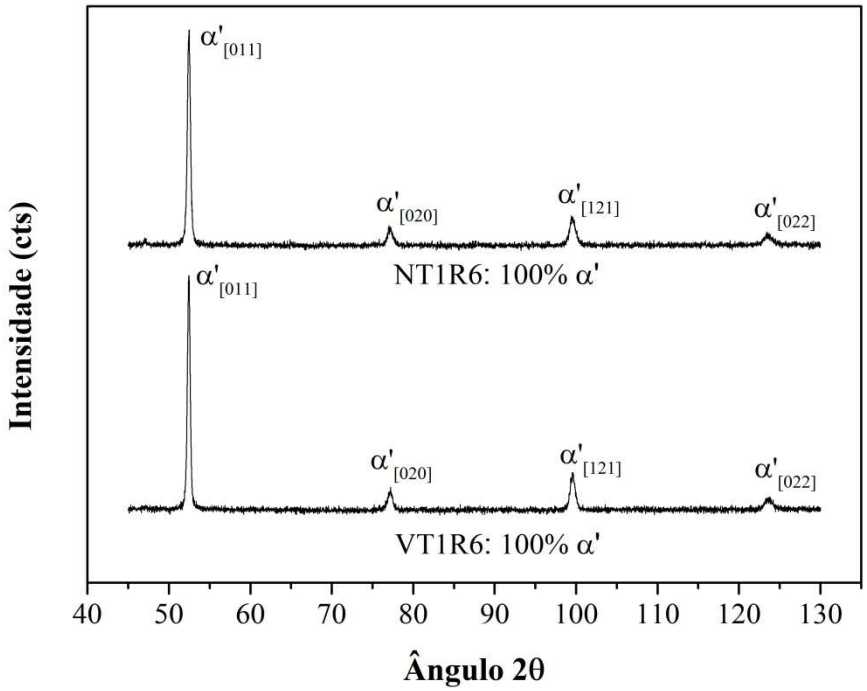


Figura 98 – Difratogramas referentes às amostras na condição temperada e revenida a 600ºC.

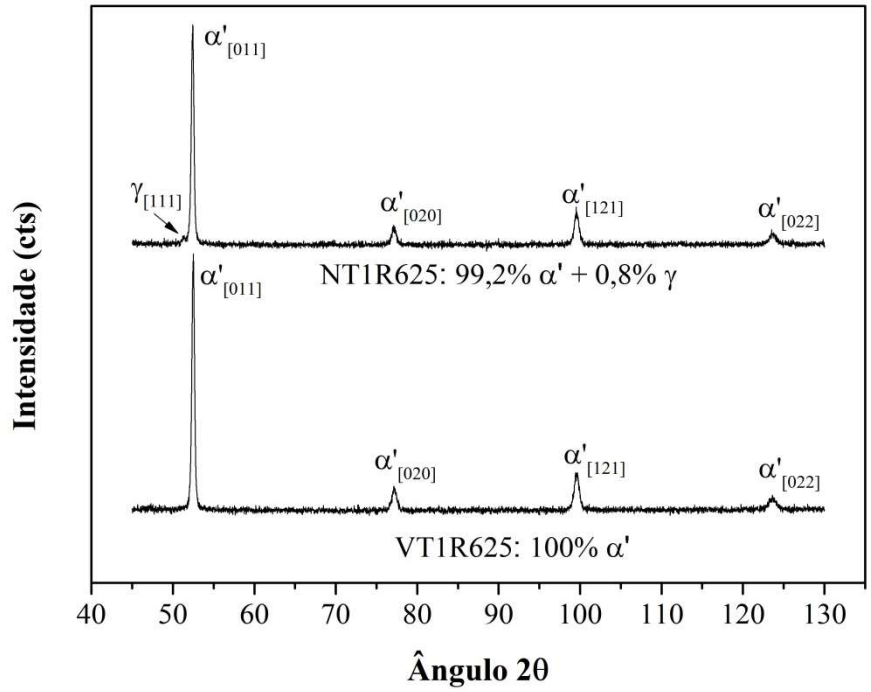


Figura 99 – Difratogramas referentes às amostras na condição temperada e revenida a 625ºC.

Conforme mencionado anteriormente, os revenidos realizados aproximadamente acima de 600ºC se encontram acima da temperatura A_1 da liga "N", levando à reversão de austenita conforme evidenciado nas imagens obtidas por MEV. Porém, o tempo de permanência de 1h em temperatura de até 600ºC pode não ter sido suficiente para garantir a difusão de elementos austenitizantes, justificando a presença de percentuais muito abaixo dos previstos pelo equilíbrio termodinâmico, baseando-se tanto na composição levantada na análise química quanto na fornecida pelo fabricante. Isto pressupõe ainda que o alto teor de nitrogênio existente na liga "N" participará principalmente da formação de M_2N ao invés de supersaturar a austenita, conforme indicado na Figura 52, na Tabela 17 e na Tabela 18. Esse precipitado é apontado como um dos principais responsáveis pelo aumento de dureza, podendo ainda impactar na resistência à corrosão dos AISM (DA SILVA et al., 2011), de forma que as medições de dureza na seção 4.4.1 corroboram sua presença na liga "N". Portanto, a ausência de austenita nessas condições de revenido acima da temperatura A_1 pode ser atribuída concomitantemente aos efeitos de instabilidade da fase austenítica após o resfriamento e à formação de precipitados ricos em nitrogênio que propiciam um aumento localizado

da A_1.

Entretanto, com aumento da temperatura para um mesmo tempo de patamar, a difusão torna-se gradativamente mais intensa, e o enriquecimento da fase γ a partir de 650ºC torna-se suficiente para estabilizar os 3,6% indicados na Figura 100 para a liga "N". Por outro lado, como os teores de C e N da liga "V" são comparativamente menores, o tempo necessário para a estabilização de um mesmo percentual de γ torna-se ainda maior, uma vez que esta dependerá ainda mais da difusão substitucional do Ni e do Mn, mesmo o superaquecimento acima de A_1 sendo menor nesse caso.

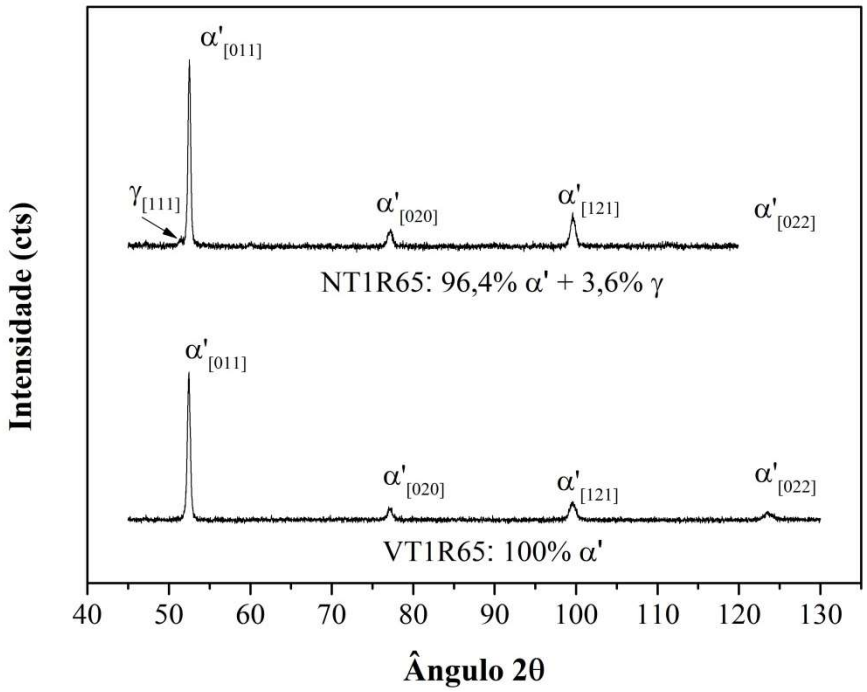


Figura 100 – Difratogramas referentes às amostras na condição temperada e revenida a 650ºC.

Ressalta-se que a amostra NT1R65 apresentou uma fração de austenita retida comparativamente menor do que a NCR, a qual foi revenida a 620ºC, apesar da simulação termodinâmica indicar uma maior fração em equilíbrio desta fase à 650ºC. Esse resultado corrobora o que foi exposto na seção 2.3.9, onde o aumento da temperatura acima da A_1 por um curto período é insuficiente para a formação da austenita em grandes proporções. Por outro lado, a fração de γ retida presente nas

amostras NT1R67-6(2) e VT1R67-6(2), apresentadas na Figura 101, estão muito próximas das condições NCR e VCR, apesar do tempo total de tratamento ter sido consideravelmente menor. Esse resultado é muito interessante pois ao realizar o primeiro ciclo de revenido a uma temperatura mais elevada por um período mais curto de tempo pode ser uma alternativa eficiente e mais produtiva, reduzindo em algumas horas o tempo total de processamento das ligas. Nesses casos, ainda deve ser considerado que o aumento da temperatura promove um aumento do coeficiente de difusão, principalmente tratando-se de elementos intersticiais como o N e o C. Assim, esses elementos gamagêneos podem promover um enriquecimento local que propicie um decréscimo da temperatura A_1 dessas regiões, obtendo-se desse modo ripas revertidas de austenita nas referidas regiões. Pelo exposto, as ripas assim formadas resultam muito mais metaestáveis por conterem na sua concepção um menor teor de Ni e de outros elementos austenitizantes, tais como o Mn. Assim, quando efetuado o resfriamento nessas condições, promove-se a formação de martensita advinda desse processo, distinguindo-se daquela decorrente do processo de solubilização inicial. Esta martensita é comumente chamada de “fresca”. Já, a adoção de uma menor temperatura no segundo ciclo pode ser atribuída à que, nesse caso, a energia produto da ação térmica seja apenas destinada para revenir a martensita fresca assim gerada como também provocar a reversão de austenita estável, ou seja, aquela que ficará retida após o resfriamento.

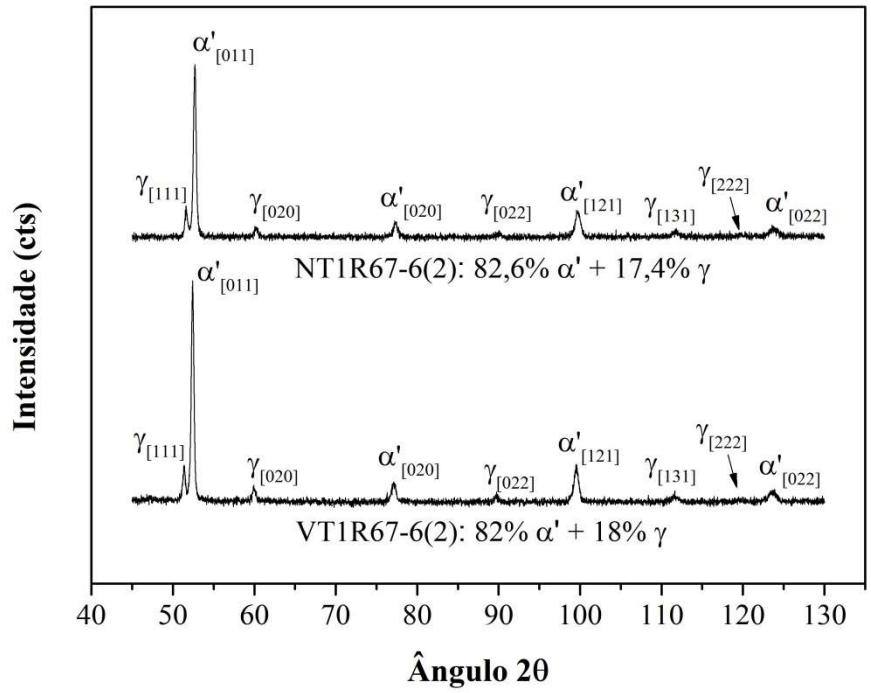


Figura 101 – Difratogramas referentes às amostras na condição temperada e duplo-revenida a 670ºC por 1h e 600ºC por 2h.

Os percentuais de austenita obtidos nos tratamentos de duplo revenido, de 17,4% para a NT1R67-6(2) e de 18% para a VT1R67-6(2) são consideravelmente inferiores à fração de equilíbrio metaestável esperada à 670ºC, assim como reportado por Escobar et. al. (2018a) em uma liga de AISM com adição de Ti. No entanto, os valores assim obtidos encontram-se próximos ao da temperatura de equilíbrio de 600ºC. Ainda, com o aumento do tempo de permanência no segundo patamar à 600ºC, de 2 para 8h, Escobar et. al. (2018a) e Zou et. al. (2010) salientam que seria plausível uma tendência de ser obtida uma fração de austenita retida mais próxima da fração de equilíbrio à 670ºC. Porém, nesse trabalho, observa-se através da Figura 102, que o aumento no tempo do segundo ciclo de 2 para 8h levou a uma redução no percentual de γ retida presente em ambas as ligas, sendo esta queda mais pronunciada no caso da liga "V". Esta redução da fração de austenita com aumento do tempo de patamar também foi relatada por Zhang et. al. (2015), sendo associada a uma queda na estabilidade da austenita devido à esferoidização de sua morfologia, que por sua vez causa uma redução na energia de interface, que atua como barreira à transformação martensítica. Os autores também citam que a redução na resistência mecânica da matriz martensítica pode reduzir a

barreira energética associada às restrições mecânicas entre as fases, facilitando a transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$ durante o resfriamento. Por fim, a homogeneização dos elementos austenitizantes com o aumento do tempo de patamar também pode atuar de forma a reduzir a estabilidade da austenita retida (ZOU et al., 2010), embora tenha sido relatado que após atingir a composição de equilíbrio, a única alteração composicional da austenita reversa em função do tempo será advinda da precipitação e engrossamento de carbonitretos (ZHANG et al., 2015). Logo, todos esses fatores irão atuar concomitantemente para a redução da estabilidade da austenita com o aumento do tempo de patamar nas ligas estudadas, sendo importante mencionar que neste trabalho, a liga "N" apresentou maior resistência mecânica e menor temperatura A_1. Dessa forma, justifica-se a menor estabilidade da austenita retida da liga "V" com o aumento do tempo de patamar praticado no segundo ciclo de revenido.

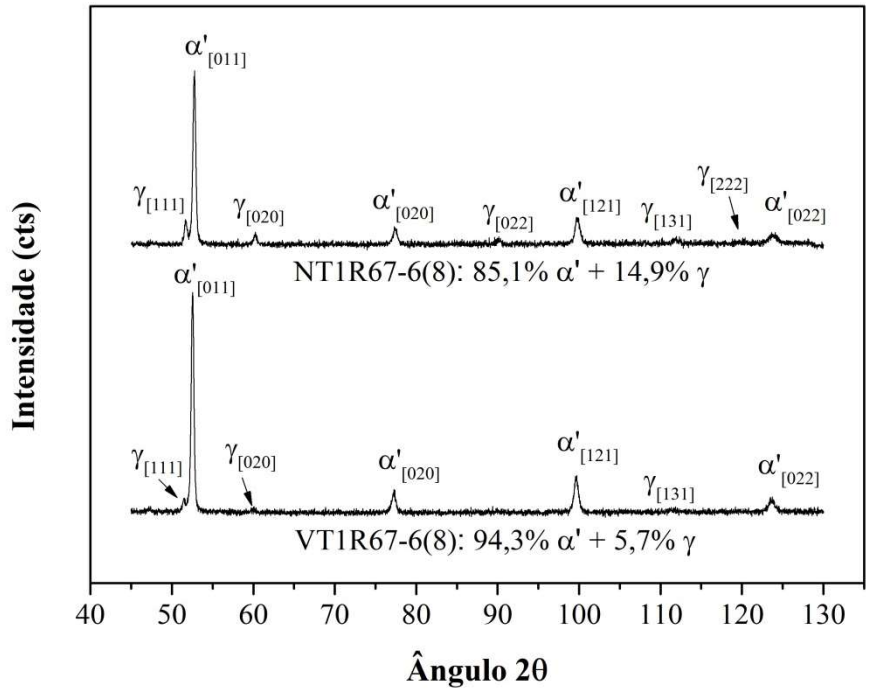


Figura 102 – Difratogramas referentes às amostras na condição temperada e duplo-revenida a 670ºC por 1h e 600ºC por 8h.

Por outro lado, é interessante mencionar que as amostras NCR e VCR apresentaram uma fração de austenita retida consideravelmente elevada mesmo com um tempo de patamar muito superior ao das amostras estudadas neste trabalho. Como as

temperaturas de revenido empregadas pelo fabricante são mais baixas, e o tempo é consideravelmente mais longo, é razoável sugerir que houve o estabelecimento de um gradiente composicional suficiente para contrabalancear a redução da estabilidade advinda da esferoidização da austenita e da redução da resistência mecânica da martensita. Ao comparar as amostras como recebidas com os duplos revenidos empregados neste trabalho, nota-se uma maior temperatura do primeiro ciclo e uma redução drástica do tempo de patamar, resultando em menor segregação, principalmente no caso da liga "V" que possui menor teor de elementos intersticiais. Com isso, é possível concluir que a adição de nitrogênio, por se tratar de um elemento intersticial estabilizador da austenita, e por ter efeito endurecedor na matriz martensítica, levou à obtenção de uma microestrutura com maior fração de austenita retida através de tratamentos de revenido em temperaturas mais elevadas com menor tempo de patamar. Finalmente, a Tabela 21 compila os valores obtidos através da quantificação utilizando o método de Rietveld nos difratogramas apresentados nessa seção.

Tabela 21 – Percentual de austenita retida em função do tratamento para as amostras estudadas.

UNS S41425	**Fração de Austenita Retida, $\%\gamma_r$**	**UNS S41427**	**Fração de Austenita Retida, $\%\gamma_r$**
NT1	0,0	VT1	0,0
NT1R3	0,0	VT1R3	0,0
NT1R4	0,0	VT1R4	0,0
NT1R5	0,0	VT1R5	0,0
NT1R55	0,0	VT1R55	0,7
NT1R575	0,0	VT1R575	0,0
NT1R6	0,0	VT1R6	0,0
NT1R625	0,8	VT1R625	0,0
NT1R65	3,6	VT1R65	0,0
NT1R67-6(2)	17,4	VT1R67-6(2)	18,0
NT1R67-6(8)	14,9	VT1R67-6(8)	5,7
NCR	19,8	VCR	17,5

Por fim, as curvas de microdeformação e de densidade de discordâncias em função do tratamento térmico aplicado podem ser avaliadas nas Figura 103 e Figura 104 respectivamente.

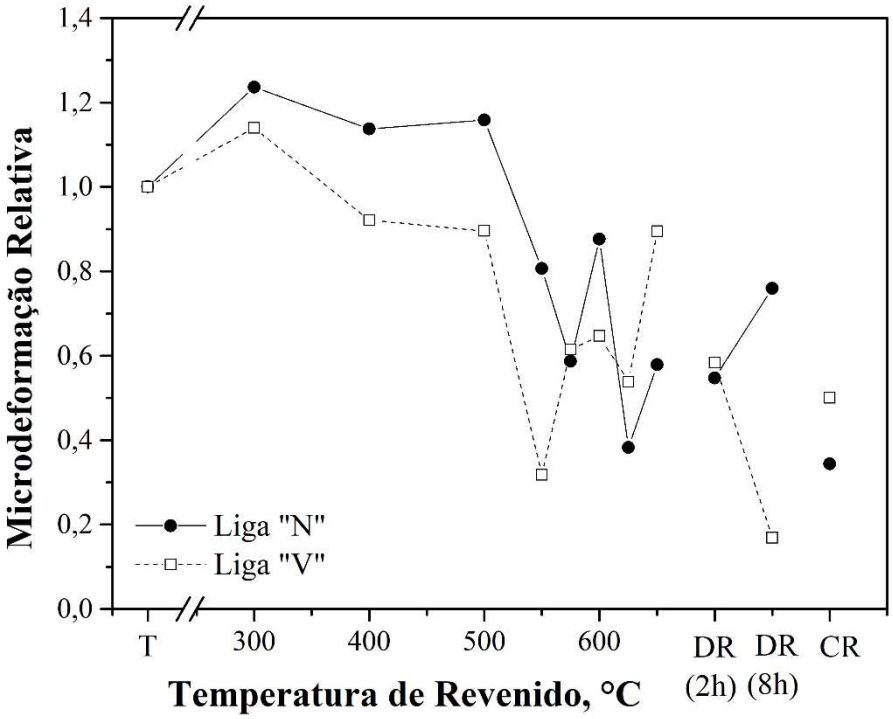


Figura 103 – Microdeformação em função do tratamento térmico aplicado

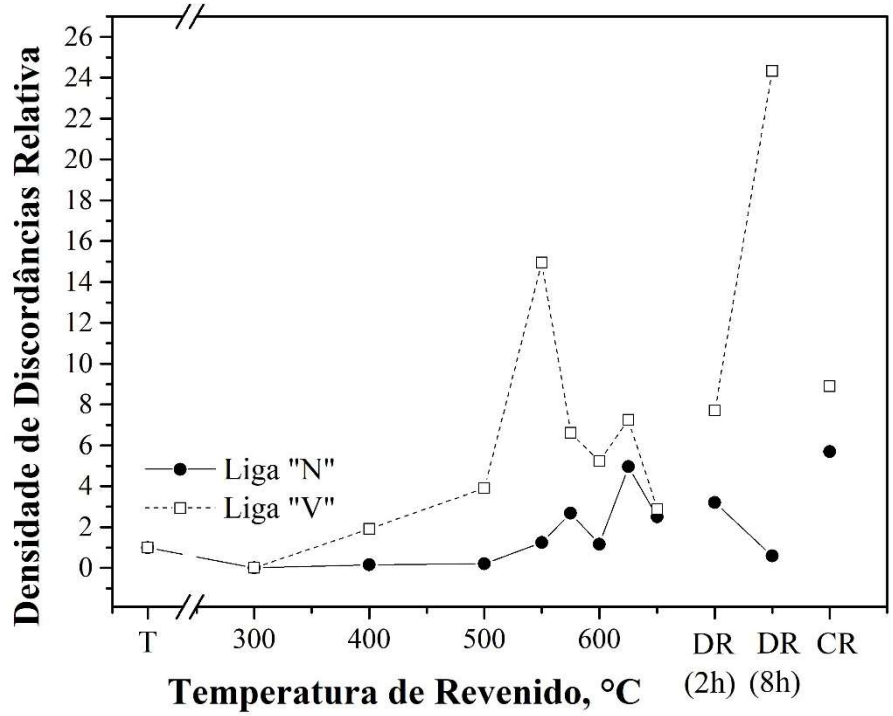


Figura 104 – Densidade de discordâncias relativa em função do tratamento térmico aplicado.

Através da análise destas duas figuras, percebe-se que inicialmente o revenido à 300°C resulta em uma redução na densidade de discordâncias, com um consequente aumento na microdeformação, produto dos mecanismos de recuperação. Porém, com o aumento da temperatura de revenido, ocorre um aumento na densidade de discordâncias em relação à condição solubilizada, o qual pode estar associado ao aumento da tensão localizada nas regiões com martensita "fresca", as quais podem ainda atuar como sítios para nucleação de carbonitretos finos e incoerentes (SAHA et al., 2020). Ao aproximar da temperatura de 600°C a precipitação passa a ocorrer com maior incoerência em relação à matriz, reduzindo os valores de microdeformação associados a este fenômeno. Por outro lado, com o aumento da temperatura de revenido acima de A_1, ocorre a reversão de austenita, intensificando ainda mais os efeitos de aniquilação de discordâncias e de recristalização.

4.4 – Propriedades Mecânicas

4.4.1 – Ensaios de Dureza

Os resultados dos ensaios de dureza Rockwell C (HR_C) para as amostras de ambas as ligas, nas diversas condições de tratamento, estão apresentados na Figura 105. Nessa figura ainda foi adicionado o limite superior da NACE MR 0175 (2015), assim como a fração de austenita retida presente, obtida através de DRX. Assim sendo, nota-se primeiramente que a dureza da liga contendo nitrogênio permanece superior à da liga com vanádio, em todas as condições estudadas. Esta diferença nos valores de dureza pode ser atribuída à que a liga "N" apresenta uma maior fração volumétrica de carbono, aumentando diretamente a resistência mecânica da martensita, e de nitrogênio, responsável por endurecer a liga por solução sólida. Entretanto, outros mecanismos de endurecimento podem atuar concomitantemente, sendo esses dependentes da temperatura e do tempo de tratamento térmico, embora observe-se, através da Figura 105 que a presença de austenita retida não garante a redução de dureza para valores abaixo do limite estipulado pela NACE.

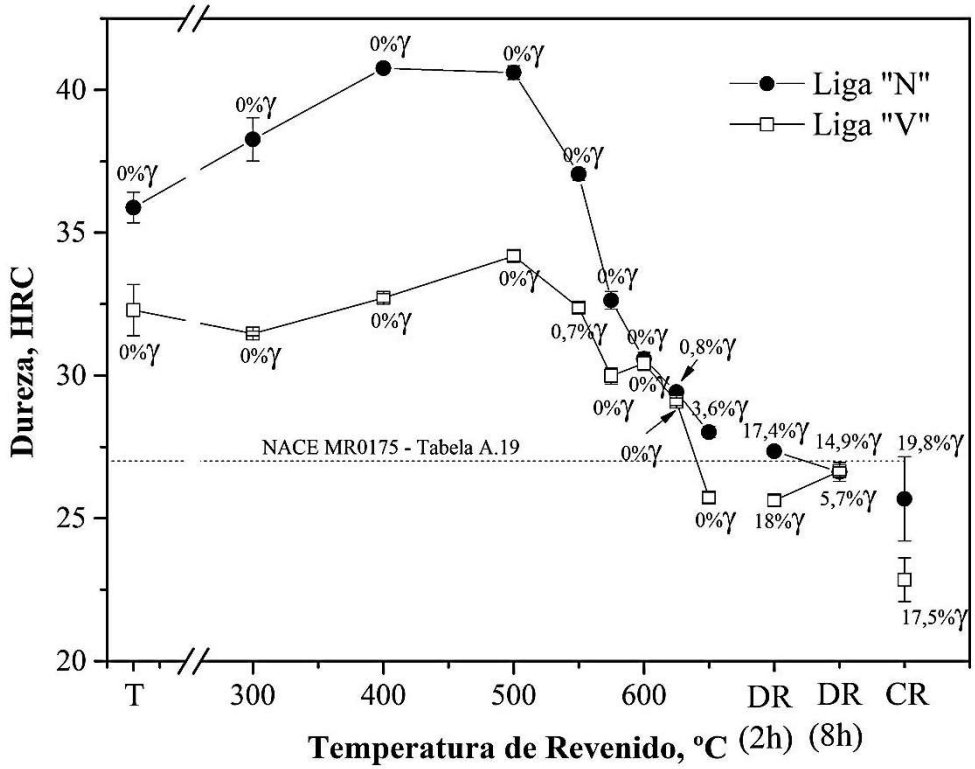


Figura 105 – Valores de dureza HR_C em função dos tratamentos térmicos praticados para as ligas “N” e “V”.

Atentando para o comportamento das curvas, nota-se que a diferença entre a dureza medida nas ligas “N” e “V” é mais pronunciada após tratamento de revenido na faixa entre 300 e 500ºC. Isto ocorre em parte devido à grande diminuição do tamanho médio de pacotes (TMP) da liga “N” em função da temperatura de revenido, que ocorre mais intensamente nessa faixa e à precipitação de fases intermetálicas na matriz, tal como abordado na seção 4.2. Analisando a mesma figura, ao efetuar uma análise comparativa entre ambas as designações com frações de austenita bem distintas, observa-se que as medições de dureza praticadas nas ligas estudadas são similares. Esse fato, pode evidenciar uma certa insensibilidade desta propriedade à formação de austenita. Finalmente, a queda desta propriedade em altas temperaturas de revenido pode ser atribuída exclusivamente à precipitação grosseira e incoerente desses precipitados em relação à matriz.

Adicionalmente, a precipitação de carbonitretos M_2X, abordada na seção 4.2, resulta em um maior efeito de endurecimento. Este resultado justifica o tratamento prolongado praticado pelo fabricante de forma a obter dureza abaixo do limite da

NACE.

Conforme mencionado anteriormente, a dureza da martensita está diretamente ligada ao percentual de carbono em supersaturação, assim como na multiplicação de defeitos na rede cristalina. Conforme a temperatura de revenido aumenta, o carbono consegue difundir mais facilmente na martensita, podendo precipitar na forma de outros compostos como, por exemplo, carbonetos e carbonitretos. Esta redução do teor de carbono em supersaturação na martensita, aliado aos efeitos de recuperação, reduzem a dureza e a resistência mecânica da matriz martensítica. Porém, no caso das ligas "N" e "V", assim como em outros AISM (DA SILVA et al., 2011; DE OLIVEIRA et al., 2017; ZOU et al., 2010), os carbonitretos e precipitados que resultam do tratamento de revenido se apresentam de forma inicialmente fina e coerente com a matriz, contrabalanceando e até mesmo suplantando os efeitos amolecedores supracitados. De fato, ao aumentar a temperatura de revenido dentro da faixa de 300ºC até 500ºC, nota-se um gradual endurecimento das ligas até atingir um máximo valor aos 500ºC, em virtude de um possível endurecimento secundário. Na seção 4.2 foram especificados os tipos de precipitado e a fração volumétrica em equilíbrio esperada em cada liga, e as curvas de dureza exibidas na Figura 105 corroboram que a maior fração de carbonitretos do tipo M_2X é um dos principais fatores para um maior endurecimento da liga "N" quando revenido dentro dessa faixa de temperaturas. Ao atingir valores de temperatura de 550ºC em diante, prevalece o aumento do tamanho dos precipitados e sua incoerência com a matriz que atuam em detrimento do efeito endurecedor. É importante mencionar que, com uma precipitação mais intensa, reduz-se o teor de C e N na matriz, diminuindo a tetragonalidade da martensita e o efeito de ancoragem das discordâncias (SILVA, 2009). Esses efeitos são ainda mais intensos na liga "N" devido ao maior teor de elementos intersticiais, justificando a maior variação percebida na dureza em função do tratamento térmico aplicado quando comparado com a liga "V".

Ressalta-se ainda que a fração de austenita retida nas amostras submetidas aos tratamentos de revenido simples até 625ºC por 1h não é significativa, conforme abordado na seção 4.3.3. Contudo, apesar da liga "N" apresentar um percentual de 3,6% de austenita retida após o revenido à 650ºC, não é possível destacar nenhum sinal de amolecimento relacionado especificamente à presença de γ retida. De fato, a dureza da amostra NT1R65 manteve-se acima da VT1R65, apesar desta última não apresentar

traço algum de austenita retida.

Dentre as condições de revenido estudadas neste trabalho, o revenimento da amostra VT1R65 foi a única condição cujo valor de dureza apresentou-se abaixo do limite especificado pela NACE MR0175 (2015), ressaltando-se a ausência de austenita retida desta condição. Outro fato interessante resulta de analisar comparativamente esta condição com aquela homologa da liga "N", onde foram evidenciadas regiões contendo ripas mais finas nessa última condição. Esse resultado corrobora o exposto por Zhang et. al. (2015), que mencionam que as ripas revertidas tornam-se mais metaestáveis ao adquirirem maiores dimensões.

Os resultados obtidos para dureza Vickers HV_{10} e para microdureza $HV_{0.5}$ estão apresentados na Figura 106 e Figura 107, onde é possível verificar o mesmo comportamento comentado no caso da dureza HR_C. Entretanto, ressalta-se que o endurecimento secundário da liga "V" ficou mais evidente através das medições na escala HV_{10}, apesar do maior desvio padrão quando comparado com HR_C, atribuído principalmente à possíveis diferenças nas áreas das endentações produzidas por ambas as metodologias, assim como erros atribuídos ao operador decorrentes do emprego desse método. De forma geral, as amostras que apresentaram maiores heterogeneidades na microestrutura também resultaram em maiores desvios quanto à medição de dureza. Finalmente, ao comparar os valores de dureza HV_{10} com os de microdureza, percebe-se um pequeno aumento na média dos valores medidos, devido à menor área de atuação do penetrador, mas o desvio padrão das medições permanecem semelhantes.

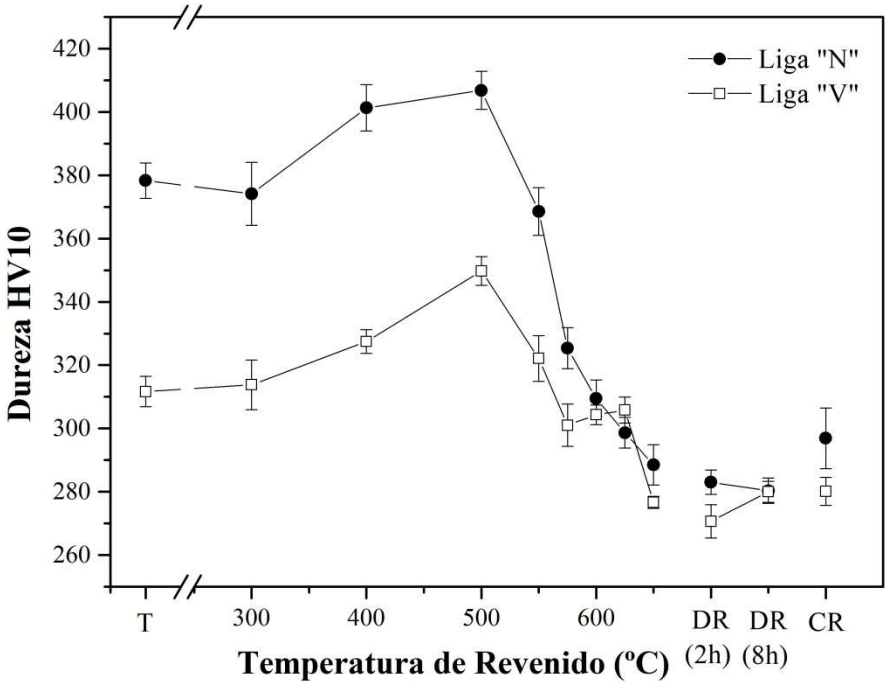


Figura 106 – Valores de dureza HV10 em função dos tratamentos térmicos praticados para as ligas “N” e “V”.

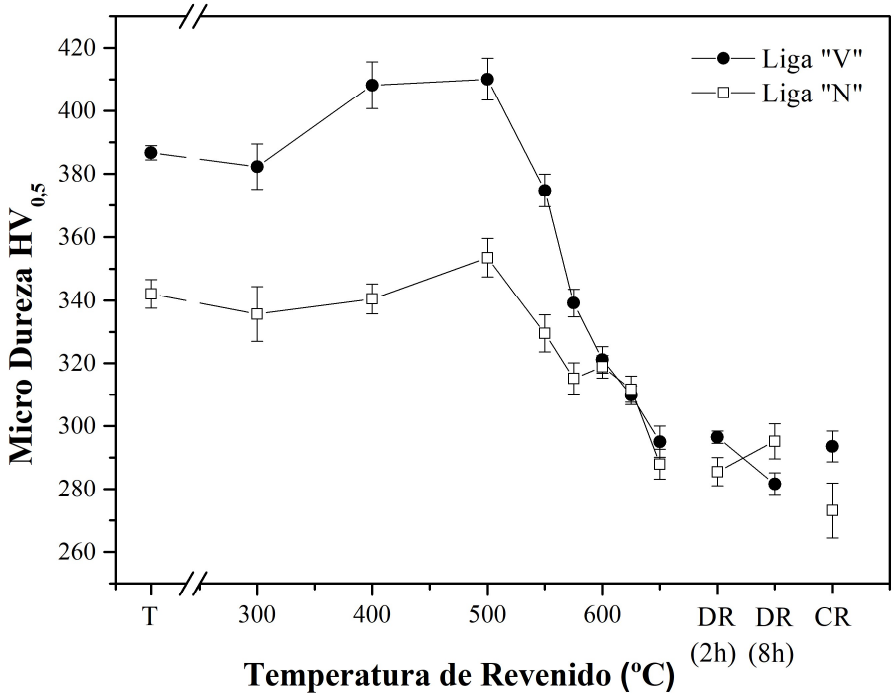


Figura 107 – Valores de microdureza $HV_{0,5}$ em função dos tratamentos térmicos praticados para as ligas “N” e “V”.

A Figura 108 apresenta os resultados da medição de dureza realizada em ambas as ligas través de impedância ultrassônica de contato (*UCI*) empregando um durômetro portátil capaz de efetuar medições diretamente nas escalas Rockwell C e HV_{10}. Percebe-se que o desvio padrão das medições está, de forma geral, comparativamente maior em relação ao método padrão analisado anteriormente, principalmente no caso da liga "V". Além do maior desvio padrão, percebe-se ainda um deslocamento do valor médio de dureza, tendendo a indicar valores médios menores do que os obtidos através do método padrão, o qual também foi mais acentuado no caso da liga "V". Assim sendo, é possível afirmar que apesar de a medição de dureza através de *UCI* ser comparativamente mais sensível aos parâmetros operacionais, é possível perceber as principais características abordadas para as curvas de dureza. Entretanto, esse maior desvio dificulta a utilização desse método com a finalidade de verificar o atendimento aos requisitos normativos. Finalmente, sugere-se a aplicação desse método em amostras de maiores dimensões, pois o efeito de massa exerce uma certa influência nas medidas assim obtidas.

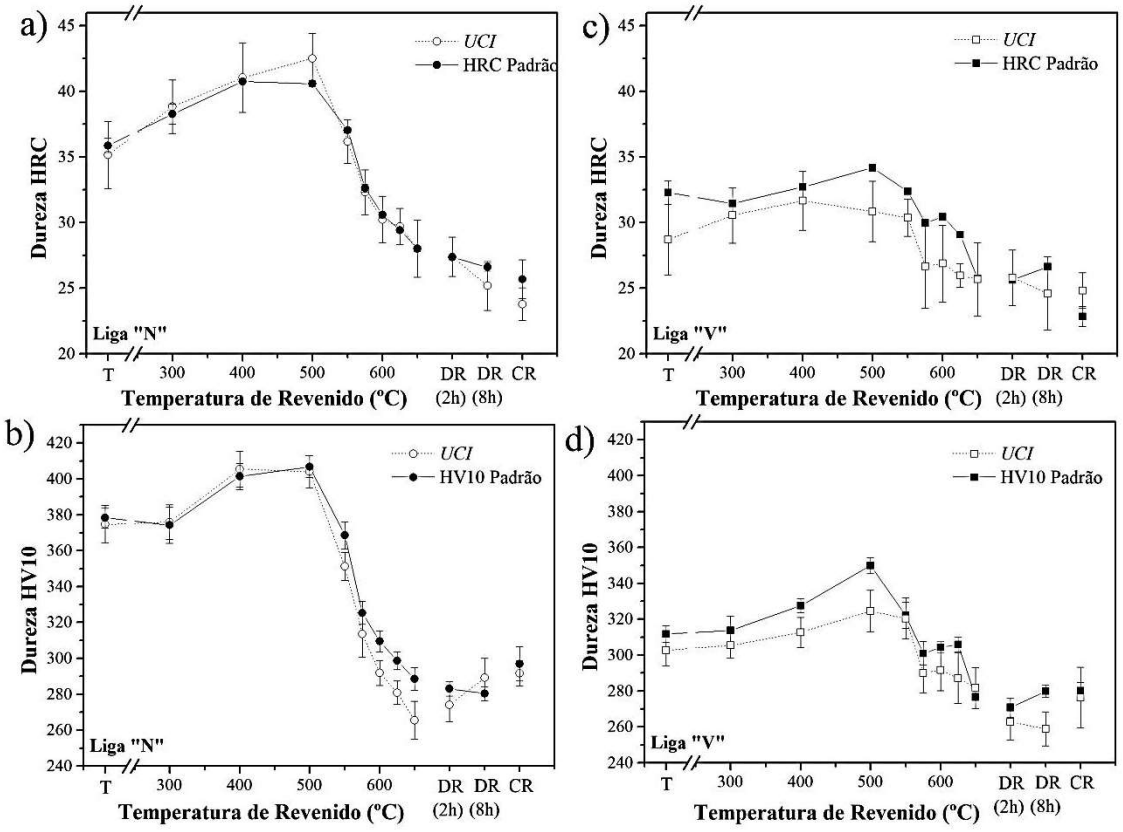


Figura 108 – Comparativo entre resultados dos ensaios de dureza *UCI* e padrão realizados usando método a) HRC na liga "N" b) HV10 na liga "N", c) HRC na liga "V" e d) HV10 na liga "V".

4.4.2 – Ensaios de Tração com Baixa Taxa de Deformação (BTD)

As curvas médias de tensão-deformação de engenharia levantadas através dos ensaios de BTD em cada uma das condições de tratamento estipuladas neste trabalho podem ser analisadas de forma comparativa na Figura 109 para os corpos de prova da liga "N" e, na Figura 110 para o caso da liga "V". Percebe-se que as curvas levantadas a partir dos corpos de prova ensaiados da designação UNS S41425 apresentaram, de forma geral, maiores variações no comportamento do diagrama tensão-deformação em função do tratamento térmico aplicado, quando comparado com a UNS S41427. Além disso, verifica-se que as amostras da liga "N" apresentaram maior tensão limite de resistência sem diferenças aparentes no alongamento total até o rompimento do corpo de prova.

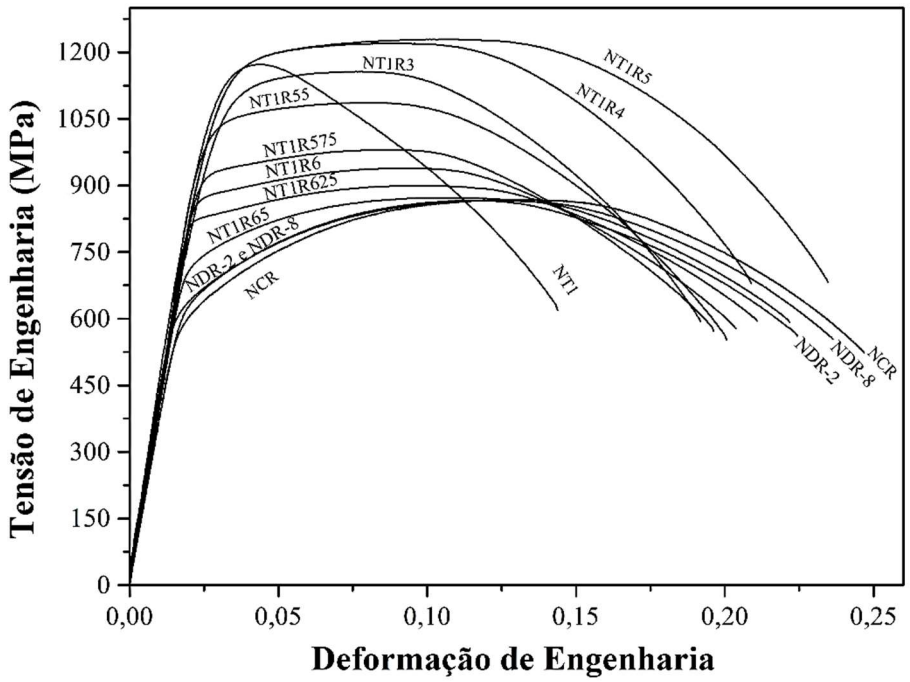


Figura 109 – Curvas médias de Tensão-Deformação de Engenharia para a liga "N".

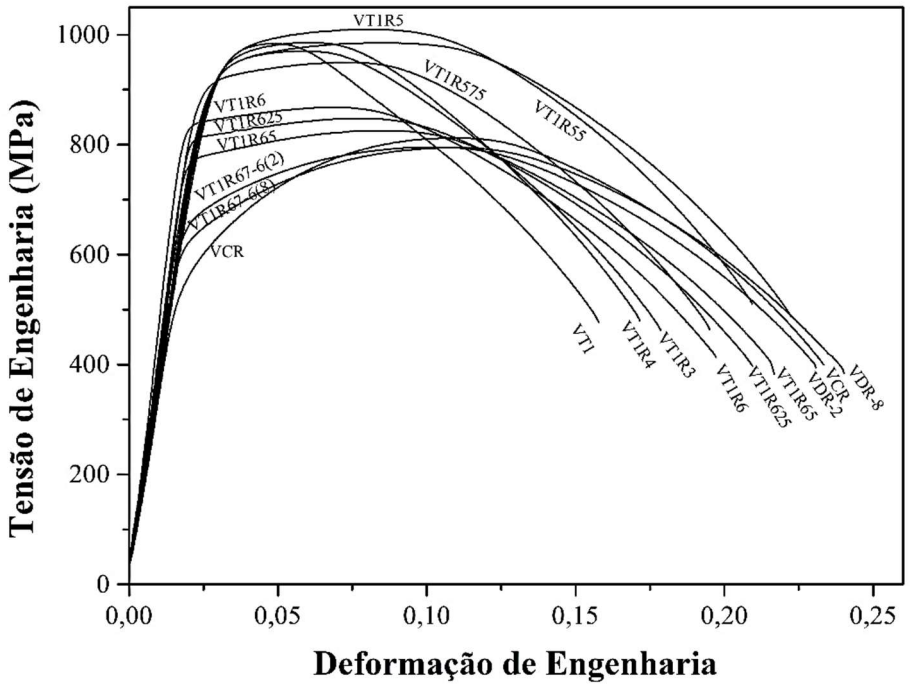


Figura 110 – Curvas médias de Tensão-Deformação de Engenharia para a liga “V”.

Nesse sentido, foi realizada uma análise mais detalhada das grandezas obtidas através das curvas tensão deformação apresentadas. Primeiramente, o valor determinado para a tensão Limite de Resistência (LR) e para o Limite de Escoamento (LE) podem ser verificados de forma comparativa na Figura 111 e na Figura 112, respectivamente.

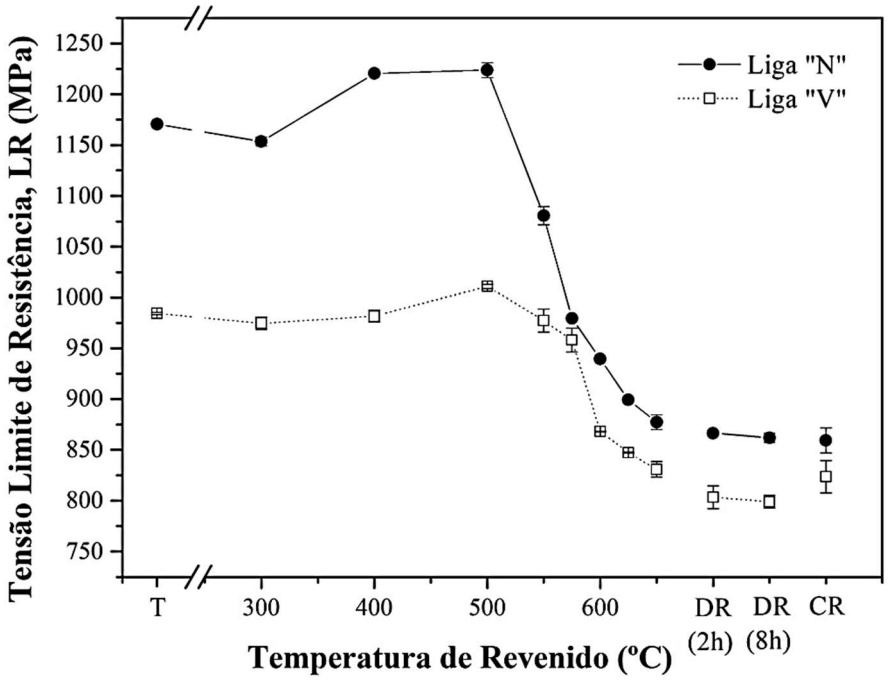


Figura 111 – Comparação da tensão limite de resistência de ambas as ligas em função do tratamento térmico aplicado.

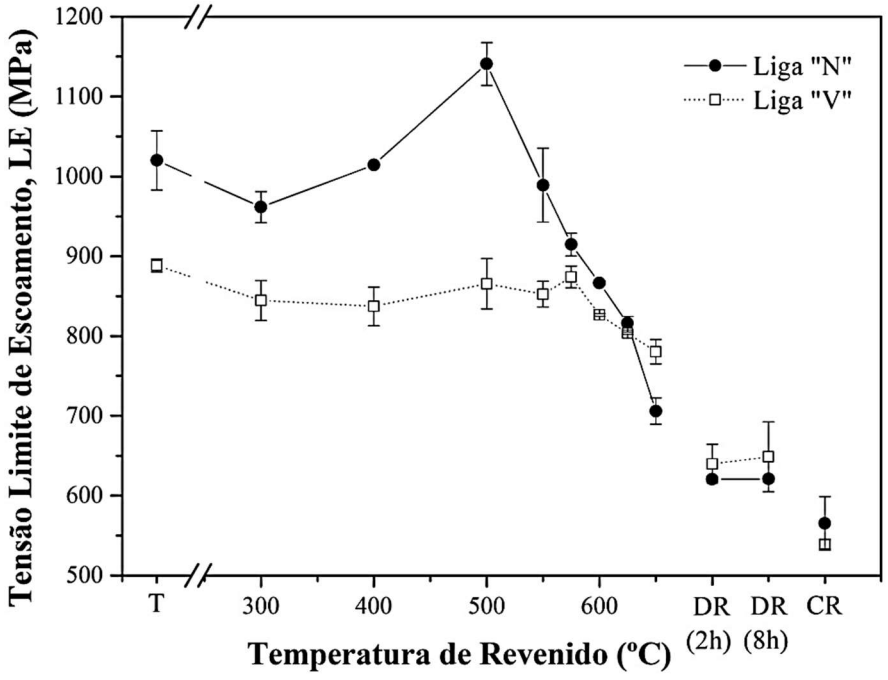


Figura 112 – Comparação da tensão limite de escoamento de ambas as ligas em função do tratamento térmico aplicado.

Nessas figuras, nota-se primeiramente que os valores para o LR da liga “N” se

mantêm acima dos da liga “V” em todas as condições de tratamento térmico avaliadas, apesar desta diferença tender a diminuir com o aumento da temperatura de revenido, principalmente acima de 500ºC, de forma semelhante ao observado anteriormente para as análises de dureza na seção 4.4.1. Novamente, é importante ressaltar a influência dos carbonitretos do tipo M_2X ricos em nitrogênio, os quais são um dos principais responsáveis pelo aumento na dureza e, de acordo com os resultados exibidos nessa seção, na resistência mecânica da liga “N”. Além disso, a liga “N” apresenta uma queda brusca no LR ao realizar revenido acima de 500ºC, enquanto a liga “V” somente irá apresentar uma queda apreciável desta grandeza ao atingir 575ºC. Essa diferença de comportamento entre as ligas está vinculada diretamente à maior presença de carbonitretos na liga “N”, principalmente os do tipo M_2X, conforme mencionado na seção 4.2. De forma semelhante, observa-se que a tensão LE da liga “N” exibe uma grande variação quando comparada com a da liga “V” e, nesse caso, os valores obtidos para o LE da liga “V” apresentam uma queda ainda mais suave, ultrapassando os da liga “N” ao empregar tratamento de revenido à 650ºC.

Esses resultados indicam que o menor teor de precipitados finos na liga “V” resulta em uma microestrutura com menor resistência mecânica, quando comparada com a liga “N”, porém com um menor decréscimo desta propriedade quando efetuado revenido em uma maior temperatura. Isso se deve em parte ao menor teor de elementos intersticiais e à presença de teores mais elevados de vanádio, cujo efeito impacta na redução da cinética das reações difusionais, assim como o crescimento de pacotes e a reversão de austenita.

Finalmente, as Figura 113 e Figura 114 exibem os ajustes lineares para o LR e LE em função da dureza HR_C, determinados para as ligas “N” e “V”, respectivamente. Percebe-se que existe uma melhor correlação entre a dureza e o LR do que entre a dureza e o limite de escoamento, conforme pode ser verificado através dos valores de R^2 exibidos na Tabela 22. Da mesma forma, é possível concluir que a correlação obtida para a liga “N” é maior do que a da liga “V”. Esta diferença reside grande parte nos diferentes mecanismos de endurecimento mencionados anteriormente.

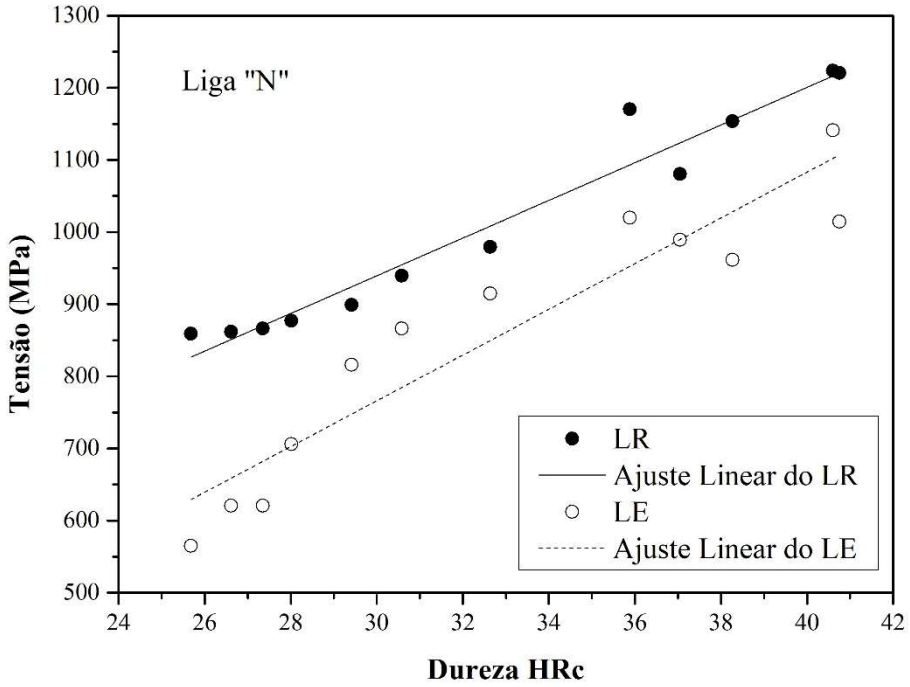


Figura 113 – Ajuste Linear dos valores de Tensão Limite de Escoamento (LE) e Limite de Resistência em função da Dureza HR_C para a liga “N”.

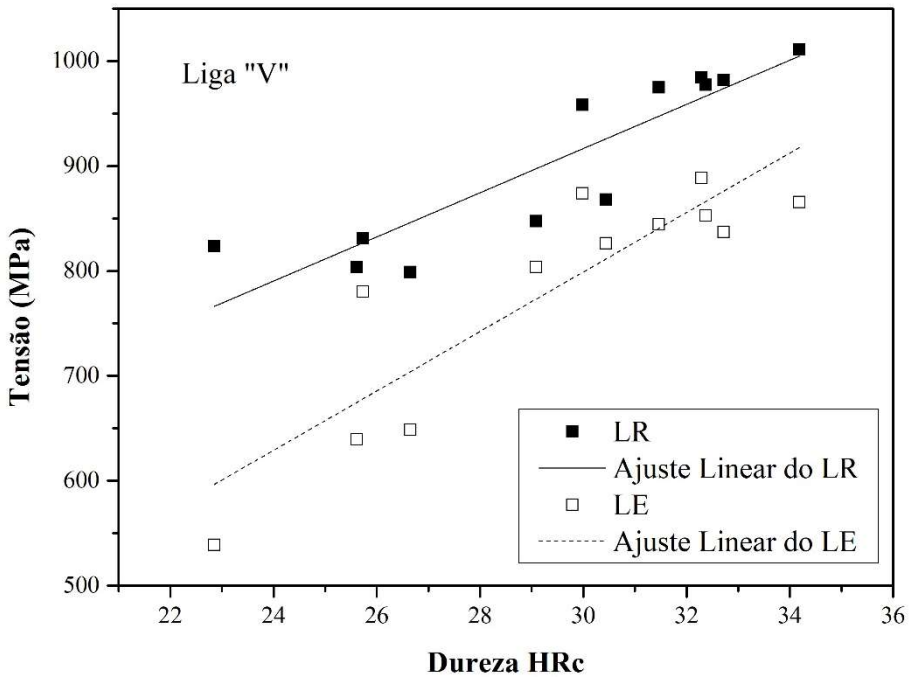


Figura 114 – Ajuste Linear dos valores de Tensão Limite de Escoamento (LE) e Limite de Resistência em função da Dureza HR_C para a liga “V”.

Tabela 22 – Equações e valores de R^2 para as retas ajustadas nas Figura 113 e Figura 114.

LR (MPa)	R^2	LE (MPa)	R^2
Liga "N"			
$26{,}1 \cdot HR_C + 156$	0,95	$31{,}7 \cdot HR_C - 185$	0,87
Liga "V"			
$21{,}0 \cdot HR_C + 285$	0,78	$28{,}3 \cdot HR_C - 51$	0,76

Por outro lado, a variação da ductilidade das ligas "N" e "V" em função do tratamento térmico aplicado pode ser avaliada e comparada, através das curvas de Redução de Área (RA) apresentadas na Figura 115. Percebe-se que os corpos de prova revenidos a 300ºC exibiram uma RA ligeiramente maior do que a condição temperada. Apesar desse comportamento se repetir em ambas as ligas, a designação UNS S41425 apresentou maior aumento na RA em relação à condição temperada, embora esses valores sejam menores do que aqueles obtidos para a liga "V". Com o aumento da temperatura de revenido para 400 e 500ºC tem-se uma gradual diminuição da RA, devido ao aumento na presença de precipitados finos, até atingir valores semelhantes aos da condição apenas temperada. Ao revenir à 550ºC há um aumento na RA de ambas as ligas, exibindo valores próximos para esta condição. O aumento do tamanho e a incoerência dos precipitados presentes nas amostras a partir desta temperatura, evidenciados na seção 4.3, é o principal responsável pela redução da dureza, verificada na seção 4.4.1, assim como da resistência mecânica, conforme indicado na Figura 111. Dessa forma, é razoável inferir que o coalescimento também atua no sentido de aumentar a ductilidade das amostras ensaiadas. Entretanto, existe uma discrepância no comportamento observado das ligas "N" e "V" ao realizar revenido acima de 550ºC. A RA dos corpos de prova da liga "V" mantém uma tendencia crescente desta propriedade com o aumento da temperatura de revenido acima desse ponto, até atingir valores próximos a 80% a partir do qual os valores se mantêm praticamente constantes. Por outro lado, a liga "N" apresenta uma queda de aproximadamente 10% nos valores de RA ao revenir em temperaturas próximas de 600ºC, caindo mais 10% ao atingir 650 ºC. Finalmente, os tratamentos de duplo revenido apresentaram valores de RA próximos daqueles obtidos nas amostras com revenido simples à temperatura do segundo ciclo. Assim sendo, a RA da liga "V" mostra-se superior à da liga "N" também nessas condições de tratamento. Por outro lado, o aumento do tempo de permanência no

segundo ciclo de duas para oito horas não apresentou mudanças apreciáveis nos valores obtidos em ambas as ligas.

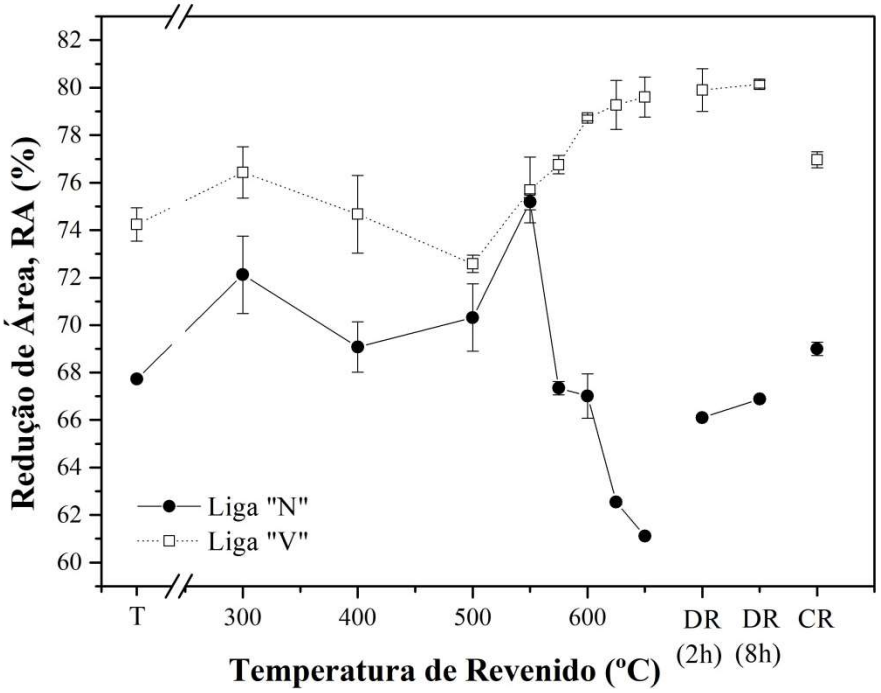


Figura 115 – Comparação da RA% de ambas as ligas em função do tratamento térmico.

Nesse sentido, a Figura 116 exibe as curvas de Alongamento Percentual (AL%) de ambas as ligas em função do tratamento térmico aplicado. Ao comparar com o comportamento da RA, nota-se uma menor diferença entre os valores obtidos para o alongamento nas ligas “N” e “V”, assim como uma menor influência da temperatura de revenido. Apesar disso, é possível destacar que existe uma leve tendencia de aumento do AL% com o aumento da temperatura de revenido até 500ºC, sendo verificada uma pequena redução ao revenir a liga “N” partir de 550ºC. Por outro lado, a liga “V” apresenta praticamente nenhuma variação no AL% dos corpos de prova revenidos tem temperatura acima dos 500ºC. Diferente do levantado para a liga “N” através da análise da redução de área, todos os valores de AL% dos CP’s revenidos foram superiores aos obtidos na condição somente temperada. De forma semelhante, ao realizar tratamentos de duplo revenido, percebeu-se um aumento no AL% em ambas as ligas, o qual se mostrou pouco sensível às alterações no tempo de patamar.

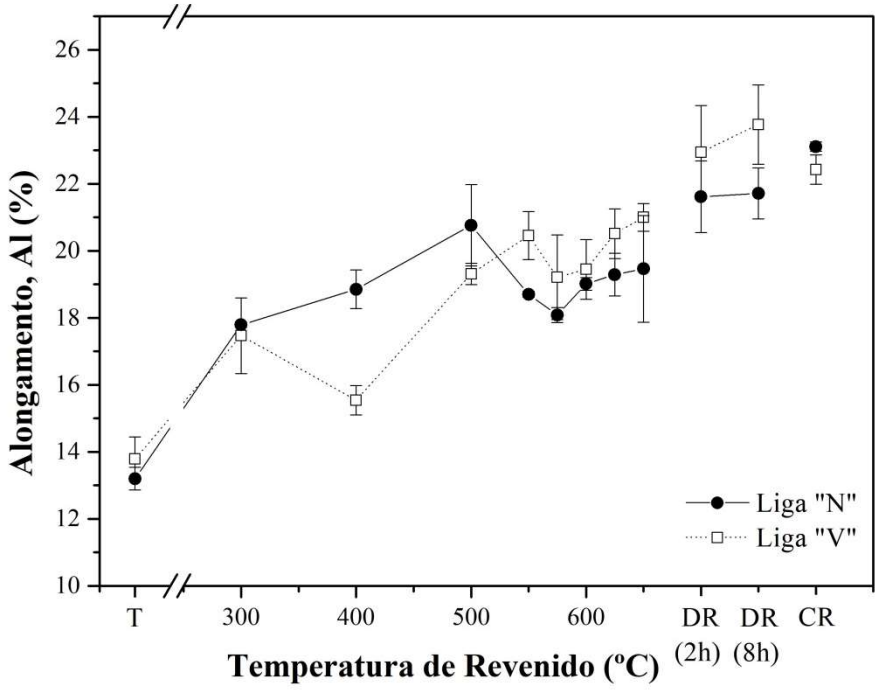


Figura 116 – Comparação do Al% de ambas as ligas em função do tratamento térmico.

A notável redução na estricção (RA) dos corpos de prova da liga “N”, acompanhada de um leve aumento no alongamento percentual pode ser relacionada com as características de efeito TWIP, conforme relatado por Hwang et al. (2020), sendo possivelmente justificada neste caso pela presença de austenita metaestável com alto teor de N e percentual mais elevado de Mn. Por outro lado, Leda (1995) afirma que a presença de alto teor de nitrogênio em aços inoxidáveis martensíticos promove, além de uma menor taxa de crescimento do grão austenítico durante o aquecimento, a formação de precipitados complexos ricos em elementos substitucionais e N, os quais são responsáveis por aumentar a resistência mecânica da austenita e também levam à uma queda pronunciada na redução de área do material. Porém, conforme abordado na seção 4.3.3, a fração de austenita retida encontrada nas amostras submetidas à revenido simples é praticamente nula, podendo o efeito da formação desses precipitados, no caso indicados como M_2X, ser considerado como o principal fator que leva a esta diminuição na redução de área.

Finalmente, a Tabela 23 apresenta os valores médios referentes aos resultados dos ensaio de BTD realizados em todas as condições de tratamento estudadas, assim como o grau da ISO 13680 (2010) enquadrado para cada uma das condições. Aqueles

CP's cujas propriedades estão fora dos limites especificados foram assinalados com um asterisco e uma nota indicando o motivo de não poderem ser enquadrados no grau do qual mais se aproximam. Dessa forma, é possível concluir que as amostras com revenido simples, de forma geral, podem ser enquadradas como grau 110 ksi, enquanto as amostras duplo-revenidas se aproximam do grau 80 ksi.

Tabela 23 – Limite de escoamento (LE), de resistência (LR) e Redução de área (RA) para as amostras revenidas.

Condição de tratamento do CP	Valores Médios			Grau Equivalente da ISO 13680 (2010)
	LE (MPa)	LR (MPa)	RA (%)	
NCR	565,09	859,25	69,00	80 ksi
VCR*	538,87	823,60	76,97	80 ksi * *(LE < mínimo)*
NT1*	1019,96	1170,53	67,73	110 ksi * *(LE > máximo)*
VT1	888,50	984,33	74,24	110 ksi
NT1R3	961,55	1153,58	72,12	110 ksi
VT1R3	844,72	974,78	76,44	110 ksi
NT1R4*	1014,39	1220,48	69,07	110 ksi * *(LE > máximo)*
VT1R4	837,31	981,72	74,67	110 ksi
NT1R5*	1140,95	1223,83	70,32	110 ksi * *(LE > máximo)*
VT1R5	865,49	1011,07	72,58	110 ksi
NT1R55*	989,15	1080,44	75,19	110 ksi * *(LE > máximo)*
VT1R55	852,54	977,39	75,69	110 ksi
NT1R575	914,70	979,53	67,34	110 ksi
VT1R575	874,02	958,20	76,76	110 ksi
NT1R6	866,52	939,46	67,01	110 ksi
VT1R6	826,41	868,17	78,72	110 ksi
NT1R625	815,97	899,28	62,01	110 ksi
VT1R625	803,82	847,33	79,27	110 ksi
NT1R65	705,82	877,26	61,11	95 ksi
VT1R65	780,20	830,93	79,61	110 ksi
NT1R67-6(2)	620,54	866,36	66,10	80 ksi
VT1R67-6(2)	639,74	803,44	79,90	80 ksi
NT1R67-6(8)	620,77	861,86	66,88	80 ksi
VT1R67-6(8)	648,53	799,07	80,15	80 ksi

[1]: Referente ao grau 80 da ISO 13680 (2010): LE entre 552 e 655 MPa; LR mínimo de 621 MPa
[2]: Referente ao grau 95 da ISO 13680 (2010): LE entre 655 e 758 MPa; LR mínimo de 724 MPa
[3]: Referente ao grau 110 da ISO 13680 (2010): LE entre 758 e 965 MPa; LR mínimo de 793 MPa

Nota-se que todas as condições estudadas na liga "V" puderam ser enquadradas em algum grau da norma ISO 13680 (2010), enquanto os CP's da liga "N" revenidos entre 400 e 550ºC apresentaram limite de escoamento acima do limite máximo do grau

de maior resistência contemplado pela referida norma. Porém, conforme abordado na seção 4.4.1, somente as amostras duplo-revenidas, referentes aos graus 80 ksi, conseguem exibir dureza abaixo do limite exigido para utilização em condições mais agressivas. A única exceção foi o caso do CP VT1R65, que apesar de ser classificado como grau 110 ksi, conseguiu entregar dureza dentro da especificação PSL2. Esses graus mais macios são justamente aqueles cujo fabricante pretendeu produzir, mas é possível perceber que aumento do tempo de revenido reduziu o limite de escoamento da amostra VCR abaixo da faixa especificada, não podendo ser enquadrado como grau 80 ksi, como consequência provável da precipitação incoerente de carbonitretos ricos em vanádio.

Ainda, as curvas de tensão-limite de resistência (LR), densidade de discordâncias relativa e microdeformação relativa podem ser verificadas de forma comparativa na Figura 117. É interessante notar que ocorre uma redução no limite de resistência em ambas as ligas estudadas ao realizar o revenido acima de 500°C, mesmo com a densidade de discordância ainda apresentando valores próximos ou acima do valor para a condição solubilizada. Isto indica que outros efeitos amolecedores além da aniquilação de discordâncias começam a atuar de forma mais intensa nessas temperaturas, ressaltando a importância da coerência dos precipitados em seu efeito endurecedor. Por outro lado, a microdeformação da liga “N” acompanha a alteração da resistência mecânica, ao passo que para a liga “V” a correlação entre estas grandezas deixa de ocorrer a partir dos 600°C. Dessa forma, o comportamento da microdeformação se assemelha ao da redução de área, apresentado na Figura 115.

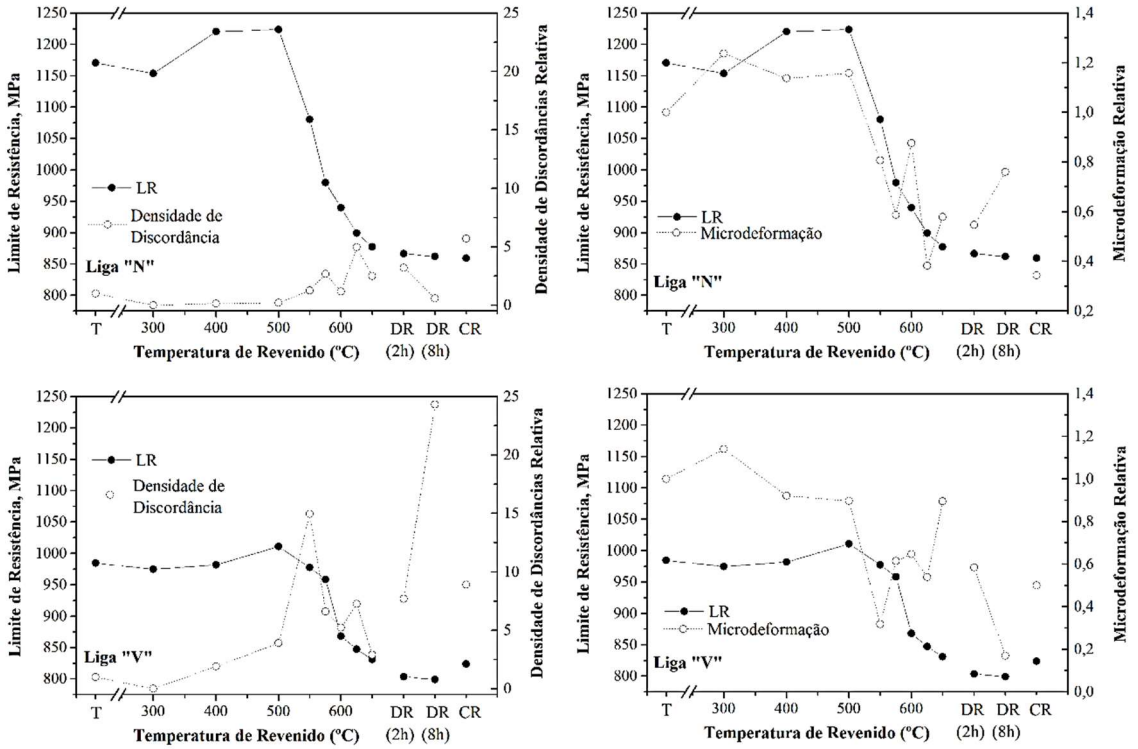


Figura 117 – Curvas de LR, Densidade de discordâncias e Microdeformação relativa em função da temperatura de tratamento.

Finalmente, a variação da tenacidade de ambas as ligas em função do tratamento térmico aplicado pode ser verificada através das curvas apresentadas na Figura 118. Destaca-se que, em ambas as designações, os corpos de prova revenidos exibiram tenacidade superior ao da condição solubilizada. Também é importante mencionar que a liga “N” apresentou maior tenacidade do que a liga “V” em todas as condições ensaiadas, considerando apenas a exceção para o revenido à 550°C onde os valores de energia absorvida durante o ensaio de tração uniaxial foram aproximadamente equivalentes. Ainda, conforme mencionado na seção 4.3.1, as características microestruturais das amostras NT1R55 e VT1R55 são muito parecidas, tanto com relação ao tamanho de pacotes quanto à quantidade de precipitados presentes. De forma semelhante, a dureza, o limite de resistência e de escoamento, assim como o alongamento percentual e redução de área tendem a se igualar nessa faixa próxima de 550°C. Esse fato corrobora a correlação das propriedades mecânicas de ambas as ligas com suas características microestruturais.

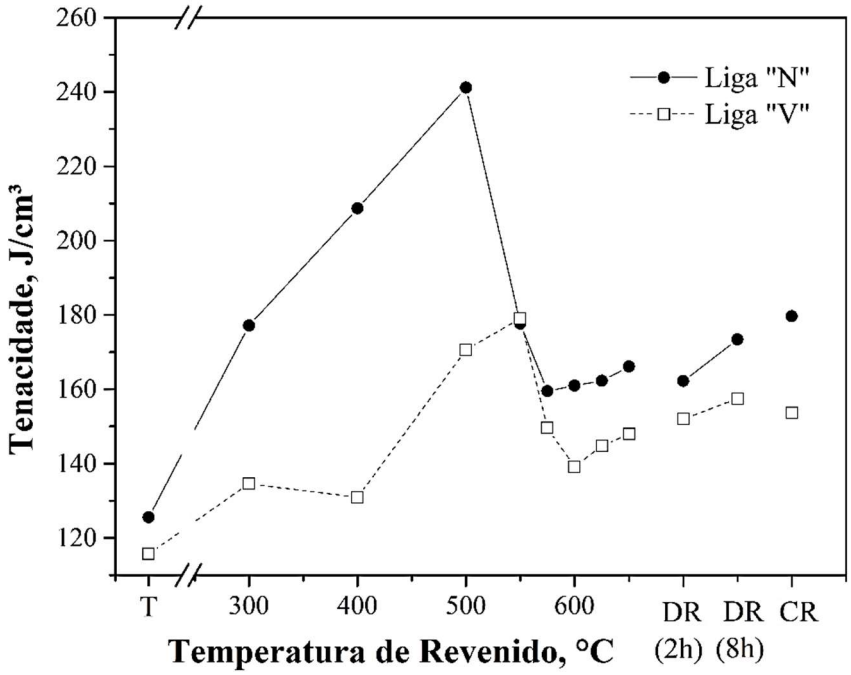


Figura 118 – Tenacidade em função do tratamento térmico aplicado para as ligas “N” e “V”.

4.4.3 – Modelagem da Região Plástica das Curvas

A modelagem da região plástica das curvas de tração foi realizada através do ajuste da equação (7), onde os parâmetros n e K foram determinados caso a caso para os corpos de prova de ambas as ligas. Dessa forma, primeiramente é interessante observar a Figura 119 e a Figura 120, as quais apresentam o resultado desta modelagem para todas as condições estudadas. Através dessas figuras, é possível observar com clareza a mudança no comportamento das curvas em função do tratamento térmico aplicado. Dessa forma, percebe-se que a liga “V” apresenta um comportamento das curvas sem diferenças significativas em decorrência dos tratamentos impostos quando comparado com a liga “N”.

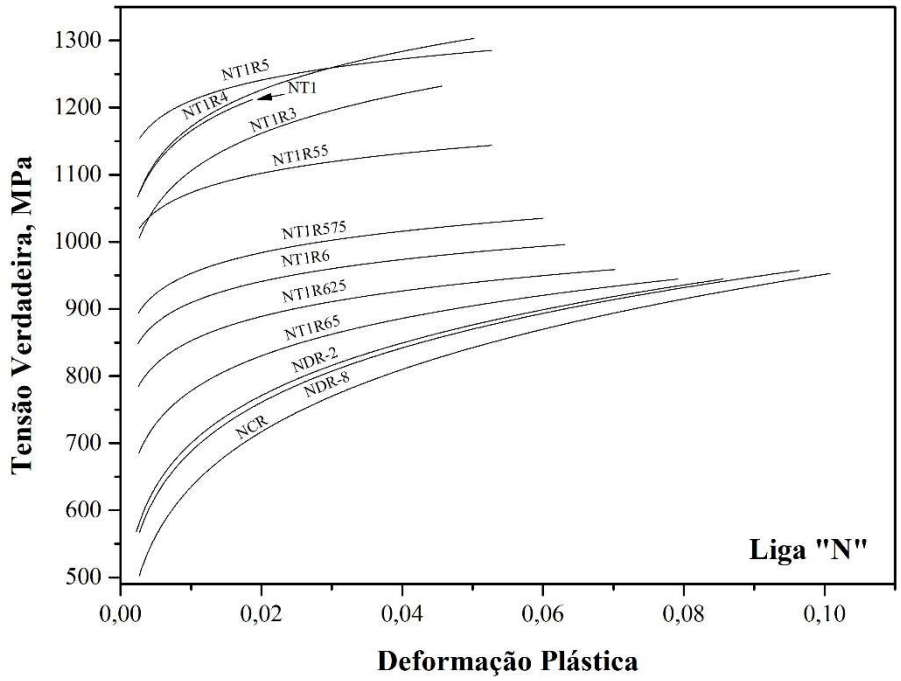


Figura 119 – Ajustes das curvas médias, segundo a equação de Hollomon, para liga "N".

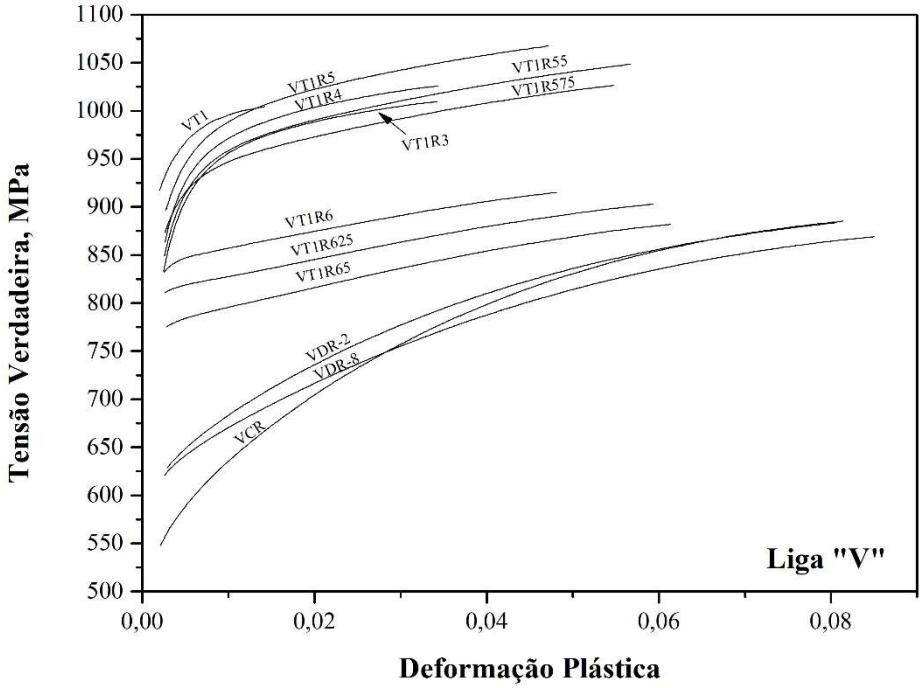


Figura 120 – Ajustes das curvas médias, segundo a equação de Hollomon, para liga "V".

Os valores de R^2 obtidos para cada um dos ajustes apresentados estão dispostos

de forma gráfica na Figura 121. Percebe-se que existe boa correlação em todas as condições estudadas, estando os valores de R^2 sempre acima de 0,92. Porém, ao comparar os valores obtidos, percebe-se que a liga "N" apresentou uma melhor correlação com o modelo de Hollomon do que a liga "V".

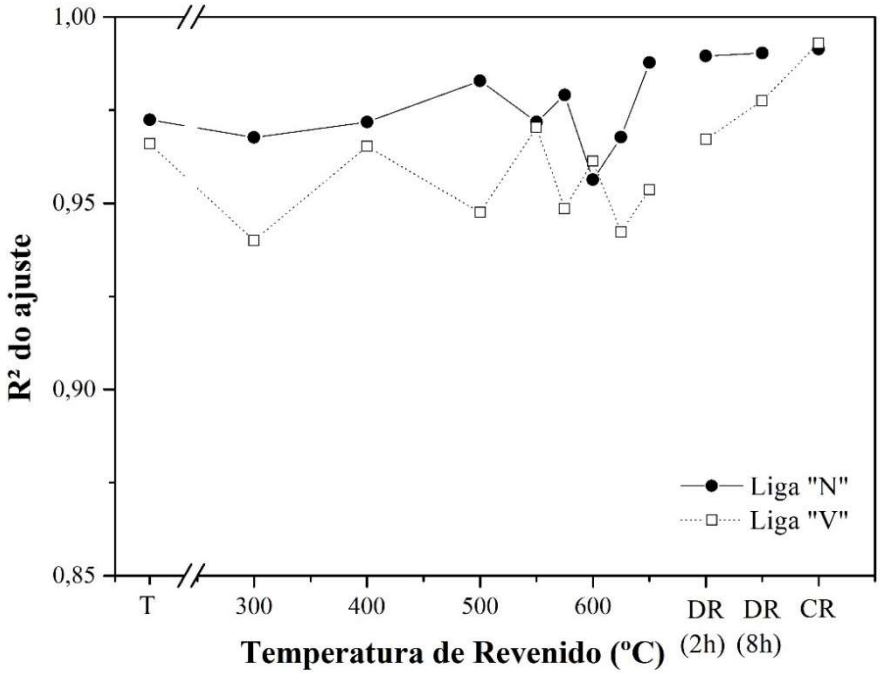


Figura 121 – Valores de R^2 relativos aos ajustes no modelo de Hollomon.

Finalmente, a Figura 122 apresenta os valores das constantes *n* e *K* referentes aos ajustes efetuados. Inicialmente é interessante notar que a liga "N" apresenta maiores mudanças nos parâmetros ajustados quando comparado com a liga "V". Percebe-se, de forma geral, uma tendencia de redução no valor de *K* com o aumento na temperatura de revenido até aproximadamente 600ºC, acima da qual a liga "N" apresenta um aumento e a liga "V" mantém um valor aproximadamente constante. Essa diferença no comportamento entre as ligas ocorre devido à austenita retida, cuja presença altera o comportamento plástico das ligas. De forma geral, os valores de *n* alteram-se muito pouco com o aumento da temperatura de revenido até 600ºC, sendo mais sensíveis à presença de austenita retida. O aumento dos valores do coeficiente de encruamento nas condições NT1R65, e nas amostras CR e com duplo revenido, as quais exibem maior presença de austenita, confirma esse fato. Ainda, a estabilidade desta fase irá também ser um fator essencial, levando em consideração a possibilidade de efeito TRIP

(BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2001; SOLEIMANI; KALHOR; MIRZADEH, 2020).

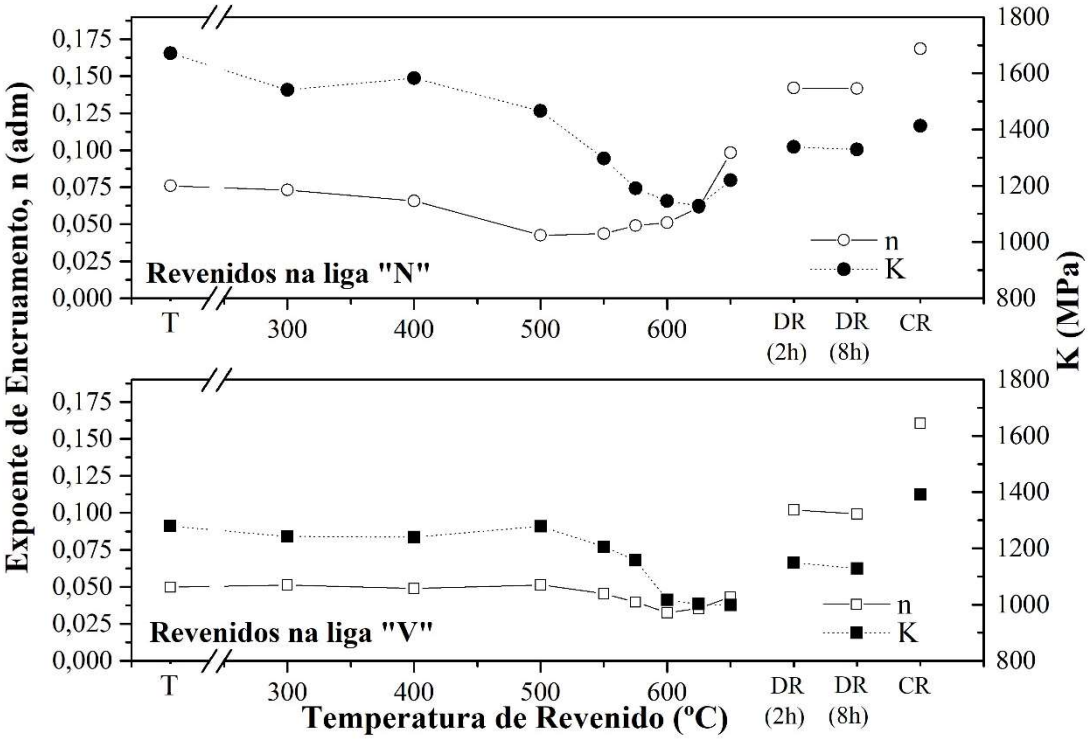


Figura 122 – Variação dos parâmetros n e K no ajuste das ligas “N” e “V”.

Dessa forma, através dos resultados aqui apresentados e discutidos, percebe-se que a observação somente da dureza do material não é suficiente para caracterizar de forma completa o comportamento mecânico destas ligas. Nesse sentido, em um trabalho prévio (TAVARES et al., 2017), foram exploradas as modificações microestruturais e nas propriedades mecânicas da designação UNS S41426. Logo, sugere-se a utilização dos resultados expostos neste trabalho como forma de complementar as recomendações existentes nas entidades normativas, principalmente no que tange as características microestruturais e as propriedades mecânicas das designações UNS S41425 e S41427.

Nesse contexto, efetuando uma análise global dos resultados aqui obtidos, pode ser destacado que aspectos normativos como aqueles elencados pela NACE (2015) restringe-se apenas à faixa de temperaturas de revenido e dureza máxima, conforme mostrado na Tabela 6, em função da liga, apresentada na Tabela 1 e da sua aplicação. No entanto, sugere-se que seja efetuada uma análise mais elaborada nos aspectos

normativos desta norma para cada designação em virtude do comportamento intrínseco das propriedades mecânicas e microestruturais das ligas de estudo em decorrência do tratamento de revenido. Esse fato deve ser ainda associado à elevada dependência da temperatura de revenido nas propriedades avaliadas, apesar das ligas estudadas observarem um comportamento intrínseco próximo destas, como abordado nas seções 4.3 e 4.4. Entretanto, vale ressaltar que existe uma inexequibilidade do ponto de vista produtivo no tempo de tratamento térmico efetuado em ambos os materiais pelo fabricante, por serem consideravelmente prolongados quando comparados com o praticado neste e em outros trabalhos da literatura (DA SILVA et al., 2011; ESCOBAR et al., 2017; TAVARES et al., 2017). Nesses trabalhos, apesar de serem laboratoriais, foram obtidas propriedades semelhantes com períodos menores de tratamento, tornando menos onerosa a produção destes materiais com as propriedades desejadas.

5 – Conclusões

O presente trabalho, no qual foi estudada a influência dos tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades mecânicas dos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos (AISM) correspondentes às designações UNS S41425 e S41427, permite concluir que:

a) Os tratamentos térmicos irão influenciar diretamente nas características microestruturais observadas em ambas as ligas estudadas, principalmente com relação à precipitação de carbonitretos, refino da estrutura de blocos e pacotes e reversão de austenita, assim como a estabilidade da austenita formada. É possível afirmar que os tratamentos de revenido simples à 650°C resultaram na melhor combinação de propriedades mecânicas e tempo de processamento para a liga "V", com dureza abaixo do limite recomendado por norma técnicas, e resistência mecânica suficiente. No caso da liga "N", o duplo revenido com 2h de segundo patamar obteve o melhor resultado.
b) O tamanho médio de pacotes de martensita das amostras tende a diminuir com o aumento na temperatura de revenido. Ainda, a realização de duplo revenido resulta em uma redução ainda mais expressiva no tamanho médio dos pacotes. O aumento no tempo do segundo patamar resulta no aumento do tamanho dos pacotes de martensita, sendo esta última característica mais marcante na liga "N".
c) Dependendo da temperatura e do tempo de tratamento, diferentes mecanismos de endurecimento e alterações microestruturais se tornam mais relevantes do que outros. No caso da liga "N", por apresentar maior teor de nitrogênio e de carbono, os fenômenos que dependem da difusão desses elementos intersticiais são comparativamente mais intensos, destacando-se a precipitação de carbonitretos e o possível enriquecimento localizado de N na austenita reversa. A liga "V" possui, além do endurecimento por solução sólida pela adição de vanádio, endurecimento por precipitação de carbonitretos ricos neste elemento.
d) O aumento do tamanho dos carbonitretos é um dos principais fatores responsáveis pela queda da resistência mecânica e dureza da liga "N" ao efetuar o revenido acima de 500°C.

e) Com a microadição de vanádio, outros precipitados tornam-se mais estáveis na liga “V”. A cinética de precipitação na liga “V” é mais lenta que na liga “N” devido ao menor teor de elementos intersticiais. Apesar disso, o menor efeito endurecedor é compensado por uma faixa mais ampla onde este efeito é mantido, uma vez que só é percebida uma queda significativa na resistência mecânica ao revenir em temperaturas acima de 600°C.
f) Apesar da presença de austenita retida após revenido à 650°C na liga “N”, é possível afirmar que ela não contribuiu de maneira significativa na redução da dureza ou da resistência mecânica. Por outro lado, observou-se um aumento sensível no coeficiente de encruamento, ou seja, no comportamento plástico de ambas as ligas nas condições de duplo-revenido, podendo este ser atribuído à maior fração de austenita retida.
g) No caso da liga “N”, os tratamentos térmicos de duplo revenido são mais eficientes em produzir a combinação desejada de características microestruturais e propriedades mecânicas do que o aumento no tempo de patamar no revenido simples. Esse fato é corroborado ao comparar os resultados das amostras NCR com as NT1R67-6(2) e NT1R67-6(8), onde propriedades semelhantes foram obtidas com tempos totais de tratamento mais abreviados.
h) Devido ao menor teor de elementos intersticiais, a liga “V” requer comparativamente um maior tempo a uma mesma temperatura de forma a produzir a segregação de elementos de liga gamagêneos necessária para estabilização de quantidades significativas de austenita retida. Diferente da liga “N”, o tratamento de revenido simples à 650°C mostrou-se mais eficiente em produzir resultados de propriedades mecânicas dentro das especificações técnicas com menor tempo total de tratamento.
i) Finalmente, recomenda-se utilizar o tratamento de duplo revenido praticado na amostra NT1R67-6(2) para a liga “N”, ao passo que para a liga “V”, a recomendação é a utilização do tratamento VT1R65.

6 – Sugestão de Trabalhos Futuros

1. Identificar os precipitados presentes nas amostras obtidas através dos diferentes tratamentos, utilizando técnicas de difração de raios-X em pó, microscopia eletrônica de transmissão e/ou EBSD.
2. Determinar a influência da temperatura de solubilização no tamanho de grão de austenita prévia e correlacionar com o tamanho médio dos pacotes, de blocos e largura das ripas de martensita;
3. Avaliar a influência do tempo de patamar e a aplicabilidade do parâmetro de revenido de Hollomon e Jaffe para avaliar as modificações microestruturais e nas propriedades mecânicas observadas.
4. Levantar a fração de austenita retida através de medidas magnéticas e comparar com as obtidas através de DRX.
5. Determinar a influência do tamanho médio de pacotes, blocos, ripas e grão de austenita previa no tempo necessário para estabilização da austenita reversa a uma dada temperatura fixa de tratamento.
6. Realizar ensaios de impacto com entalhe Charpy e analisar a influência das alterações microestruturais na tenacidade ao impacto das ligas estudadas.
7. Avaliar a influência da taxa de deformação no comportamento mecânico das ligas estudadas.
8. Analisar as superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados por BTD e por ensaio de impacto charpy.
9. Analisar outros modelos, tais como o Voce, para descrever o comportamento plástico das ligas, e como as alterações microestruturais influenciam os parâmetros de tais modelos e comparar com o Hollomon.
10. Avaliar a suscetibilidade das ligas estudadas à fragilização pelo hidrogênio através de ensaios de tração com baixa taxa de deformação com proteção catódica em solução aquosa contendo 3,5% NaCl.
11. Avaliar como as modificações microestruturais impactam na resistência à corrosão das ligas.
12. Avaliar a resistência à corrosão das diferentes ligas tratadas termicamente através de ensaio eletroquímico potenciodinâmico.

13. Analisar a relação entre a densidade de discordâncias e o aumento no número de sítios para nucleação de precipitados finos nos AISM estudados, conforme proposto em trabalho prévio (SAHA et al., 2020).

7 – Referências Bibliográficas

AL DAWOOD, M. et al. Thermal aging of 16Cr-5Ni-1Mo stainless steel Part 2 - Mechanical property characterisation. **Materials Science and Technology**, v. 20, n. 3, p. 370–374, 2004.

ALTURK, R. et al. Rate effects on transformation kinetics in a metastable austenitic stainless steel. **Procedia Engineering**, v. 207, p. 2006–2011, 2017.

ANDREWS, K. W. Emprical formulae for the calcualtion of some transformation temperatures. **Journal of the Iron Steel Institute**, v. 203, p. 721–727, jun. 1965.

API. **Specification 5CT for Casing and Tubing**, 2005.

ASTM-E8/E8M. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. **ASTM E8**, n. a, 2013.

ASTM E112. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. **ASTM**, p. 27, 2012.

ASTM E407. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. **ASTM**, p. 1–22, 1999.

BARBOSA, C.; ABUD, I. Recent Developments on Martensitic Stainless Steels for Oil and Gas Production. **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 3, n. 1, p. 27–38, 2013.

BELKLY, A. et al. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): Accessibility in support of materials research and design. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 58, n. 3 PART 1, p. 364–369, 2002.

BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, R. **Steels**. 3rd. ed., Elsevier, 2006.

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

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

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

CAMILLO, A. P. C. et al. Efeito do revenido na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos. **Revista Escola de Minas**, 2010.

CARROUGE, D. **Supermartensitic Stainless Steel Weldments**. University of Cambridge, 2002.

CARROUGE, D.; BHADESHIA, H. K. D. H.; WOOLLIN, P. Effect of δ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones. **Science and Technology of Welding and Joining**, 2004.

CHANDER, S.; DHAKA, M. S. Impact of thermal annealing on physical properties of vacuum evaporated polycrystalline CdTe thin films for solar cell applications. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 80, p. 62–68, jun. 2016.

CHEN, T. H.; WENG, K. L.; YANG, J. R. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 338, n. 1–2, p. 259–270, 2002.

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

DAVIS, J. R. **Metals Handbook: Desk Edition**. 2nd Editio ed., ASM International, 1998.

DE OLIVEIRA, M. P. et al. Effect of Niobium on Phase Transformations, Mechanical Properties and Corrosion of Supermartensitic Stainless Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 4, p. 1664–1672, 2017.

DE SANCTIS, M. et al. Microstructural Features Affecting Tempering Behavior of 16Cr-5Ni Supermartensitic Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 2015.

DE SANCTIS, M. et al. Study of 13Cr-4Ni-(Mo) (F6NM) Steel Grade Heat Treatment for Maximum Hardness Control in Industrial Heats. **Metals**, v. 7, n. 12, p. 351, 2017.

DING, R.; TANG, D.; ZHAO, A. A novel design to enhance the amount of retained austenite and mechanical properties in low-alloyed steel. **Scripta Materialia**, v. 88, p. 21–24, 2014.

DOBRANSZKY, J. et al. Energy-dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction analysis of isothermally aged SAF 2507 type superduplex stainless steel. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 59, n. 10–11, p. 1781–1788, 2004.

E140. Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, Scleroscope Hardness, and Leeb Hardness. **American Society for Testing and Materials**, 2012.

ESCOBAR, J. D. **Transformações de fase associadas ao processamento termomecânico do aço inoxidável supermartensítico 12Cr/6Ni/2Mo/0,1Ti**. Universidade de Campinas, 2013.

ESCOBAR, J. D. et al. Austenite reversion kinetics and stability during tempering of a Ti-stabilized supermartensitic stainless steel: Correlative in situ synchrotron x-ray diffraction and dilatometry. **Acta Materialia**, v. 138, p. 92–99, 2017.

ESCOBAR, J. D. et al. Meta-equilibrium transition microstructure for maximum austenite stability and minimum hardness in a Ti-stabilized supermartensitic stainless steel. **Materials and Design**, v. 156, p. 609–621, 2018a.

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

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

EVERSON, H.; JOHNSON, A. **Alloyed 13% Chromium Steel UNS S41427 For Completion Equipment And Tubing - Corrosion Tests In Simulated Well Fluids And Comparative Corrosion Test Data On Other 13%Cr Steels**. NACE Corrosion 2001. **Anais**...2001

FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. Vienna: Springer Vienna, 1988.

FRANCO, C. DE S. G. **Efeitos do Hidrogenio e do H2S na microestrutura e propriedades do aço inoxidavel S12Cr sob diferentes tratamentos térmicos**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

FRANKEL, G. S. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. 10. ed., ASM International, 2003. v. 13A

HAN, J. et al. The effects of prior austenite grain boundaries and microstructural morphology on the impact toughness of intercritically annealed medium Mn steel. **Acta Materialia**, v. 122, p. 199–206, 2017.

HERNÁNDEZ, J. W. C. **Efeito Da Temperatura De Revenimento Sobre o Grau de Sensitização e Resistência à Corrosão por Pite de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos Contendo 13% Cr, 5% Ni, com e sem Adições de Nb e Mo**. Universidade de São Paulo, 2016.

HONDA, H. et al. **Corrosion Behaviors of CRAs Under CO2-H2S Environment with Organic Acids**. Corrosion 2012. **Anais**...2012

HWANG, J. K. Low formability and reduction of area in twinning-induced plasticity steels despite their excellent tensile elongation. **Materials Science and Engineering A**, v. 779, n. October 2019, p. 139123, 2020.

IMOA. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel.

International Molybdenum Association, 2001.

ISHIDA, K. Calculation of the effect of alloying elements on the M s temperature in steels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 220, n. 1, p. 126–131, 1995.

ISO 13680. Petroleum and natural gas industries — Corrosion - resistant alloy seamless tubes for use as casing , tubing and coupling stock — Technical delivery conditions. 2010.

KARLSEN, M. et al. SEM/EBSD based in situ studies of deformation induced phase transformations in supermartensitic stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 24, n. 1, p. 64–72, 2008.

KARLSEN, M. et al. Scanning electron microscopy/electron backscatter diffraction - Based observations of martensite variant selection and slip plane activity in supermartensitic stainless steels during plastic deformation at elevated, ambient, and subzero temperatures. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 40, n. 2, p. 310–320, 2009.

KIMURA, M. et al. **Development of New 15Cr Stainless Steel OCTG With Superior Corrosion Resistance**. Proceedings of SPE High Pressure/High Temperature Sour Well Design Applied Technology Workshop. **Anais**...Society of Petroleum Engineers, maio 2005Disponível em: <http://www.spe.org/elibrary/servlet/spepreview?id=00098074>

KONDO, K. et al. Alloy design of Super 13Cr martensitic stainless steel. **Supermartensitic stainless steels '99**, p. 11–18, 1999.

KONDO, K. et al. **Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Flowline**. International Offshore and Polar Engineering Conference. **Anais**...2002

KOU, S. **Welding Metallurgy**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

KRISHNA, S. C. et al. Microstructure and Properties of Nitrogen-Alloyed Martensitic Stainless Steel. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 6, n. 5, p. 425–432, 2017.

KULKARNI, S. et al. Improvement in mechanical properties of 13Cr Martensitic Stainless Steels using modified heat treatments. **Proceedings of the 28th ASM Heat Treating Society Conference**, n. October 2015, p. 335–341, 2015.

LADANOVA, E.; SOLBERG, J. K.; ROGNE, T. Carbide precipitation in HAZ of multipass welds in titanium containing and titanium free supermartensitic stainless steels Part 1 - Proposed precipitation mechanisms. **Corrosion Engineering Science and Technology**, 2006.

LEBAN, M. B.; TISU, R. The effect of TiN inclusions and deformation-induced martensite on the corrosion properties of AISI 321 stainless steel. **Engineering Failure Analysis**, v. 33, p. 430–438, 2013.

LEDA, H. Nitrogen in martensitic stainless steels. **Journal of Materials Processing Tech.**, v. 53, n. 1–2, p. 263–272, 1995.

LEE, J. et al. Effects of vanadium carbides on hydrogen embrittlement of tempered martensitic steel. **Metals and Materials International**, v. 22, n. 3, p. 364–372, 2016.

LEEM, D. S. et al. Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si martensitic stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 45, n. 7, p. 767–772, 2001.

LÉVESQUE, J. B. et al. Modeling Solid-State Phase Transformations of 13Cr-4Ni Steels in Welding Heat-Affected Zone. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 51, n. 3, p. 1208–1220, 2020.

LI, X. et al. Atom doping in α-Fe2O3 thin films to prevent hydrogen permeation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2019.

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

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability Of Stainless Steel**Wiley, 2005.

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

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 65, n. 4–6, p. 39–104, 2009.

MA, X. et al. Studies on Nb microalloying of 13Cr super martensitic stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 43, n. 12, p. 4475–4486, 2012a.

MA, X. et al. Role of Nb in 13Cr super-martensitic stainless steel. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 2, p. 179–185, jun. 2013.

MA, X. P. et al. Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N super martensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 539, p. 271–279, 2012b.

MAKI, T. **Morphology and substructure of martensite in steels**. 1. ed. Kyoto: Woodhead Publishing Limited, 2012. v. 2

MAN, C. et al. Beneficial effect of reversed austenite on the intergranular corrosion resistance of martensitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 151, p. 108–121, 2019.

MAN, J. et al. Effect of metallurgical variables on the austenite stability in fatigued AISI 304 type steels. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 185, p. 139–159, 2017.

MARCHEBOIS, H.; LEYER, J.; ORLANS-JOLIET, B. **SSC PERFORMANCE OF A SUPER 13% Cr MARTENSITIC STAINLESS STEEL FOR OCTG: THREE-DIMENSIONAL FITNESS-FOR-PURPOSE MAPPING ACCORDING TO PH2S, pH AND CHLORIDE CONTENT**. Corrosion 2007. **Anais**...Texas: NACE International, 2007

MCGUIRE, M. **Stainless Steels For Design Engineers**. 1st Editio ed. Ohio: ASM International, 2008.

MERCER, A. D.; MAS, R.; KREYSA, G. **Corrosion Resistant Alloys for Oil and Gas Production: Guidance on General Requirements and Test Methods for H2S Service**. Maney Publishing, 2002.

MOALLEMI, M. et al. Deformation-induced martensitic transformation in a 201 austenitic steel: The synergy of stacking fault energy and chemical driving force. **Materials Science and Engineering A**, v. 653, p. 147–152, 2016.

MONTENEGRO, T. R. **Estudo das Propriedades Mecânicas e da Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Supermartensítico 17Cr Submetido a Diferentes Condições de Tratamentos Térmicos**. Universidade Federal Fluminense, 2014.

NACE. NACE MR0175 Part 1 - Materials for use in H2S-containing environments in oil and gas production: General principles for selection of cracking-resistant materials. n. 21307, 2015.

NAKAMICHI, H. et al. **Quantitative analysis of Cr-depleted zone morphology in low carbon martensitic stainless steel using FE-(S)TEM,** Corrosion Science, 2008.

NIESSEN, F. **Phase Transformations in Supermartensitic Stainless Steels**. Technical University of Denmark Department, 2018.

NIPPON STEELS. **SM13Cr110ksi Material Datasheet**. Disponível em: <http://www.tubular.nipponsteel.com/product-services/octg/materials/data-sheet/sm13crs-110>. Acesso em: 1 ago. 2019.

PARDAL, J. M. **Efeitos Dos Tratamentos Térmicos Nas Propriedades Mecânicas, Magnéticas E Na Resistência À Corrosão De Aços Inoxidáveis Superduplex**. Universidade Federal Fluminense, 2009.

PICKERING, F. B. Physical Metallurgy of Stainless Steel Developments. **International Metals Reviews**, v. 21, n. December, p. 227–268, 1976.

QI, X.; MAO, H.; YANG, Y. Corrosion behavior of nitrogen alloyed martensitic stainless steel in chloride containing solutions. **Corrosion Science**, v. 120, p. 90–98, 2017.

REN, L. et al. Differential scanning calorimetry analysis on Cu precipitation in a high Cu austenitic stainless steel. **Materials and Design**, 2011.

REN, L.; NAN, L.; YANG, K. Study of copper precipitation behavior in a Cu-bearing austenitic antibacterial stainless steel. **Materials and Design**, 2011.

RODRIGUES, C. A. D. et al. Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 460–461, p. 149–152, 2007.

SAHA, D. C. et al. Martensite tempering kinetics: Effects of dislocation density and heating rates. **Materials Characterization**, v. 168, n. July, 2020.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. Wiley, 1996.

SILVA, A. L. DA C. E; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 3. ed. São Paulo: Blucher Editora, 2010.

SILVA, G. F. DA. **Influência do Tratamento Térmico nas Propriedades de um Aço Supermartensitico Ligado ao Titânio**. Universidade Federal Fluminense, 2009.

SOLEIMANI, M.; KALHOR, A.; MIRZADEH, H. Transformation-induced plasticity (TRIP) in advanced steels: A review. **Materials Science and Engineering A**, v. 795, n. July, 2020.

SONG, Y. Y. et al. Microstructural evolution and low temperature impact toughness of a Fe-13%Cr-4%Ni-Mo martensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 3, p. 614–618, 2010.

SONG, Y. Y. et al. Reversed austenite in 0Cr13Ni4Mo martensitic stainless steels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 2, p. 728–734, 2014.

SOUZA FILHO, I. R. et al. Effects of strain-induced martensite and its reversion on the magnetic properties of AISI 201 austenitic stainless steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 419, p. 156–165, 2016.

SRIVATSA, K. et al. Improvement of impact toughness by modified hot working and heat treatment in 13%Cr martensitic stainless steel. **Materials Science and**

Engineering A, v. 677, p. 240–251, 2016.

SUMITOMO METALS. **OCTG MATERIAIS & CORROSION IN OIL & GAS PRODUCTION**, 2008.

SUMITOMO METALS. **Material Selection Chart**. Disponível em: <http://www.tubular.nssmc.com/product-services/octg/materials/materials>. Acesso em: 16 jan. 2019.

SUN, C. et al. The effect of lath martensite microstructures on the strength of medium-carbon low-alloy steel. **Crystals**, v. 10, n. 3, 2020.

TAN, S. et al. Effect of Cu content on aging precipitation behaviors of Cu-rich phase in Fe-Cr-Ni alloy. **Journal of Iron and Steel Research International**, 2010.

TAVARES, S. S. M. et al. Magnetic properties and α′ martensite quantification in an AISI 301LN stainless steel deformed by cold rolling. **Materials Characterization**, v. 59, n. 7, p. 901–904, 2008.

TAVARES, S. S. M. et al. Deformation induced martensitic transformation in a 201 modified austenitic stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, n. 8, p. 907–911, 2009.

TAVARES, S. S. M. et al. Tensile properties of duplex UNS S32205 and lean duplex UNS S32304 steels and the influence of short duration 475 ºC aging. **Materials Research**, v. 15, n. 6, p. 859–864, 2012.

TAVARES, S. S. M. et al. Martensitic transformation induced by cold deformation of lean duplex stainless steel UNS S32304. **Materials Research**, v. 17, n. 2, p. 381–385, 2014.

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

TAVARES, S. S. M. et al. Failure of super 13Cr stainless steel due to excessive

hardness in the welded joint. **Engineering Failure Analysis**, v. 91, n. April, p. 92–98, 2018.

THERMO-CALC. **TCFE6: TCS Steel and Fe-alloys Database**. Disponível em: <https://thermocalc.com/content/uploads/Documentation/Databases/TCFE_History/tcfe-historytcfe5totcfe6.pdf>. Acessado em 2021.

TOTTEN, G. E.; XIE, L.; FUNATANI, K. **Handbook of Mechanical Alloy Design**. first ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

TURNBULL, A.; GRIFFITHS, A. *Review* : Corrosion and cracking of weldable 13 wt-%Cr martensitic stainless steels for application in the oil and gas industry. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 21–50, 2003.

WANG, P. et al. Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr-4Ni martensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 13–14, p. 3210–3216, 2010.

XIE, Z. J. et al. Stability of retained austenite in multi-phase microstructure during austempering and its effect on the ductility of a low carbon steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 603, p. 69–75, 2014.

XU, M. et al. Mechanism of mechanical property enhancement in nitrogen and titanium implanted 321 stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 425, n. 1–2, p. 1–6, 2006.

YE, D. et al. Effect of Cu addition on microstructure and mechanical properties of 15%Cr super martensitic stainless steel. **Materials and Design**, v. 41, p. 16–22, 2012.

YUAN, W. H. et al. Microstructure Evolution and Precipitation Behavior of 0Cr16Ni5Mo Martensitic Stainless Steel during Tempering Process. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 23, n. 4, p. 401–408, 2016.

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

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