



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

CONSTRUÇÃO DE CURVAS TEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMAÇÃO
PARA UM AÇO SUPERMARTENSÍTICO ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X
IN-SITU

Felipe Laterza Rodrigues

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Rio de Janeiro
Setembro de 2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais

DEMMP/POLI/UFRJ

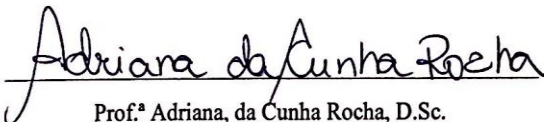


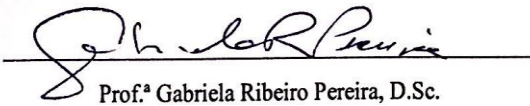
CONSTRUÇÃO DE CURVAS TEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMAÇÃO
PARA UM AÇO SUPERMARTENSÍTICO ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X
IN-SITU

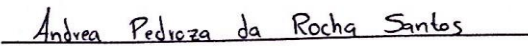
Felipe Laterza Rodrigues

PROJETO FINAL SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO DEPARTAMENTO
DE ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Aprovado por:


Prof.^a Adriana, da Cunha Rocha, D.Sc.


Prof.^a Gabriela Ribeiro Pereira, D.Sc.


Andrea Pedroza da Rocha Santos, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2017

Rodrigues, Felipe Laterza

Construção de curvas Tempo-Temperatura-Transformação para um Aço Supermartensítico através de Difração de Raios X In-Situ/ Felipe Laterza Rodrigues – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2017.

X 33 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 31 - 33.

1.Aços Inoxidáveis. 2.Austenita Retida. 3.Principais Métodos de medição de Austenita Retida. 4.Difração Raios X. 5. Diagrama TTT I. Adriana da Cunha Rocha. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Construção de curvas Tempo-Temperatura-Transformação para um Aço Supermartensítico através de Difração de Raios X In-Situ

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer as pessoas mais importantes de minha vida, Marcelo Rodrigues (Pai), Márcia Laterza Rodrigues (Mãe), Daniel Laterza Rodrigues (Irmão), Camila Galvez Possidonio (Namorada) e meus cachorros Malu e Nick, por tudo que fazem por mim todos os dias e todo o apoio e suporte dados em todos momentos da minha vida, desde os mais felizes ao mais tristes, vocês são meu combustível diário e meu exemplos para que eu continue lutando pelos meus sonhos.

Também gostaria de agradecer a toda minha família e a família de minha namorada por todo carinho, confiança e companheirismo em datas festivas, como também em simples domingos de reunião familiar.

A minha orientadora Adriana Rocha, por ter topado me ajudar nesse projeto e pelo suporte e paciência que está me fornecendo na orientação deste trabalho, que completará mais um belo ciclo de minha vida que foi árduo, mas ao mesmo tempo gratificante.

A todos os professores do curso de Engenharia, do Santo Agostinho, do COPPEAD, da Polytech Marseille e de cursos de línguas, por todo o conhecimento acadêmico e profissional transmitido ao longo de minha vida e que tiveram participação fundamental na construção de minha maturidade e de experiências que levarei para o resto da vida.

Aos amigos de Santo Agostinho, da UFRJ, do intercâmbio e do trabalho pela compreensão de minha ausência em certos encontros, pois a conciliação de projeto final, trabalho e fim de faculdade algumas vezes nos impediram de nos reunirmos, mas todos sabem e apoiam minhas decisões pois compartilham a busca dos meus sonhos e objetivos, e levam a amizade no coração.

E para meus entes queridos que já se foram, avôs Adolfo e João, avó Janina, que são meus eternos guardiões, estejam aonde estiverem, sei que olham por mim e por isso irei amá-los para sempre. Eles estão muito bem representados pela minha heroína ainda viva, minha avó Cema.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica / UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

CONSTRUÇÃO DE CURVAS TEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMAÇÃO
PARA UM AÇO SUPERMARTENSÍTICO ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X
IN-SITU

Felipe Laterza Rodrigues

Setembro/2017

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Curso: Engenharia Metalúrgica

O estudo que será descrito neste trabalho de conclusão de curso, teve como principal objetivo analisar as transformações das fases constituintes de um aço inoxidável supermartensítico 13Cr ocorridas em diversas temperaturas, em tempo real, para a construção de um diagrama tempo-temperatura-transformação. O experimento submeteu as amostras desse aço a temperaturas de 600°C a 750°C em um forno acoplado a um difratômetro de raios X durante um intervalo de 68 min. Com o intuito de analisar em tempo real a transformação das fases presentes, foram realizadas seis varreduras in-situ durante cada temperatura (600°C, 650°C, 675°C, 700°C, 725°C e 750°C). Como resultado, observou-se a formação da austenita reversa (microestrutura CFC) neste aço, e que a presença desta fase no aço aumenta de acordo com o aumento da temperatura de ensaio. Além disso, em temperaturas abaixo de 670°C, a fração máxima transformada não passa de 15%. Isto significa que, para uma reversão de austenita em maiores proporções é necessário que o SCR13 seja submetido a temperaturas acima de 670°C.

Palavras-chave: Aços Inoxidáveis Martensíticos, Austenita Reversa, Difração de raios X In-Situ, Curvas TTT

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

CONSTRUCTION OF TIME-TEMPERATURE-TRANSFORMATION CURVES
FOR A SUPERMARTENSITIC STEEL BY IN-SITU
X RAY DIFFRACTION

Felipe Laterza Rodrigues

September/2017

Advisor: Adriana da Cunha Rocha

Course: Metallurgical Engineering

The main objective of this study was to analyze the transformation of the constituent phases of a super Chrome 13 at several temperatures during the experiment (real time), as well as to construct the time-temperature-transformation diagram of the appearance of austenite in this steel. The experiment subjected samples of this steel at temperatures of 600°C to 750°C in a furnace coupled to an x-ray diffractometer over a 68-min interval. In order to analyze in real time the transformation of the present phases, six in-situ scans were performed during each temperature (600°C, 650°C, 675°C, 700°C, 725°C and 750°C). As a result, the formation of the reverse austenite (CFC microstructure) was observed in this steel, and that the presence of this phase in the steel increases according to the increase of the test temperature. Furthermore, at temperatures below 670°C, the maximum transformed fraction does not exceed 15%. This means that, for a reversal of austenite in larger proportions, the SCR13 must be subjected to temperatures above 670 ° C.

Keywords: Martensitic Stainless Steels, Reverse Austenite, In-Situ X-Ray Diffraction, TTT Curves

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Aços Inoxidáveis.....	3
2.1.1.	Aços Supermartensíticos.....	4
2.1.2.	Aço Super Cromo 13	6
2.2	Austenita.....	7
2.2.1	Austenita Retida e Reversa	9
2.3	Principais métodos de medição de austenita retida e austenita reversa.	10
2.3.1	Método de Rietveld.....	11
2.4	Difração de Raios X.....	13
2.4.1	O Espectro de Raios X.....	13
2.4.2	Lei de Bragg.....	14
2.4.3	Geometria de um difratômetro de Raios X.....	15
2.4.4	DRX em alta temperatura	16
2.5	Diagrama TTT.....	16
2.5.1	Construção Diagrama TTT	17
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
4.1.	Construção das curvas isotérmicas:	22
4.2.	Construção das curvas Tempo-Temperatura-Transformação	26
4.3.	Análise e discussão dos resultados.....	27
5.	CONCLUSÃO.....	29
6.	TRABALHOS FUTUROS.....	30
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Efeito da Temperatura na taxa de corrosão, corrosão localizada e corrosão sob tensão por sulfetos de um AISI420 e de um aço supermartensítico (0,02C – 12Cr – 5,5Ni – 2Mo) [3].....	5
Figura 2: Diagrama experimental mostrando os limites das fases austenítica, ferrítica e martensítica como função do teor de Cr, Ni e Mo para 0,01%C após austenitização a 1050°C e resfriamento ao ar [14].....	7
Figura 3: Influência da temperatura de revenido no limite de escoamento (LE-0,2), limite de resistência (LR), energia absorvida no ensaio Charpy e austenita retida de AISIM Média Liga.....	8
Figura 4: Austenita (em branco) dispersa entre as plaquetas de martensita e nos contornos de grão [15].....	9
Figura 5: Ajuste pelo Método de Rietveld [32].....	11
Figura 6 - Representação de um espectro de emissão de raios X. Adaptado de [29].....	14
Figura 7 - Difração de raios X por um cristal [30].....	15
Figura 8 - Difrátômetro de Bragg-Brentano.....	15
Figura 9 - Difrátograma padrão de Alumínio [29].....	16
Figura 10 - Diagrama TTT para o aço AISI4130 contendo 0,30%C-0,64%Mn-1,0%Cr-0,24%Mo de acordo com o ASM Handbook.....	18
Figura 11 - Amostra do tubo submetida ao ensaio.....	19
Figura 12 - Forno acoplado ao difratômetro de raios X.....	20
Figura 13 - Difrátômetro modelo D8 Discovery.....	20
Figura 14 - Quantificação pelo método de Rietveld no programa Diffrac Plus TOPAS.....	21

Figura 15 - Curva isotérmica da fração transformada (% vol austenita) x tempo (s) em T= 600°C.....	22
Figura 16 - Curva isotérmica da fração transformada (% vol austenita) x tempo (s) em T= 650°C.....	23
Figura 17 - Curva isotérmica da fração transformada (% vol austenita) x tempo (s) em T= 675°C.....	24
Figura 18 - Curva isotérmica da fração transformada (% vol austenita) x tempo (s) em T= 700°C.....	24
Figura 19 - Curva isotérmica da fração transformada (% vol austenita) x tempo (s) em T= 725°C.....	25
Figura 20 - Curva isotérmica da fração transformada (% vol austenita) x tempo (s) em T= 750°C.....	26
Figura 21 - Curvas isotérmicas das 6 temperaturas testadas compiladas em um único gráfico.....	26
Figura 22 - Diagrama Tempo-Transformação-Temperatura.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições típica de aços inoxidáveis martensíticos.....	5
Tabela 2: Composição química do aço SCR13.....	19
Tabela 3: Evolução de fases na temperatura 1 (600°C).....	22
Tabela 4: Evolução de fases na temperatura 2 (650°C).....	23
Tabela 5: Evolução de fases na temperatura 3 (675°C).....	23
Tabela 6: Evolução de fases na temperatura 4 (700°C).....	24
Tabela 7: Evolução de fases na temperatura 5 (725°C).....	25
Tabela 8: Evolução de fases na temperatura 6 (750°C).....	25

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) têm sido desenvolvidos por estarem sendo impulsionados pela indústria, principalmente a de petróleo, para serem ligas empregadas em larga escala nas atividades de exploração e produção de petróleo offshore. A sua aplicação é dada em diversos equipamentos que necessitam de uma elevada resistência à corrosão com elevada resistência mecânica.

Os AISM combinam alta resistência mecânica, boa tenacidade, alta resistência à corrosão, soldabilidade intermediária e menor custo quando comparados aos aços inoxidáveis duplex. Por esses motivos, eles se tornam uma alternativa adequada, principalmente no caso de tubulações utilizadas na indústria de óleo e gás. As propriedades mecânicas deste tipo de aço, em particular a tensão de escoamento, são fortemente dependentes do teor de austenita retida. Essa microestrutura, por sua vez, depende fortemente do tratamento térmico. O tratamento térmico consiste em uma austenitização, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente para promover a formação de martensita, e em seguida é feito o revenimento, alcançando a microestrutura requerida de martensita revenida e austenita retida.

Elementos de ligas são adicionados para conferir as propriedades desejadas. São eles: cromo (Cr), molibdênio (Mo), tungstênio (W), cobre (Cu) e vanádio (V). Além disso, é necessário controlar os teores de C e impurezas, assim como enxofre (S) e fósforo (P) a fim de mantê-los extremamente baixos. A fim de substituir as características austenitizantes do carbono, visto que este se apresenta em baixíssimas concentrações, o níquel (Ni) pode ser adicionado e assim favorecer uma microestrutura martensítica à temperatura ambiente nessas ligas. Por outro lado, os elevados teores de Ni podem favorecer o surgimento de austenita reversa e retida durante o tratamento de têmpera e de revenido.

Neste trabalho, amostras de aço inoxidável supermartensítico com 13%Cr foram submetidas à temperatura de 600°C a 750°C por cerca de 68 min em um forno acoplado a um difratômetro de raios X. Foram realizadas várias varreduras in-situ, durante os diferentes tempos de aquecimento deste material, com o objetivo de analisar em tempo real a transformação das fases constituintes. Observou-se a formação de austenita reversa neste aço ao longo do tempo de aquecimento. Como foi construída uma relação entre tempo e percentual de austenita reversa após a série de varreduras, a coleta de dados para a construção da curva TTT foi possível. Para isso, o percentual mínimo de austenita

reversa encontrado em todas as curvas nas diferentes temperaturas, afim de possibilitar a construção da TTT, era de 5% de austenita.

Dessa forma, foi possível estabelecer a relação entre tempo e temperatura para um percentual de austenita igual a 5% e construir a curva TTT que representa a transformação de ferro alfa em austenita. Além dessa curva, mesmo com um número menor de pontos, foi possível construir as curvas para percentuais de 15%, 30%, 45% e 60% da transformação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços Inoxidáveis

São ligas a base de ferro, contendo no mínimo 10,5% de cromo em sua composição, conferindo uma elevada resistência à corrosão. Elementos de liga podem ser adicionados, ocasionando assim melhoras à resistência mecânica e possibilidade de resistir à corrosão em diferentes ambientes de aplicação. A microestrutura do aço inoxidável vai depender de sua composição química, podendo esta ser classificada em cinco famílias básicas: austenítico, ferrítico, martensítico, dúplex (ferrítico-austenítico) e endurecível por precipitação.

Austeníticos

São ligas de baixo carbono não-magnéticas de Fe-Cr-Ni contendo tipicamente 8% de níquel. A sua microestrutura austenítica apresenta estrutura cúbica de face centrada (CFC) e estes aços apresentam boa tenacidade e soldabilidade [1]. Para melhorar suas propriedades, diferentes elementos de liga, como molibdênio (Mo), titânio (Ti) e cobre (Cu), podem ser adicionados garantindo melhor resistência à corrosão [1].

Ferríticos

São ligas ferromagnéticas de Fe-Cr com baixo teor de carbono e contendo teor de Cromo de 12 a 17% em peso, resultando em uma resistência mecânica limitada. A microestrutura ferrítica é cúbica de corpo centrado (CCC) e essas ligas não são endurecíveis por tratamento térmico [1]. O baixo teor de níquel dos aços ferríticos resulta normalmente em ligas de baixo custo. Além da vantagem econômica, apresentam boa ductilidade, razoável soldabilidade, mas limitada resistência à corrosão e tenacidade quando comparados com os austeníticos mais comuns.

Martensíticos

São ligas ferromagnéticas de cromo e carbono que possuem uma estrutura cristalina distorcida de corpo centrado (martensítica) e são endurecíveis por tratamentos térmicos. Contém um percentual de 12 a 14% de cromo e o teor de carbono pode exceder 1,2%, o que aumenta o potencial de resistência e dureza, mas diminui a ductilidade e tenacidade [1]. Os aços inoxidáveis martensíticos (AIM) têm como principal finalidade

serem empregados em componentes resistentes ao desgaste e à corrosão como peças internas de válvulas, discos de freios na indústria automotiva e instrumentais de corte, tais como facas e bisturis.

Endurecíveis Por Precipitação

São ligas de Fe-Cr-Ni que são endurecíveis por tratamento de envelhecimento pela precipitação de compostos intermetálicos formados pela adição de elementos como alumínio, cobre, titânio e nióbio [1]. Tem boa ductilidade e tenacidade, com moderada resistência à corrosão.

Duplex

Aços inoxidáveis duplex são assim nomeados devido a sua microestrutura de duas fases, constituída por grãos de ferrita (δ), com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), e austenita (γ), de estrutura cúbica de face centrada (CFC). A resistência mecânica e à corrosão intergranular dos aços duplex é bem mais alta do que a dos aços inoxidáveis austeníticos mas seu processamento em geral, particularmente em conformação mecânica a quente é pior que os austeníticos.

2.1.1. Aços Supermartensíticos

Das diferentes famílias de aços inoxidáveis, os duplex apresentam excelentes características de resistência a corrosão e propriedades mecânicas, mas o custo elevado ainda o mantém como alternativa pouco econômica. Por outro lado, materiais mais baratos, como os aços AISI 410 e 420, possuem alta tensão de escoamento, mas perdem em resistência a corrosão, tenacidade e soldabilidade. Através da redução do teor de C e adição de elementos de liga como o Ni e Mo, essas características podem ser melhoradas, levando a uma nova classe de aços inoxidáveis conhecidos como supermartensíticos [2].

Comparado com seus antecessores, os aços inoxidáveis supermartensíticos possuem maior resistência a corrosão uniforme e localizada, assim como à corrosão sob tensão fraturante associada a sulfetos (Figura 1). Além disso, possuem maiores limites de escoamento e resistência em relação aos aços inoxidáveis duplex [3,4].

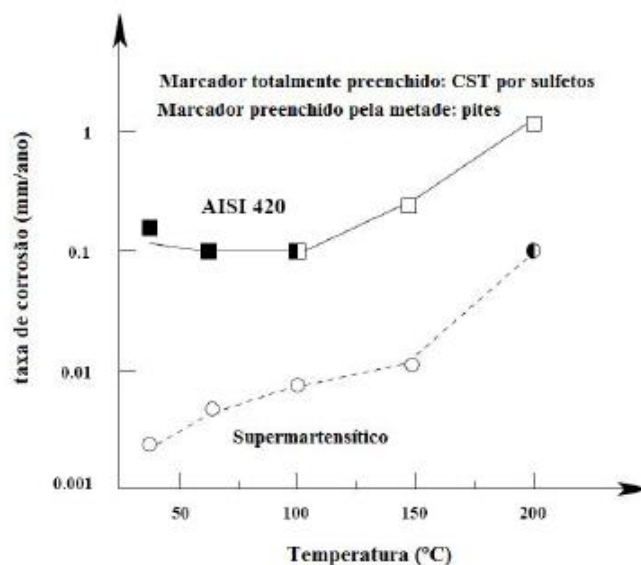


Figura 1 - Efeito da Temperatura na taxa de corrosão, corrosão localizada e corrosão sob tensão por sulfetos de um AISI420 e de um aço supermartensítico (0,02C – 12Cr – 5,5Ni – 2Mo) [3]

O tratamento térmico realizado nesses aços consiste em uma austenitização, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente para promover a formação de martensita, e em seguida é feito o revenimento, alcançando a microestrutura requerida de martensita revenida e austenita retida.

Nos dias atuais, os aços supermartensíticos dividem-se em três grupos: baixa, média e alta liga, os quais tem suas respectivas faixas de composição mostradas na Tabela 1. As três classes possuem propriedades mecânicas semelhantes, diferindo entre si quanto a sua resistência a corrosão e temperatura de início de formação da martensita, (M_s). A escolha da classe mais adequada a uma determinada aplicação dependerá da natureza e agressividade do ambiente ao qual o aço será submetido [5,6]. Estas ligas têm sido modificadas pela adição de elementos como o Ti e o Nb, que trazem efeitos satisfatórios de refino de grão e aumento da resistência a corrosão ao aço [7].

Tabela 1 - Composições típica de aços inoxidáveis martensíticos

Ligas	% C (máx)	% N (máx)	% S (máx)	% Si (máx)	% Mn (máx)	% P (máx)	% Cu (máx)	% Cr	% Ni	% Mo
Baixa Liga	0,015	0,012	0,002	0,4	2	0,03	0,2 a 0,6	10,5 a 11,5	1,5 a 2,5	0,1
Média Liga	0,015	0,012	0,002	0,4	2	0,03	0,2 a 0,6	11 a 13	4 a 5	1 a 2
Alta Liga	0,015	0,012	0,002	0,4	2	0,03	0,2 a 0,6	11 a 13	6 a 7	2 a 3

2.1.2. Aço Super Cromo 13

O Super Cromo 13 é um aço inoxidável supermartensítico (AISM) composto pelos elementos Fe-Cr-Ni-Mo, que possui boa resistência à corrosão e soldabilidade além de alta resistência e tenacidade [8]. Como principais aplicações temos a indústria de exploração de petróleo e gás, além de ser importante para operação segura de materiais estruturais, como reatores nucleares, turbinas, pontes e outras grandes estruturas. Os AISM também são empregados em tubos sem solda longitudinal utilizados em perfuração, revestimento de poços de petróleo e produção ou injeção de fluidos.

Eles são economicamente mais viáveis quando comparados aos aços super duplex em mesmas aplicações [9]. Ao comparar os AISM com os martensíticos convencionais com 13% Cr, pode-se concluir que os AISM são mais eficientes devido a sua composição química, apresentando melhores propriedades mecânicas, soldabilidade e resistência à corrosão são mais elevadas do que os martensíticos convencionais.

O Super Cromo 13 apresentam uma considerável quantidade de elementos de liga, como Cr, Mo (até 2% em peso), Ni (de 4 a 6% em peso). Além disso são caracterizados como aços de ultrabaixo carbono por apresentarem C (<0,02% em peso). Um exemplo da eficiência dos elementos de liga, é que a adição correta de Mo pode minimizar a corrosão causada por CO₂ [10,11].

A combinação entre estes elementos de ligas em teores controlados possibilita uma estrutura completamente martensítica. Porém, através de tratamentos térmicos pode haver a formação de ferrita e austenita e essas três fases podem coexistir a temperatura ambiente.

Para aumentar os ajustes das propriedades mecânicas e de corrosão é feita a adição controlada dos elementos de liga e também tratamentos térmicos convenientes, com o intuito de formar precipitados (carbonitretos) finamente dispersos na matriz. O controle da microestrutura bem como o refino do tamanho de grão, estrutura homogeneizada, e a redução da segregação das impurezas ao longo dos contornos de grãos, é o fator mais efetivo para a melhoria da resistência à fragilização por sulfeto. A presença de H₂S no ambiente de trabalho desses materiais induz a corrosão sob tensão induzida por sulfeto tendo à temperatura ambiente a sua máxima susceptibilidade. A corrosão sob tensão tem sua máxima susceptibilidade a temperaturas maiores que 60°C [12,13].

Baseado em observações da microestrutura, Kondo et al.[14]. produziram um diagrama representando as fases encontradas à temperatura ambiente em aços

supermartensíticos, conforme Figura 2 [14]. Foi mostrado que, com o aumento do teor de Mo até 2%, a área correspondente a estrutura completamente martensítica é reduzida. De acordo com o diagrama, um aço contendo 13% Cr e 2% Mo deve possuir teor de Ni entre 4 e 8%, em peso. Acima de 8%, uma quantidade crescente de austenita retida é formada na microestrutura. Isto se deve ao fato de que a temperatura de início de formação da martensita é levada abaixo da temperatura ambiente, e como consequência disso, a transformação adifusional de austenita em martensita não pode ser contemplada sem que se realize resfriamento a temperaturas criogênicas.

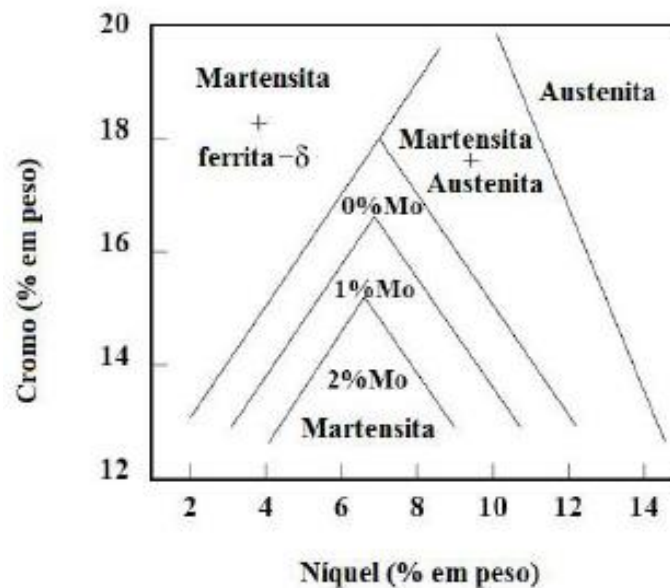


Figura 2 - Diagrama experimental mostrando os limites das fases austenítica, ferrítica e martensítica como função do teor de Cr, Ni e Mo para 0,01%C após austenitização a 1050°C e resfriamento ao ar [14]

2.2 Austenita

A austenita dos aços supermartensíticos pode resultar de diferentes ciclos térmicos. As formas de austenita resultantes são representadas na Figura 3, a qual também ilustra a influência destas sobre as propriedades mecânicas [15]. A adição de elementos de liga e redução da temperatura de início de transformação martensítica M_s conduz a uma transformação martensítica incompleta quando do resfriamento a partir do campo austenítico, tendo como consequência a formação da austenita chamada de Au1. Uma outra maneira de obtenção de austenita retida a temperatura ambiente dá-se através do tratamento de revenido em temperaturas intercríticas. O revenido conduzido pouco acima da temperatura Au1, levando em conta a natureza difusional da transformação, leva a

formação de uma austenita enriquecida em elementos de liga, os quais reduzem M_s e tornam a fase austenítica estável a temperatura ambiente.

Esta austenita, identificada como Au_2 e cuja morfologia pode ser vista na Figura 4 [15], apresenta-se finamente dispersa nos contornos e entre plaquetas de martensita, e é apontada por Niederau [16] com responsável pelo aumento da tenacidade do aço. Em temperaturas de revenido maiores (tipicamente acima de 620°C), ocorre a transformação parcial da martensita em austenita reversa instável, menos rica em elementos de liga, nomeada Au_3 , que resulta em martensita não revenida quando do resfriamento, fase frágil por excelência, que acaba por reduzir a tenacidade do aço.

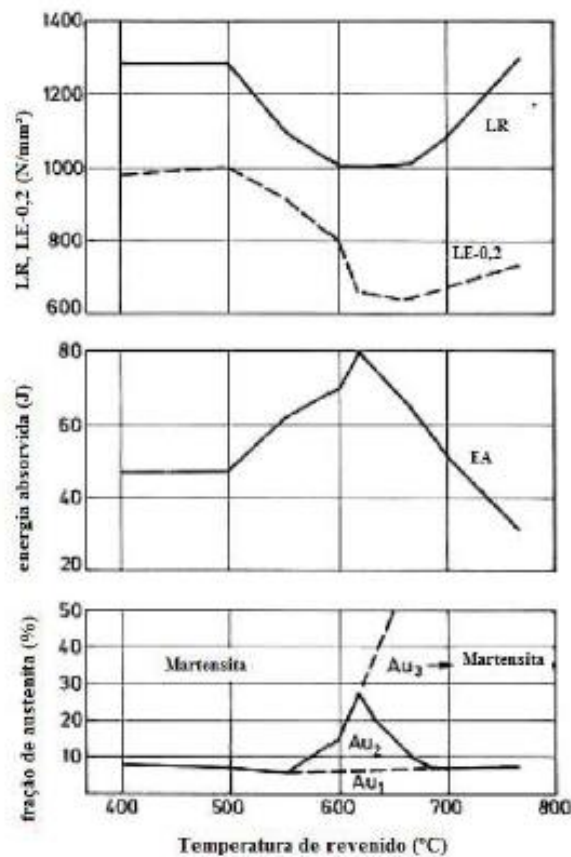


Figura 3 - Influência da temperatura de revenido no limite de escoamento (LE-0,2), limite de resistência (LR), energia absorvida no ensaio Charpy e austenita retida de AISIM Média Liga

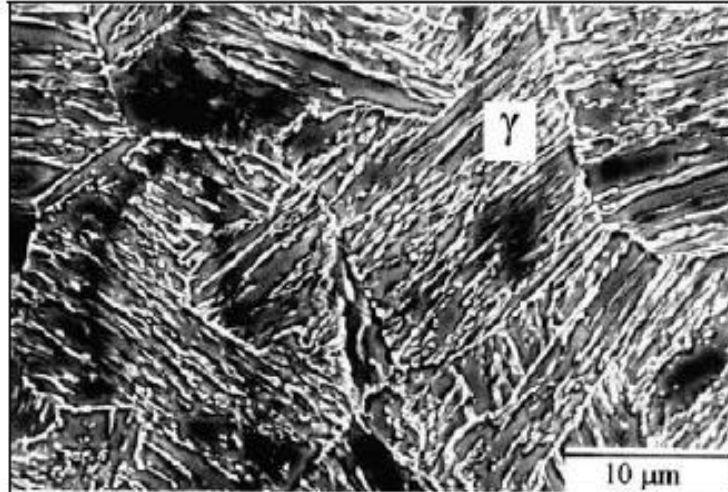


Figura 4 - Austenita (em branco) dispersa entre as plaquetas de martensita e nos contornos de grão [15]

2.2.1. Austenita Retida e Reversa

Durante o tratamento térmico de produção de martensita, é feito um resfriamento rápido. A parte que não se transformou durante esse resfriamento é chamada “austenita retida”, que tem coloração branca em fotomicrografias.

Depois da solubilização e têmpera, obtém-se uma liga com microestrutura martensítica, porém com elevada tensão interna resultando em fragilidade e elevada dureza [9]. Para produzir-se uma microestrutura correta de martensita revenida e austenita retida, após a têmpera, realiza-se o revenimento único ou duplo em altas temperaturas (entre 600°C e 800°C).

Devido à alta temperatura de revenimento, a martensita começa a se transformar em austenita, a qual denomina-se “austenita reversa”. O desempenho mecânico dos aços inoxidáveis supermartensíticos depende do teor de austenita retida estabilizada à temperatura ambiente [8,17]. A austenita retida aumenta a dureza do aço, especialmente em baixas temperaturas. Além disso, acredita-se que esta estrutura aumenta o fator de segurança contra a fragilização causada por sulfeto mesmo se a camada passivadora do aço é rompida [18].

Um efeito deletério da austenita retida é a instabilidade dimensional microestrutural, que pode ser inadmissível para certas aplicações. Há alguns meios para a sua remoção. Um deles é uma segunda etapa de revenido, entre 200 e 300°C, que transforma o resíduo de austenita em bainita. Outro meio é o uso de refrigeração mecânica

ou criogênica (dióxido de carbono, nitrogênio líquido) para efetuar o tratamento sub-zero, isto é, a redução de temperatura até a transformação completa.

Como as propriedades trazidas pela austenita retida podem ser benéficas ou malélicas dependendo das aplicações, torna-se imprescindível a medição da quantidade de austenita retida nas microestruturas de ligas AISM de modo a avaliar as quantidades presentes irão comprometer ou não o comportamento do material.

2.3. Principais métodos de medição de austenita retida e austenita reversa.

A austenita retida pode ser medida a partir de diferentes métodos, como por exemplo o método metalográfico, o método magnético e a difração de raios X.

O método metalográfico é bastante usual, podendo ser feito por comparação visual da microestrutura com padrões ou cartas, ou através da metalografia quantitativa utilizando softwares computacionais.

O método magnético padrão para determinação da fração de austenita retida, compara os valores da magnetização de saturação das amostras ligadas com o valor de uma amostra tomada como referência e com a mesma composição química, mas desprovida de austenita retida. A fórmula básica deste processo é [19]:

$$f_{\gamma} = \frac{B_{sat}^{ref} - B_{sat}^{liga}}{B_{sat}^{ref}} \times 100 \quad (1)$$

Onde B_{sat}^{ref} é a magnetização de saturação da amostra de referência e B_{sat}^{liga} da amostra ligada

A medição através da difração de raios X envolve a técnica de medição in-situ, onde é necessário o acoplamento de um artefato de temperatura (forno) ao difratômetro. Os dados obtidos nas sucessivas varreduras in-situ devem ser então tratados para o cálculo das frações volumétricas de austenita retida; um dos métodos para este cálculo é o Método de Rietveld. Neste método, o difratograma calculado com base na estrutura cristalina é refinado para uma correta aproximação do difratograma observado.

É importante ressaltar que, para o caso da medição de austenita reversa, ou seja, aquela observada apenas em temperaturas elevadas, a técnica de medição por raios X in-situ é uma das poucas capazes de realizar este tipo de medição em tempo real.

2.3.1. Método de Rietveld

O Método de Rietveld é um método matemático que realiza um ajuste de dados em estruturas cristalinas de materiais analisados por difração de raios X. O seu desenvolvimento foi importante no avanço da análise de padrões de difração, pois foi a primeira técnica que conseguiu trabalhar de forma confiável com a forte sobreposição dos picos de difração. Através deste método, é possível sobrepor um difratograma calculado a um difratograma observado, como representado na figura 5. O método em si, realiza o ajuste de dados levando em conta a varredura total e não apenas uma fase do material analisado. O refinamento é obtido pelo uso do método dos mínimos quadrados a partir do perfil das intensidades obtidas no difratograma [20, 21].

Seu uso possibilita uma melhora do padrão dos picos, quantificação de fases, detecção de orientações preferenciais e rugosidades superficiais, entre outros.

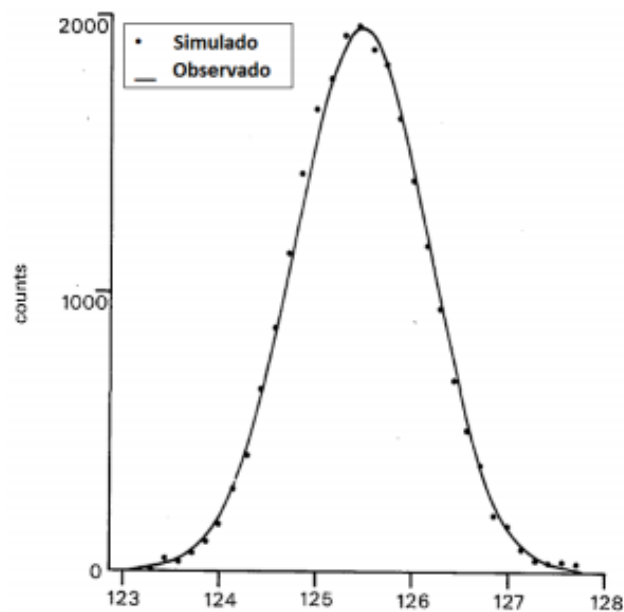


Figura 5 - Ajuste pelo Método de Rietveld [21]

A equação 2 [20] relaciona os parâmetros variáveis necessários para o ajuste do padrão de difração observado ao formato do pico.

$$y_{ci} = s \sum L_k F_k 2 k \Phi (2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (2)$$

onde y_{ci} = intensidade calculada de radiação no i -ésimo passo;

s = fator de escala;

Lk = representa o índice de Miller hkl para a determinada reflexão de Bragg;

Fk = fator de forma (estrutura);

Φ = função do perfil de reflexão;

Pk = função de orientação preferencial;

A = fator de absorção do material;

y_{bi} = intensidade do background no i -ésimo passo.

O método dos mínimos quadrados é utilizado para ajustar o padrão de difração observado ao padrão de difração calculado [20]. Este método utiliza os valores obtidos em Sy , como mostra a equação 3, para minimizar os erros durante os ciclos do refinamento.

$$Sy = \sum Wi (yi - yci) 2 i \quad (3)$$

onde $Wi = 1/yi$;

yi = intensidade observada no i -ésimo passo;

y_{ci} = intensidade calculada no i -ésimo passo.

Outra variante importante é o fator de escala que é uma constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos, sendo assim fundamental para melhorar a análise quantitativa das fases. A fração de cada fase é dada pela equação 4 [20]:

$$Wp = Sp (ZMV)p \sum Sj (ZMV)j N j=1 \quad (4)$$

onde Wp = fração em peso da fase p ;

S = fator de escala de Rietveld;

Z = número atômico da célula unitária;

M = massa da célula unitária;

V = volume da célula unitária.

Sobre a difração de raios X, por ser o método que será tratado neste trabalho, ele será apresentado no tópico a seguir.

2.4. Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica muito utilizada na área de caracterização microestrutural de materiais. Através dela é possível obter informações da ordem de 10-8 cm (1Å) [22]. Com esta técnica, pode-se identificar e quantificar as fases, analisar a textura e tensão residual de materiais, além de várias outras aplicações.

2.4.1. O Espectro de Raios X

Raios X são uma radiação eletromagnética, encontradas no espectro entre a radiação ultravioleta e os raios gama, com energia variando no intervalo de 200 eV a 30 MeV. Na técnica de difração os raios X têm comprimentos de onda variando de 0,5 a 2,5 Å [23].

Em um tubo de raios X, os raios X são produzidos quando elétrons são acelerados por um campo de alta tensão e colidem com um alvo metálico espalhando-se em todas as direções. O espectro de raios X gerado consiste de uma variação de comprimentos de onda e intensidade, dependendo da tensão do tubo.

A Figura 6 mostra uma curva contínua, denominada radiação branca (Bremsstrahlung), além de dois picos intensos, denominados de radiação característica. As diferentes linhas características correspondem às transições dos elétrons entre diferentes níveis de energia, sendo $K\alpha$ a transição de elétrons da camada L para a camada K e $K\beta$ da camada M para a camada K. Para o estudo de difração de raios X, são utilizados feixes monocromáticos pois apenas a linha $K\alpha$ possibilita melhores possibilidades de estudo [22, 23].

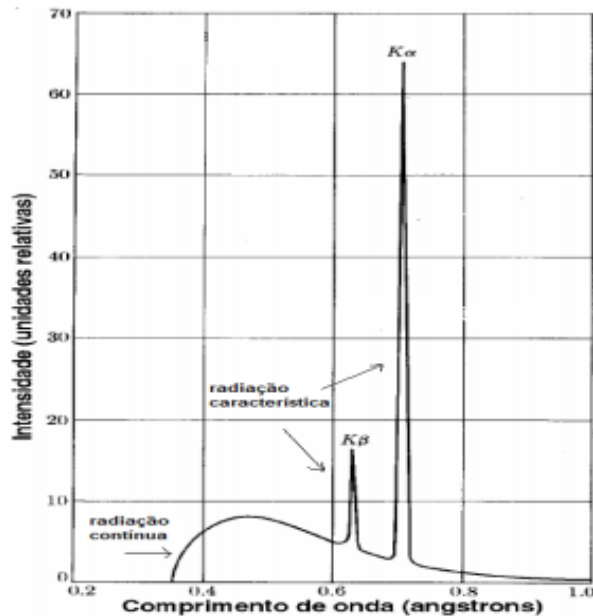


Figura 6 - Representação de um espectro de emissão de raios X. Adaptado de [23]

2.4.2. Lei de Bragg

No ano de 1913, W.L. Bragg abriu o caminho para a utilização bem-sucedida de uma técnica capaz de determinar estruturas cristalinas de metais e ligas, minerais, polímeros, compostos orgânicos e inorgânicos [23].

A lei de Bragg está interessada nos picos formados quando estes raios X espalhados possuem uma interferência construtiva, ou seja, isto ocorre quando as ondas destes raios, com fases separadas por um número inteiro de comprimento de onda, são somadas para formar uma nova onda com uma amplitude maior [24].

Na figura 7, se observa que a diferença de caminhos entre dois raios é dada por $d \cdot \sin \theta$, onde θ é o ângulo de incidência. Na interferência construtiva, a diferença de caminhos pode ser expressa em função de um número inteiro de comprimentos de onda, obtendo assim a equação 5 [22, 24]

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (5)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, e n é um número inteiro.

A expressão acima é conhecida como Lei de Bragg e desempenha papel fundamental no uso da difração de raios X para estudos cristalográficos.

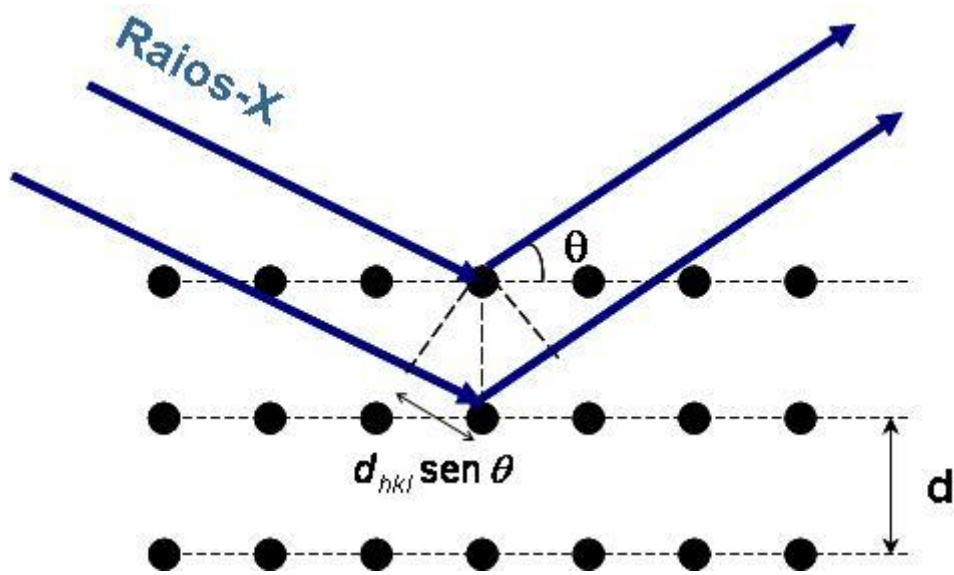


Figura 7 - Difração de raios X por um cristal

2.4.3. Geometria de um difratômetro de Raios X

Nos difratômetros, a geometria mais utilizada é a de Bragg-Brentano, onde um feixe de radiação monocromática, fixo, incide em uma amostra, rotacionada em um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move por um ângulo 2θ , como esquematizado na figura 8.

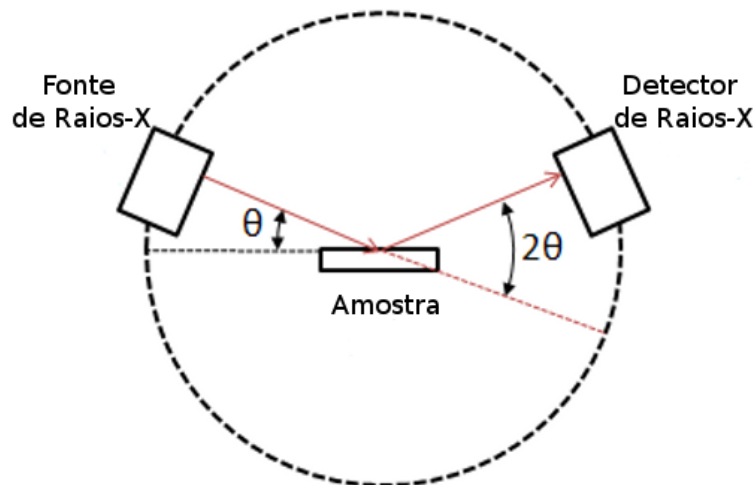


Figura 8 - Difratômetro de Bragg-Brentano

Na figura 9 vemos um padrão de difração obtido por contagens de um detector, esse é um difratograma da intensidade, onde o eixo das ordenadas é medido em contagens por segundo, em função da posição angular, medida em 2θ . De acordo com a posição das linhas de difração podemos interpretar os dados para identificação de fases, determinar o parâmetro de célula e os valores da distância interplanar (d) [24].

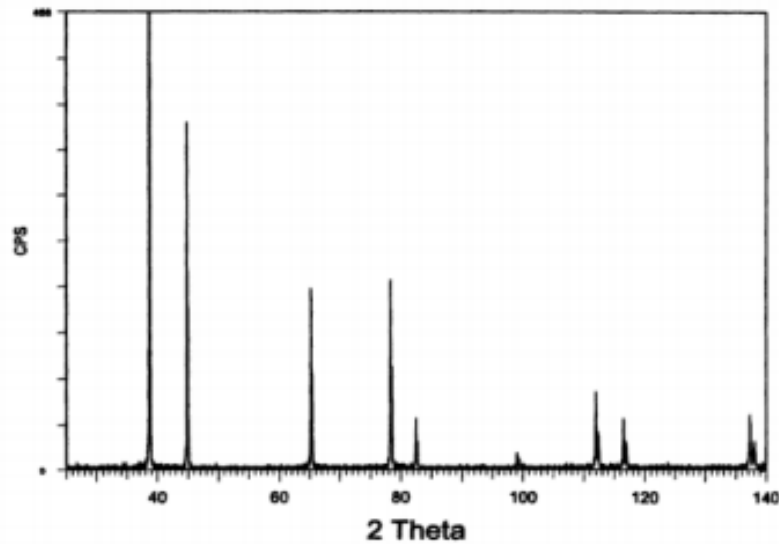


Figura 9 - Difratograma padrão de Alumínio [23].

2.4.4. DRX em alta temperatura

Durante as difrações de raios X, pode-se utilizar um acessório capaz de aquecer controladamente a altas temperaturas paralelamente à coleta do difratograma. Com isso, vários difratogramas podem ser coletados em diferentes condições de temperatura e tempo, visando estudar o equilíbrio do sistema e as mudanças de fases envolvidas.

2.5. Diagrama TTT

O diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) é formado de curvas que apresentam o início e término de transformações microestruturais dos aços, advindas de tratamentos térmicos para uma determinada temperatura e tempo.

Tratamentos térmicos são processos que permitem alterar as propriedades físico-mecânicas dos aços, utilizando ciclos de aquecimento e resfriamento, sob condições

controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de resfriamento. Tal processo é empregado quando se deseja adequar as características do material a uma etapa do processo de fabricação ou à condição de produto final. Para determinadas aplicações pode existir o interesse de alterar parcialmente características específicas, nestes casos é preciso combinar as etapas de aquecimento e resfriamento sob determinadas atmosferas ou meios que permitam atender esta alteração.

Alguns fatores têm influência direta na posição das linhas de início e fim de transformação das curvas TTT. Um deles é o teor de carbono. O tamanho dos grãos e a homogeneidade da austenita também podem influenciar no diagrama. Além disso, os elementos de liga (com exceção do cobalto) que são adicionados nos aços, deslocam as curvas de início e fim da transformação para a direita, o que significa que o processo será mais demorado.

Então, o diagrama TTT serve para auxiliar metalurgistas nos processos de tratamento térmico. Trata-se de uma espécie de diagrama que descreve o que acontece com o aço, por meio de um resfriamento a diferentes velocidades, em diversas temperaturas.

2.5.1. Construção Diagrama TTT

Os diagramas TTT são, normalmente, produzidos por exame metalográfico de uma série de corpos de prova mantidos por vários tempos em várias temperaturas entre os pontos de transformação microestrutural dos aços.

Frequentemente, mais que uma centena de corpos de prova são necessários para determinar um diagrama completo.

O procedimento usado na construção do diagrama TTT dos aços é aquecer o corpo de provas metalográfico até o campo austenítico por um tempo suficiente para que a mesma se homogeneíze (normalmente 1 hora). Uma vez que a austenitização esteja completa, uma série de amostras é resfriada rapidamente, normalmente por imersão em banho de sal fundido, até uma dada temperatura de transformação isotérmica. Os corpos de prova são mantidos, no banho de sal fundido, durante tempos variados e temperados até a temperatura ambiente. As amostras mantidas em tempos mais curtos se transformam completamente em martensita durante o resfriamento, pois não existe tempo suficiente para que haja transformação controlada por difusão. A Austenita, nas amostras mantidas por longos períodos de tempo, se transformará em Ferrita, Cementita, Perlita e/ou Bainita,

dependendo da temperatura e da composição do aço, pois a detenção das primeiras pequenas quantidades destas fases, combinadas com a Martensita restante, estabelecerão o tempo necessário para o início da transformação numa dada temperatura.

Finalmente, após mantidos por um longo período de tempo, numa dada temperatura, e não constatada a presença da Martensita o final da transformação pode ser estabelecido.

Quando este procedimento é repetido para uma larga faixa de temperaturas, então o diagrama TTT está completo. A Figura 10 mostra um exemplo de diagrama TTT.

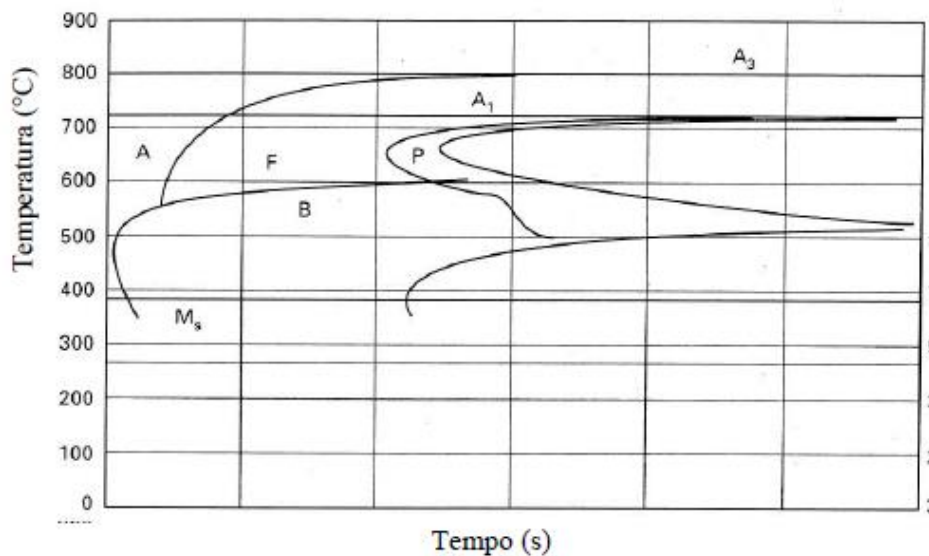


Figura 10 - Diagrama TTT para o aço AISI4130 contendo 0,30%C-0,64%Mn-1,0%Cr-0,24%Mo de acordo com o ASM Hamdbook

Embora o exame metalográfico das amostras de aço, mantidos isotermicamente por vários tempos, seja o método mais preciso para elaborar um diagrama TTT outras técnicas experimentais também são usadas. Medidas de Dureza, por exemplo, refletem as fases presentes na amostra transformada. Outra técnica utilizada, a Dilatometria, se baseia na variação dimensional que os corpos de prova apresentam devido as transformações de fases sofridas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O material que foi utilizado neste estudo foi um aço inoxidável supermartensítico 13Cr, com a seguinte composição.

Tabela 2 - Composição química do aço SCR13

Elemento	Fe	C	Cr	Ni	N	Mo
% Peso	bal	0,012	13	5	0,014	3

A figura 11 mostra um exemplar das amostras submetidas ao ensaio de alta temperatura. Elas foram extraídas de um tubo laminado a quente, com diâmetro de 133 mm e espessura de parede de 22,25 mm. Este tubo sofreu inicialmente uma austenitização na temperatura de 1000°C durante 30 min. e posteriormente o tubo foi temperado. Foram retiradas do tubo seis amostras com dimensões de 20 mm x 20 mm x 3 mm que foram submetidas a preparação metalográfica para retirada de impurezas superficiais e garantir superfícies planas e polidas em todas as faces das amostras.

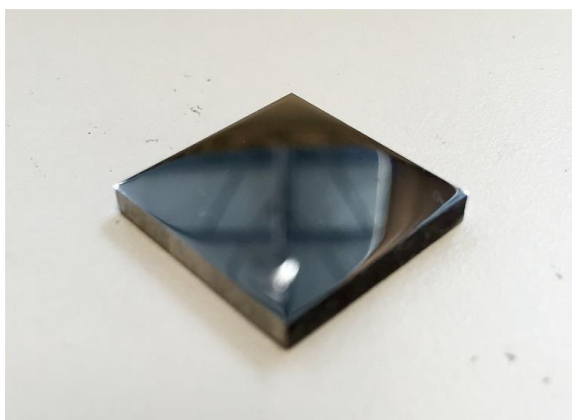


Figura 11 - Amostra do tubo submetida ao ensaio

Após preparação, as amostras foram então submetidas individualmente à faixa de temperatura de interesse (600°C -750°C) no interior de uma câmara de temperatura da marca Anton Paar® acoplada ao difrator de raios X, como mostra a figura 12. A taxa de aquecimento utilizada foi de 1°C/s. O tempo de permanência na temperatura de interesse foi de aproximadamente 4088 segundos (aproximadamente 68 min).



Figura 12 - Forno acoplado ao difratômetro de raios X

A difração de raios X foi realizada num Difratômetro modelo D8 Discover (Figura 13) da marca Bruker, utilizando uma radiação de Co (com comprimento de onda de $1,79\text{\AA}$) e detector do tipo Point Scanning Detector, modelo Lynx Eye PSD. A corrente e a voltagem utilizadas foram 40 mA e 35 kV. A faixa de varredura angular foi de 10° a 110° , com incremento de $0,001^\circ$ e velocidade de varredura $0,5\text{ s/step}$.

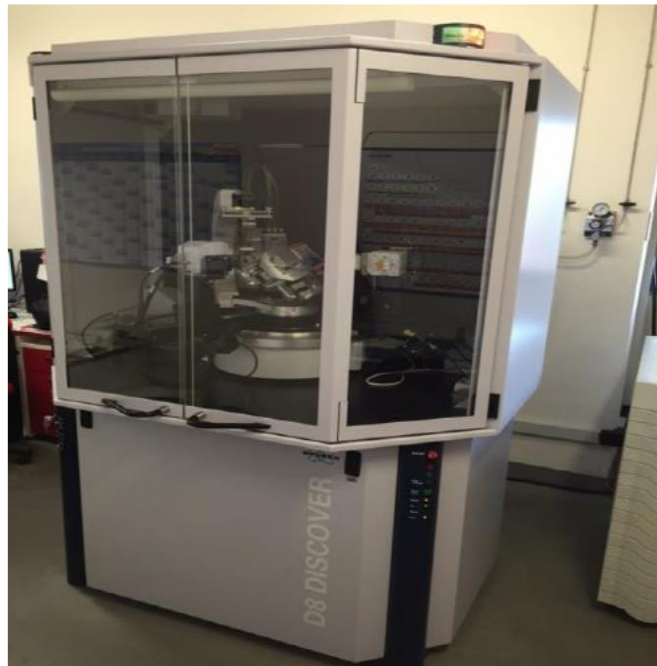


Figura 13 - Difratômetro modelo D8 Discovery

Para quantificar as fases formadas, foi realizada uma análise utilizando o Método de Rietveld, através do programa Diffrac Plus TOPAS apresentado na figura 14. Neste

programa foram introduzidos os parâmetros do material sob análise. O programa então gerou um difratograma calculado que foi refinado, utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados.

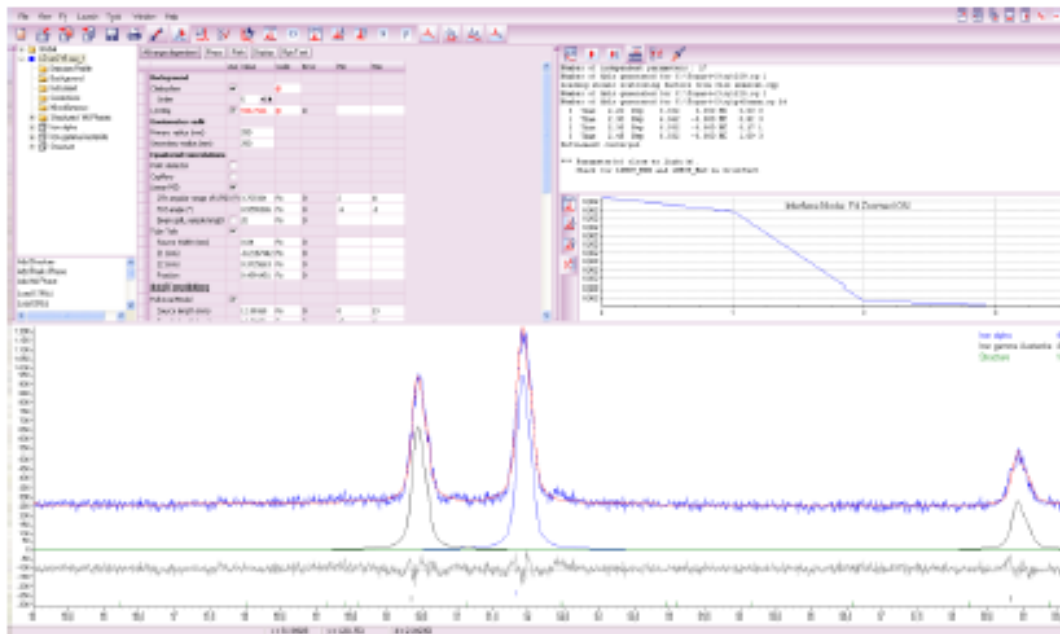


Figura 14 - Quantificação pelo método de Rietveld no programa Diffraction Plus TOPAS

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Construção das curvas isotérmicas:

A partir dos dados quantitativos da evolução percentual de Austenita Reversa em um aço supermartensítico (AISM) e a partir de 6 diferentes temperaturas entre 600°C e 750°C, a construção da curva TTT foi realizada da seguinte maneira.

Os dados de %volume austenita x tempo (s) para cada temperatura foram plotados em gráficos individuais para facilitar a análise da cinética de evolução de fase. Estes gráficos indicam a transformação isotérmica ao longo do tempo e serão utilizados na construção das curvas finais do diagrama Temperatura X Tempo.

As tabelas 3 a 8 e as figuras 15 a 20 apresentam todas as curvas plotadas nas condições isotérmicas.

- Temperatura 1 (600°C):

Tabela 3 - Evolução de fases na temperatura 1 (600°C)

Tempo (s)	% Fases		
	Ferrita	Austenita	Martensita
1022	99,72	0,28	0
1533	99,32	0,68	0
2044	98,75	1,25	0
2555	98,46	1,54	0
3066	98,36	1,64	0
3577	98,15	1,85	0
4088	98,05	1,95	0

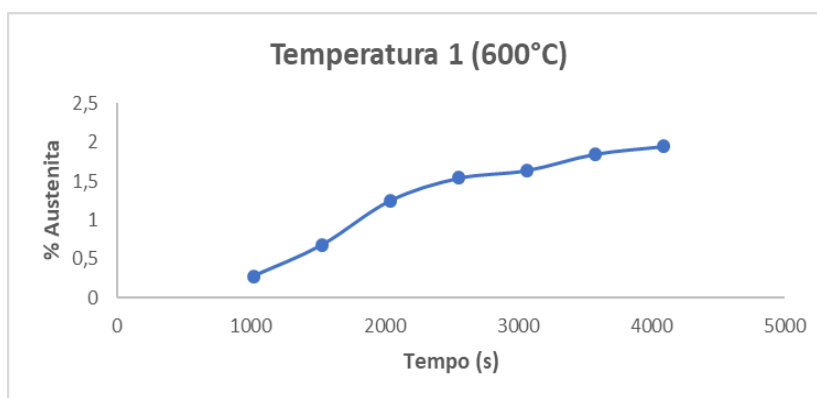


Figura 15 - Curva isotérmica da fração transformada (%vol austenita) x tempo (s) em T= 600°C

- Temperatura 2 (650°C):

Tabela 4 - Evolução de fases na temperatura 2 (650°C)

Tempo (s)	% Fases		
	Ferrita	Austenita	Martensita
1022	99,8	0,2	0
1533	99,55	0,45	0
2044	98,72	1,28	0
2555	97,74	2,26	0
3066	97,09	2,91	0
3577	95,99	4,01	0
4088	95,63	4,37	0

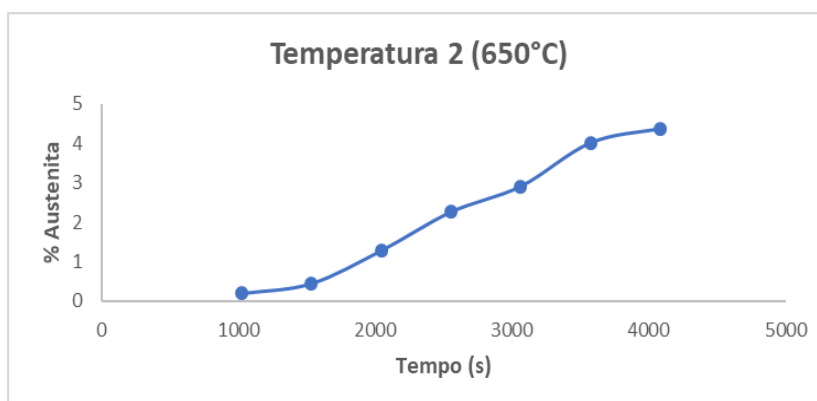


Figura 16 - Curva isotérmica da fração transformada (%vol austenita) x tempo (s) em T= 650°C

- Temperatura 3 (675°C):

Tabela 5 - Evolução de fases na temperatura 3 (675°C)

Tempo (s)	% Fases		
	Ferrita	Austenita	Martensita
1022	97,78	2,22	0
1533	97,46	2,54	0
2044	91,05	8,95	0
2555	85,95	14,02	0
3066	83,57	16,43	0
3577	79,82	19,31	0,87
4088	77,47	20,98	1,55

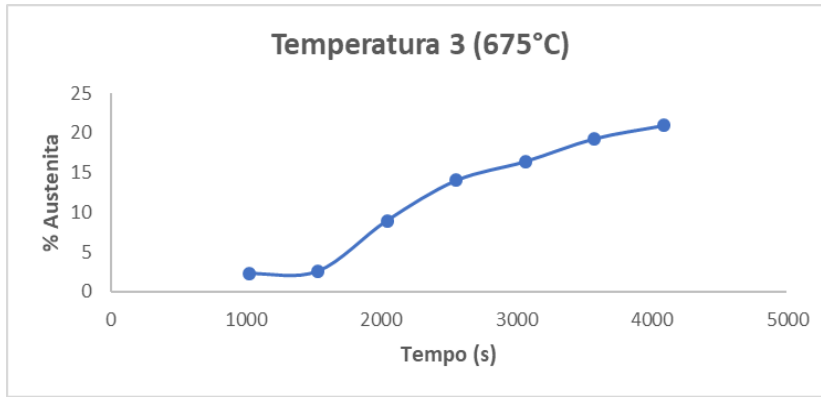


Figura 17 - Curva isotérmica da fração transformada (%vol austenita) x tempo (s) em T= 675°C

- Temperatura 4 (700°C):

Tabela 6 - Evolução de fases na temperatura 4 (700°C)

Tempo (s)	% Fases		
	Ferrita	Austenita	Martensita
1022	97,98	2,02	0
1533	85,37	14,63	0
2044	69,76	29,05	1,19
2555	63,17	35,95	0,88
3066	60,17	39,83	0
3577	57,52	41,86	0,62
4088	55,02	42,17	2,81

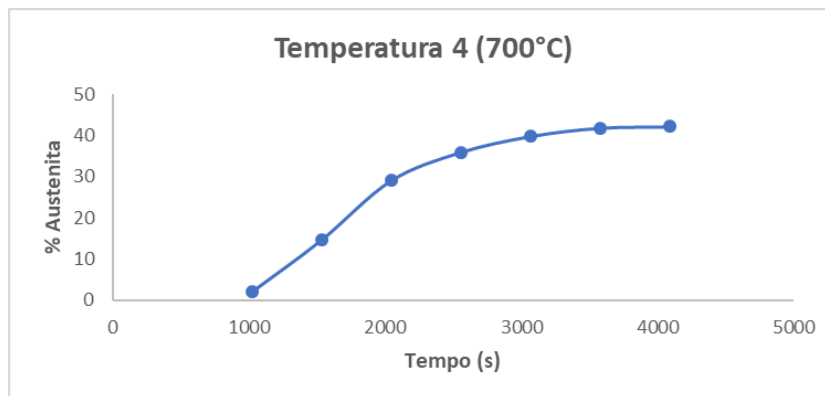


Figura 18 - Curva isotérmica da fração transformada (%vol austenita) x tempo (s) em T= 700°C

- Temperatura 5 (725°C):

Tabela 7 - Evolução de fases na temperatura 5 (725°C)

Tempo(s)	% Fases		
	Ferrita	Austenita	Martensita
1022	98,43	1,57	0
1533	69,91	30,09	0
2044	57,10	42,14	0,76
2555	51,71	47,16	1,13
3066	49,65	50,35	0
3577	48,87	51,13	0
4088	47,46	52,54	0

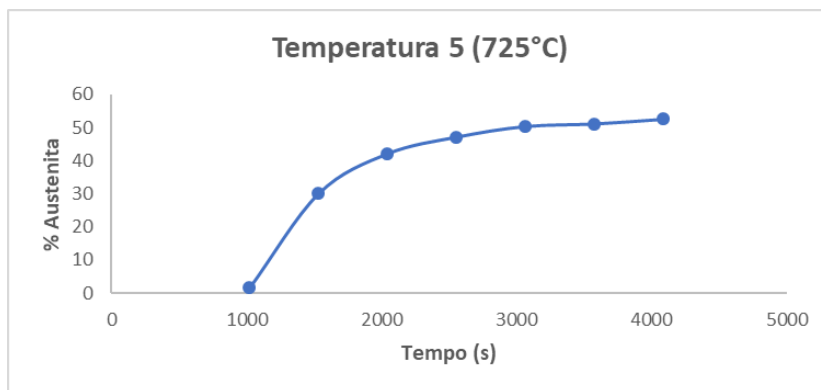


Figura 19 - Curva isotérmica da fração transformada (%vol austenita) x tempo (s) em T= 725°C

- Temperatura 6 (750°C):

Tabela 8 - Evolução de fases na temperatura 6 (750°C)

Tempo(s)	% Fases		
	Ferrita	Austenita	Martensita
1022	98,42	1,58	0
1533	50,06	49,94	0
2044	43,09	56,28	0,63
2555	40,3	59,7	0
3066	39,61	60,39	0
3577	38,21	61,62	0,17
4088	37,4	60,64	1,96

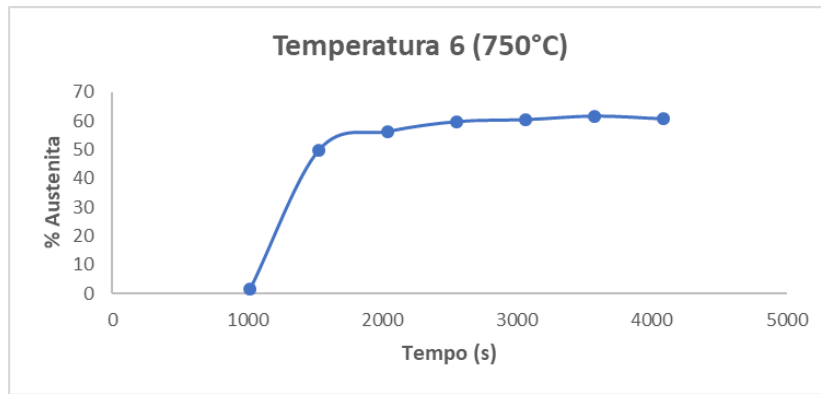


Figura 20 - Curva isotérmica da fração transformada (%vol austenita) x tempo (s) em T= 750°C

4.2 Construção das curvas Tempo-Temperatura-Transformação

Depois de plotadas as curvas separadamente, foi construído um único gráfico, figura 21, com todas as curvas encontradas para as 6 diferentes temperaturas, ou seja, cada curva representa a evolução do percentual de austenita para uma dada temperatura.

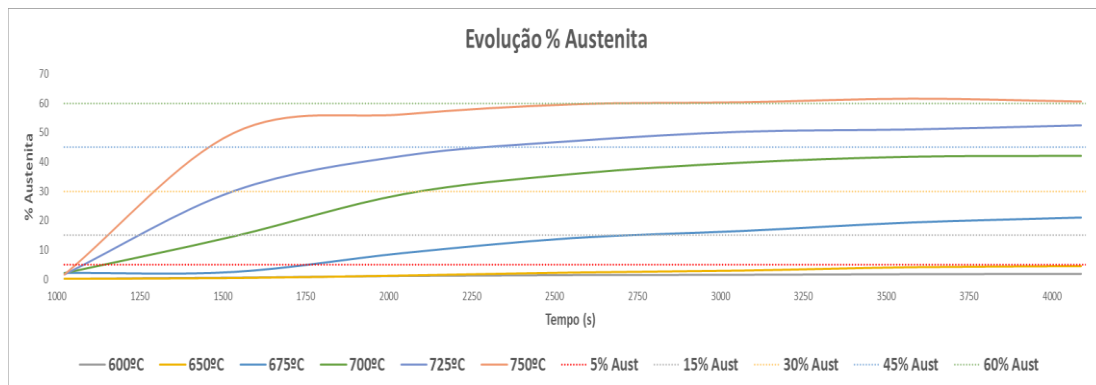


Figura 21 – Curvas isotérmicas das 6 temperaturas testadas compiladas em um único gráfico

Como foi construída uma relação entre tempo e percentual de austenita para cada isoterma, a coleta de dados para a construção da curva TTT foi possível. Para isso, foi identificado um percentual mínimo de austenita que seria capaz de ser encontrado nas curvas das diferentes temperaturas, sendo ele o percentual de 5% de austenita.

Dado esse percentual de austenita, foi traçada uma reta horizontal que cortou as curvas em tempos diferentes estabelecendo assim os tempos que atingimos o percentual desejado para cada temperatura. Sendo assim a relação entre as três variáveis foi encontrada e pôde ser repetida para os percentuais de 15%, 30%, 45% e 60% de austenita.

Através desse procedimento, as curvas que representam a transformação de ferrita em austenita foram plotadas, identificando assim a evolução da transformação microestrutural com o passar do tempo quando expostas a diferentes temperaturas.

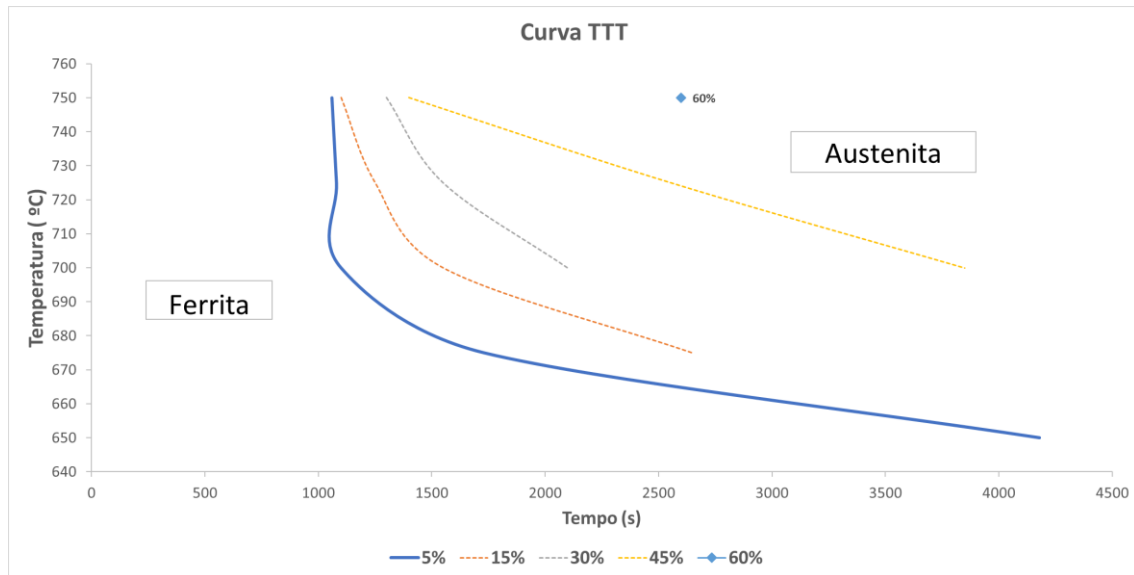


Figura 22 - Diagrama Tempo-Transformação-Temperatura

4.3 Análise e discussão dos resultados

Diagramas TTT permitem a análise da cinética de transformações isotérmicas em diversos materiais, mas principalmente nos aços. A obtenção destas curvas, no entanto, geralmente envolve processos térmicos trabalhosos e lentos. O cálculo dos valores transformados em tempo real possibilita a construção das curvas TTT de modo ágil e rápido. Além disso, a análise das transformações em tempo real permite a medição mais acurada do fenômeno em questão.

A construção de diagramas TTT através da técnica de difração de raios X in situ possibilitou a medição das frações volumétricas de austenita reversa, ou seja, foram calculados os valores da transformação (reversão) da martensita em austenita em temperaturas acima de 600°C, onde inicia-se esta transformação.

A análise das curvas % transformada x tempo, para cada temperatura estudada, indicou que a transformação ocorre de forma crescente com o tempo para todas as temperaturas, ou seja, quanto maior o tempo de permanência do aço em uma dada temperatura, maior será a fração de austenita reversa transformada. Uma análise de tendência destas curvas, através de regressão linear, indicou que os melhores ajustes, ou

seja, aqueles em que o fator coeficiente de determinação ou R-quadrado (R^2) se aproxima de 1, são aqueles nos quais as curvas seguem polinômios de ordem 5, com equações do tipo:

$$y = ax + bx^2 + cx^3 + dx^4 + ex^5, \quad (5)$$

Onde a, b, c, d, e são constantes específicas para cada curva.

A construção da curva TTT (Figura 22) indicou uma série de resultados importantes. Observa-se que temperaturas mais elevadas possuem uma cinética de transformação mais acelerada. Este fato é claramente apresentado na curva 5% de fração transformada. Após aproximadamente 17 minutos de transformação, observa-se a quantidade de 5% de austenita reversa para as temperaturas acima de 720°C. Observa-se ainda que, em qualquer temperatura acima do limite de 720°C a quantidade transformada é constante aos 17 minutos.

Outro fato importante a ser observado é que, em temperaturas abaixo de 670°C, a fração máxima transformada não passa de 15%. Isto significa que, para uma reversão de austenita em maiores proporções é necessário que o SCR13 seja submetido a temperaturas acima de 670°C.

No caso específico deste trabalho, a fração máxima transformada foi de aproximadamente 60% de austenita reversa, sendo possível apenas na temperatura de 750°C e após quase duas horas de permanência nesta temperatura.

5. CONCLUSÃO

- Quando submetidas a temperaturas mais elevadas, as amostras possuem uma cinética de transformação mais acelerada.
- Observa-se que, em qualquer temperatura acima do limite de 720°C a quantidade transformada de 5% é constante aos 17 minutos (1020 segundos).
- Em temperaturas abaixo de 670°C, a fração máxima transformada não passa de 15%. Com isso, para realizar uma reversão de austenita em maiores proporções é necessário que o SCR13 seja submetido a temperaturas acima de 670°C.
- A fração máxima transformada foi de aproximadamente 60% de austenita reversa, sendo possível apenas na temperatura de 750°C e após quase duas horas de permanência nesta temperatura.
- Não há um comportamento linear em relação a quantidade de austenita e à temperatura de aquecimento.

6. TRABALHOS FUTUROS

Para aprofundar futuramente os experimentos e investigações nesses aços supermartensíticos com 13% Cr propõe-se:

1. Realizar ensaios em tempos superiores aos 68 min. e em maiores temperaturas que as utilizadas nesse experimento para verificar se há alguma mudança microestrutural e de comportamento do aço em longos tempos de permanência em temperatura elevadas;
2. Estudar as relações entre a austenita reversa e a austenita retida neste material.
3. Adicionar as transformações para austenita retida na curva TTT em temperaturas abaixo de 600°C;
4. Realizar análises metalográficas e de microscopia ótica e eletrônica, para uma melhor compreensão das estruturas transformadas no aço SCR13.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DAVIS, J.R., **ASM Specialty Handbook – Stainless Steel**, 1 ed., ASM International, 1994
- [2] CARROUGE, Dominique. **Transformations in Supermartensitic Stainless Steels** Cambridge, 2002. Tese (pós-doutorado), Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, 2002.
- [3] DAVIS, J.R., Selection of Wrought Martensitic Stainless Steels. **ASM Metals Handbook**, 6:432-442, 1971.
- [4] DELEU, E.; DHOOGHE, A., and DUFRANE, J.J. Weldability and Hot Deformability of Different Supermartensitic Stainless Steel Grades by Weld Simulation testing. **Supermartensitic Stainless Steels '99'**, p. 232-240, 1999.
- [5] DHOOGHE, A. Supermartensitic stainless steels: a new family of steels in offshore applications. **Stainless Steel World**, p. 52-55, April, 1999.
- [6] TOUSSAINT, P.; DUFRANE, J. Advances in the making and base materials properties of supermartensitic stainless steels (SMSS). **Supermartensitic Stainless Steel 2002**, p.23-27, 2002
- [7] RODRIGUES, C.A.D.; LORENZO, P.L.D.; SOKOLOWSKI, A.; BARBOSA, C.A.; ROLLO, J.M.D.A. Titanium and Molybdenum content in Supermartensitic Stainless Steel. **Materials Science and Engineering A** 460-461, p. 149-152, 2007.
- [8] BOJACK, A.; ZHAO, L., *et al* “In-situ determination of austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel.” **Materials Characterization**, v. 71, p. 77-86, 2012.
- [9] CARROUGE, D. **Transformation in Supermartensitic Stainless Steels**. Tese, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom, 2002. 195 pp.
- [10] MA, X.P., WANG, L.J., LIU, C.M., SUBRAMANIAN, S.V. “Role of Nb in low interstitial 13Cr super martensitic stainless steel.” **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 22-23, p. 6812-6818, 2011.
- [11] CAMILLO, A. P. C., ROVERE, C. A., AQUINO, J. M., *et al*. “Efeito do 38 revenido na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos” **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 117-122, 2010.

- [12] ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-3 (2011): **Petroleum and natural gas industries Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys.**
- [13] JMENG, J., CHAMBERS, B., YUNOVICH, M. *et al.* “Effect of Alloying on Environmental Cracking Resistance of Stainless in CO₂. Environments with and without small amount of H₂S.” **Corrosion**, n. 1277, p. 1-15, 2012.
- [14] KONDO, K; UEDA, M.; OGAWA, K; AMAYA, H; HIRATA, H; TAKABE, H. Alloy Design of Super 13 Cr Martensitic Stainless Steel (Development of Super 13 Cr Martensitic Stainless Steel for Line Pipe-1) **Supermartensitic Stainless Steels ‘99’**, p.11-18, 1999.
- [15] BILMES, P.D.; LLORENTE, C.L.; MÉNDEZ, C.M.; GERVASI, C.A. Microstructure, Heat Treatment and Pitting Corrosion of 13CrNiMo Plate and Weld Metals. **Corrosion Science** 51, p.876-881, 2009.
- [16] NIEDERAU, H.J.: **Stahl u. Eisen**, vol. 98, p. 385-392, 1978
- [17] RODRIGUEZ, T.F.M. et al. “Quantificação de austenita retida por meio de difração de raios X”. **66º CONGRESSO ANUAL DA ABM**, p. 1780-1791, São Paulo, 2011.
- [18] L. Yuan, D. Ponge, J. Wittig, P. Choi, J.A. Jiménez, D. Raabe, “Nanoscale austenite reversion through partitioning, segregation and kinetic freezing: Example of a ductile 2 GPa Fe-Cr-C steel”, **Acta Materialia** (2012) 1359-6454
- [19] P. J. JACQUES et al, **Materials Science and Technology**, Vol.25, No.5 (2009), p.567.
- [20] YOUNG, R.A., **The Rietveld Method**, 1 ed., New York, Oxford University Press, 1995.
- [21] RIETVELD, H. M. “A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures”, **J. Appl. Cryst.** v. 2, n. 2, pp. 65-71, June 1969.
- [22] CULLITY, B.D., **Elements of X-Ray Diffraction**, 1 ed., Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

[23] SURYANARAYANA, C., NORTON, M.G., **X-Ray Diffraction: A Practical Approach**, 1 ed., New York, Plenum Press, 1998.

[24] ERDÓCIA, F. A. B., **Difração de Raios X em Minerais de Bauxita e Análise Através de Refinamento pelo Método de Rietveld**. Tese de M.Sc., UFPA, Belém, PA, Brasil, 2011.