

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO
RIO GRANDE DO SUL**

GABRIEL MASCHIO

**RETRATAMENTO TÉRMICO EM LIGA DE AÇO INOXIDÁVEL
SUPERMARTENSÍTICO: ESTUDO DOS EFEITOS MICROESTRUTURAIS E
MECÂNICOS**

**FELIZ
2022**

GABRIEL MASCHIO

**RETRATAMENTO TÉRMICO EM LIGA DE AÇO INOXIDÁVEL
SUPERMARTENSÍTICO: ESTUDO DOS EFEITOS MICROESTRUTURAIS E
MECÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

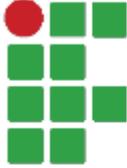
Linha de Pesquisa: Tecnologia da Transformação de Materiais

Orientador: Prof.^a Dr.^a Cinthia Gabriely Zimmer

Co-orientador: Prof. Dr. André Zimmer

FELIZ

2022

	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul.	
	Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais.	

ATA DA DEFESA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO

Aos dezanove dias do mês de janeiro do ano de 2022, às 13 h, utilizando a plataforma digital Google Meet, reuniu-se a distância em ato público a Banca Examinadora, ao final relacionada; ocasião em que se realizou a arguição do trabalho intitulado: **RETRATAMENTO TÉRMICO EM LIGA DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO: ESTUDO DOS EFEITOS MICROESTRUTURAIS E MECÂNICOS**, do discente **Gabriel Maschio**, orientado pela professora Dra. Cíntia Gabriely Zimmer (IFRS – *Campus* Feliz). Examinado o discente e seu Trabalho quanto a expressão do domínio do objeto de estudo, a Banca Examinadora, por unanimidade, apresenta o seguinte parecer: aprovado. Foi concedido um prazo de 60 dias para o(a) discente efetuar as correções sugeridas pela Banca Examinadora e entregar na Secretaria do Programa, o Trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma.

Concluídos os trabalhos, foi lavrada a presente ata, que segue assinada por respectivamente: todos os integrantes da banca, o orientador, co-orientador e o discente em defesa do Trabalho de Conclusão.

Prof. Dr. Afonso Reguly – UFRGS: _____
AFONSO REGULY:62849352004
 04 Digitally signed by AFONSO REGULY:62849352004
 Date: 2022.01.25 09:37:52 -03'00'

Prof. Dr. Cléber de Lima Lessa – IFRS: _____
Cleber Rodrigo de Lima Lessa Assinado digitalmente por Cleber Rodrigo de Lima Lessa
 CN: Cleber, OU=IFRS, O=Instituto Federal do Rio Grande do Sul,
 C=Brasil, email=Cleber.Lessa@ifrrs.edu.br
 Reason: Eu estou aprovando este documento com minha assinatura de vinculação legal
 Localização: sua localização de assinatura aqui
 Date: 2022.01.25 10:10:01 -03'00'
 Full Name Length: 13.1.1

Eng. Dra. Elisabete Pinto da Silva – Parkwind: Elisabete Pinto da Silva

Co-orientador Prof. Dr. André Zimmer – IFRS: _____


Orientadora Profa. Dra. Cíntia Gabriely Zimmer: _____
Cíntia Zimmer Assinado digitalmente por Cíntia Zimmer
 CN: Cíntia, OU=IFRS, O=Instituto Federal do Rio Grande do Sul,
 C=Brasil, email=Cintia.Zimmer@ifrrs.edu.br
 Reason: Eu estou aprovando este documento com minha assinatura de vinculação legal
 Localização: sua localização de assinatura aqui
 Date: 2022.01.25 10:10:01 -03'00'
 Full Name Length: 13.1.1

Discente Gabriel Maschio: Gabriel Maschio

RESUMO

Componentes mecânicos para aplicações críticas demandam propriedades criteriosas, as quais estão diretamente correlacionadas à composição e à microestrutura do material. Equipamentos para exploração de petróleo exigem atenção especial, pois erros de fabricação podem gerar falhas e possíveis catástrofes. Nesses casos, ligas com alta resistência à corrosão, como por exemplo o aço inoxidável, são amplamente utilizadas. Além disso, os tratamentos térmicos são essenciais para atingir os propósitos de aplicação. Quando um metal tratado termicamente não atinge as propriedades especificadas em projeto, muitas vezes, se recorre ao retratamento térmico, visando a correção de características que não tenham sido atendidas. Apesar dessa prática ser comumente empregada, há poucas informações na literatura sobre os efeitos do retratamento térmico de metais. Dessa maneira, esta investigação analisa o aço inoxidável supermartensítico temperado e revenido, sendo uma das ligas metálicas mais utilizadas na construção de equipamentos de completação de poços de óleo e gás. Para tanto, amostras dessa liga foram tratadas e retratadas termicamente por uma até seis vezes, com objetivo de delinear as características morfológicas da microestrutura e propriedades mecânicas decorrentes dessa prática. Feito isso, análises metalográficas, testes de tração e impacto Charpy foram conduzidos em cada amostra retratada. A análise microestrutural revelou o refinamento do grão a cada retratamento térmico e uma alteração não linear da fração da austenita retida e das propriedades mecânicas. Conclui-se que cada novo retratamento térmico promove duas principais alterações na microestrutura resultante, o refinamento de grão e a variação no teor de austenita retida. Como este último não é linear, os resultados de propriedades mecânicas são distintos a cada retratamento térmico. As variações obtidas no tamanho de grão e na fração de austenita retida poderiam ainda resultar em distintos comportamentos de outras propriedades importantes do material, como por exemplo, sua resistência a diversos mecanismos de corrosão e sua susceptibilidade da fragilização por hidrogênio e sua resistência à fluência.

Palavras-chave: Aço inoxidável supermartensítico; Retratamento térmico; Microestrutura; Austenita retida; Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Mechanical components for critical applications demand solid properties, which are directly related to the material chemical composition and microstructure. Equipment used in oil and gas wells require special attention, because errors on their building might lead to failures or even catastrophes. In these cases, high corrosion resistance alloys such as stainless steels, are widely used. Furthermore, heat treatments are essential to achieve application purposes. When a material does not meet the specified properties, in many cases the heat retreatment is performed in order to adjust the features that have not been met. Although this process is commonly used, there are only a few sources of literature about the effects of metals heat retreatment. Thus, this investigation analyses the supermartensitic stainless steel quenched and tempered, which is one of the most used metallic alloys for building oil and gas well completion equipment. Therefore, samples of this material were heat treated and retreated from one to six times in order to map the morphological characteristics of microstructure and mechanical properties resulting from this process. Once done, metallographic analyses, tensile tests and Charpy impact tests were performed on each retreated sample. The analyses over microstructure showed a grain refinement after each heat retreatment and a non-linear variation of retained austenite portion and of mechanical properties. The conclusion is that each heat retreatment promotes two main changes in the resulting microstructure, the grain refinement and the variation in the content of retained austenite. As the latter is not linear, the results of mechanical properties are different for each heat retreatment. The variations observed in the grain size and in the contents of retained austenite can result in different behaviors of other important properties of the material, such as its resistance to some corrosion methods, its susceptibility to hydrogen embrittlement and its fluency resistance.

Keywords: Supermartensitic stainless steel; heat retreatment; microstructure; retained austenite; mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de um poço de exploração de petróleo	12
Figura 2 – Exemplos de equipamentos de completção de poços de petróleo	14
Figura 3 - Representação esquemática de um reservatório de petróleo	19
Figura 4 - Equipamento de completção utilizado na coluna responsável pelo transporte de petróleo e gás desde o reservatório até a superfície	21
Figura 5 - Equipamento de completção atuando como barreira de segurança.....	23
Figura 6 - Efeito da adição de elementos de liga na taxa de corrosão de um aço inoxidável com 13%Cr	28
Figura 7 – Diagrama de fases para o sistema Fe-Cr.....	31
Figura 8 - Diagrama de fases o sistema Fe-Cr + 2,4%Mo.....	32
Figura 9 - Diagrama de fases para o sistema Fe-Cr + 2,5%Mo.....	33
Figura 10 - Dureza aço inoxidável 13Cr em funo da temperatura de revenimento	34
Figura 11 – Figura esquemática das transformaoes decorrentes durante o processo de têmpera, em nível cristalino	36
Figura 12 – Diagrama tempo-temperatura-transformao (TTT) genérico para aços.....	37
Figura 13 – Diagrama tempo-temperatura-transformao (TTT) para um aço ligado.....	38
Figura 14 - Microestrutura de um aço inoxidável supermartensítico revenido, mostrando a austenita retida.....	40
Figura 15 - Microestrutura de um aço inoxidável supermartensítico 13Cr contendo ilhas de ferrita (δ)	41
Figura 16 – Ilustrao esquemática da sensitio em aço inoxidável, caractertico pela formao de carbonetos de cromo ao longo dos contornos de grãos	43
Figura 17 - Exemplos de tratamentos térmicos cíclicos	45
Figura 18 - Micrografia do tubo de aço inoxidável supermartensítico apresentada no certificado de qualidade do fabricante. Microestrutura caractertica de martensita revenida e fraoes de austenita retida	48
Figura 19 - Esquema de retirada das amostras do tubo.....	49
Figura 20 - Tratamento de têmpera e revenimento realizado no aço inoxidável supermartensítico	51
Figura 21 – Imagem esquemática mostrando a posio de retirada dos corpos de prova para o ensaio de traço	54
Figura 22 - Dimensões dos corpos de prova de para o ensaio de traço.....	54
Figura 23 – Figura esquemática da posio de retirada dos corpos de prova para o ensaio de impacto Charpy	55
Figura 24 - Dimensões dos corpos de prova do ensaio de impacto Charpy.....	55
Figura 25 - Micrografia da amostra 00. Microestrutura caractertica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificao 500x	57

Figura 26 - Micrografia da amostra 01. Microestrutura característica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificação 500x	58
Figura 27 - Micrografia da amostra 02. Microestrutura característica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificação 500x	58
Figura 28 - Micrografia da amostra 03. Microestrutura característica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificação 500x	59
Figura 29 - Micrografia da amostra 04. Microestrutura característica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificação 500x	59
Figura 30 - Micrografia da amostra 05. Microestrutura característica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificação 500x	60
Figura 31 - Micrografia da amostra 06. Microestrutura característica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificação 500x	60
Figura 32 – Micrografia obtida em MEV da amostra 00. As setas indicam o contorno de um grão. Magnificação 1000x	61
Figura 33 - Micrografia obtida em MEV da amostra 01. As setas indicam o contorno de um grão. Magnificação 1000x	62
Figura 34 - Micrografia obtida em MEV da amostra 02. As setas indicam o contorno de um grão. Magnificação 1000x	62
Figura 35 - Micrografia obtida em MEV da amostra 03. As setas indicam o contorno de um grão. Magnificação 1000x	63
Figura 36 - Micrografia obtida em MEV da amostra 04. As setas indicam o contorno de um grão. Magnificação 1000x	63
Figura 37 - Micrografia obtida em MEV da amostra 05. As setas indicam o contorno de grão. Magnificação 1000x	64
Figura 38 - Micrografia obtida em MEV da amostra 06. As setas indicam o contorno de um grão. Magnificação 1000x	64
Figura 39 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 00	65
Figura 40 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 01	66
Figura 41 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 02	66
Figura 42 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 03	67
Figura 43 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 04	67
Figura 44 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 05	68
Figura 45 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 06	68
Figura 46 - Difratogramas das sete amostras sobrepostos	69
Figura 47 – Comparação entre as propriedades mecânicas: (LE); (LR); (IC).....	71
Figura 48 - Valores de TG, Austenita e LE.....	72
Figura 49 - Valores de TG, Austenita e LR	73
Figura 50 - Valores de TG, Austenita e Dureza.....	73
Figura 51 - Valores de TG, Austenita e IC	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de aços inoxidáveis martensíticos em comparação ao aço inoxidável supermartensítico.....	27
Tabela 2 - Composição química do aço inoxidável supermartensítico UNS S41425, pertencente à classe comercial S13Cr95.....	47
Tabela 3 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável supermartensítico S13Cr95, material desse estudo, conforme certificado do fabricante.....	48
Tabela 4 - Identificação das amostras <i>versus</i> o número de retratamentos.....	49
Tabela 5 - Fatores R.....	52
Tabela 6 - Tamanho de grão médio após cada retratamento de têmpera e revenimento com os respectivos desvios padrão.....	56
Tabela 7 - Fração de austenita retida nas amostras tratadas termicamente sob os diferentes retratamentos de têmpera e revenimento.....	70
Tabela 8 - Valores de dureza para cada amostra submetida aos retratamentos.....	71

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

SMSS	-	Aço inoxidável supermartensítico.
TG	-	Tamanho de grão
MEV	-	Microscópio eletrônico de varredura
MET	-	Microscópio eletrônico de transmissão
EDS	-	Espectroscopia por energia dispersiva
UNS	-	Sistema de numeração unificada de materiais
ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials</i>
NACE	-	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1.	HISTÓRICO.....	12
1.2.	JUSTIFICATIVA E PROBLEMA	16
1.3.	OBJETIVOS	17
1.3.1.	Objetivo geral.....	17
1.3.2.	Objetivos específicos.....	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1.	EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS	19
2.1.1.	Contexto geológico de reservas de óleo e gás.....	19
2.1.2.	Processos de obtenção de óleo e gás.....	20
2.1.3.	Equipamentos de completção.....	21
2.2.	CRITÉRIOS METALÚRGICOS PARA CONSTRUÇÃO DE COMPONENTES UTILIZADOS EM POÇOS DE EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO	23
2.3.	AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS (SMSS)	25
2.3.1.	Composição química dos aços inoxidáveis supermartensíticos.....	26
2.3.2.	Nomenclatura dos aços inoxidáveis supermartensíticos.....	29
2.3.3.	Propriedades metalúrgicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos	29
2.4.	TRATAMENTO TÉRMICO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO (SMSS).....	31
2.5.	MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA MARTENSITA	34
2.6.	AUSTENITA RETIDA	39
2.7.	PROBLEMAS ENVOLVENDO TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	42
2.8.	RETRATAMENTO TÉRMICO EM LIGAS METÁLICAS	43
2.9.	TRATAMENTOS TÉRMICOS CÍCLICOS.....	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1.	MATERIAL.....	47
3.2.	AMOSTRAGEM.....	49
3.3.	TRATAMENTO TÉRMICO	50
3.4.	ENSAIO METALOGRÁFICO	51
3.5.	ANÁLISE DO TAMANHO DE GRÃO.....	51
3.6.	ANÁLISE DA AUSTENITA RETIDA	52

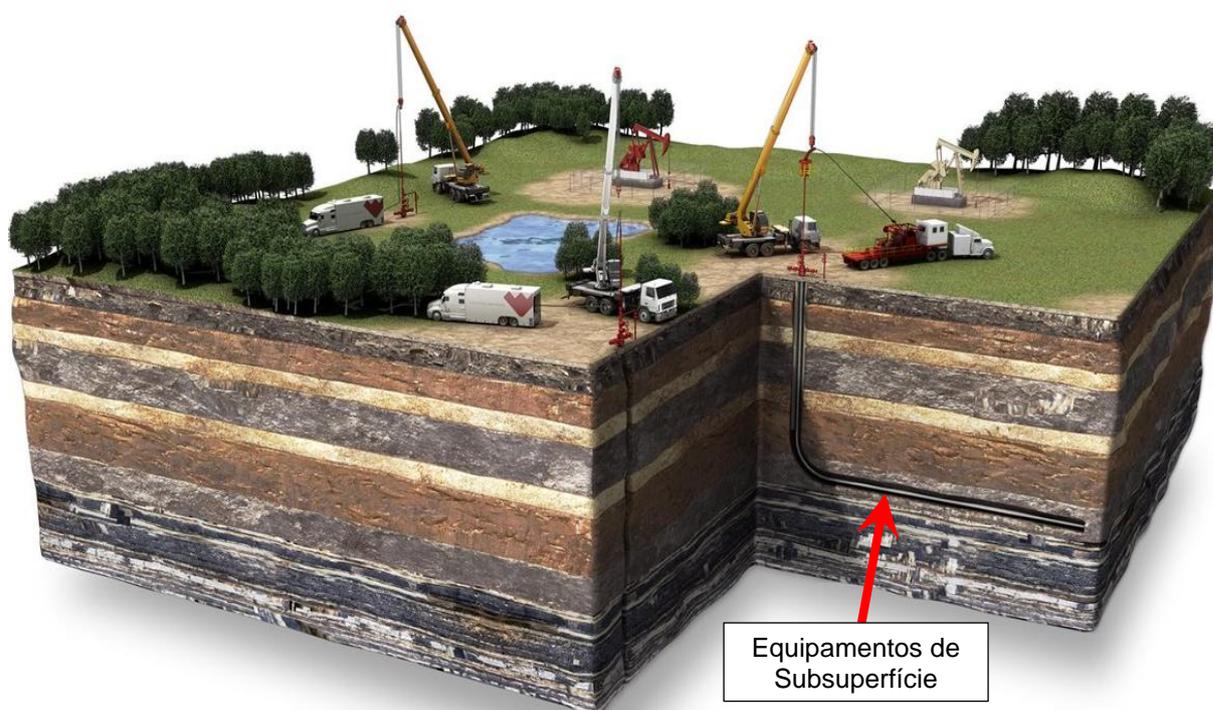
3.7.	ANÁLISE COM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA	53
3.8.	TESTE DE DUREZA	53
3.9.	ENSAIO DE TRAÇÃO	53
3.10.	ENSAIO DE IMPACTO CHARPY	54
4	RESULTADOS	56
4.1.	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	56
4.1.1.	Tamanho de grão	56
4.1.2.	Microscopia óptica	57
4.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
4.1.4.	Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	65
4.1.5.	Quantificação da austenita retida	69
4.2.	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	70
4.3.	COMPARAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E MECÂNICAS	72
5	DISCUSSÕES	74
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
6.1.	POSSIBILIDADES DE TRABALHOS FUTUROS	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

1.1. HISTÓRICO

Esta investigação foi originada a partir da demanda de uma empresa do setor óleo e gás, que usa tubos de aço inoxidável supermartensítico (SMSS) para a fabricação de componentes utilizados em poços produtores¹ de petróleo e gás natural. Estes itens são empregados na montagem de colunas de completção², conforme mostrado na Figura 1, e classificados como equipamentos de subsuperfície, por serem instalados abaixo da superfície da terra. São responsáveis por conduzir, de forma segura e confiável, os fluídos contidos no poço até a superfície.

Figura 1 – Representação esquemática de um poço de exploração de petróleo



Fonte: Acervo Weatherford International³ (2021).

¹ Poços produtores: são poços por onde o petróleo e o gás vêm até a superfície, geralmente por pressão natural, sem a necessidade de utilização de nenhum método de bombeio ou sucção. Os dois principais tipo de poços são os produtores, definidos anteriormente, e os injetores, por onde se injetam fluídos no reservatório.

² Completção: é uma das etapas da construção de um poço de petróleo, onde são instalados no poço uma série de equipamentos para deixá-lo pronto para operar de forma segura.

³ *Weatherford Internacional* é uma empresa fornecedora de equipamentos e serviços para a indústria de óleo e gás. Website: www.weatherford.com

Nesses ambientes deseja-se boa resistência à corrosão aos íons cloreto (Cl^-), como também aos gases sulfídrico (H_2S) e carbônico (CO_2). Os aços inoxidáveis são boas alternativas, contudo os íons cloreto (Cl^-) atuam na desestabilização da camada passiva, espontaneamente formada e composta por óxido de cromo (Cr_2O_3). Já o gás sulfídrico (H_2S), favorece o fenômeno da fragilização por hidrogênio⁴.

Para atender condições ambientais extremamente agressivas, foram desenvolvidas as ligas de aço inoxidável supermartensítico, que apresentam maiores quantidades de cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo) e nitrogênio (N), por outro lado, menores quantidades de carbono (C) e elementos residuais. O Cr, Ni, Mo e N contribuem para o aumento da resistência à corrosão, enquanto a redução de C evita a formação de carbonetos em contorno de grão e a consequente susceptibilidade à corrosão intergranular.

A liga utilizada na produção de componentes para exploração de petróleo deve, ainda, apresentar propriedades mecânicas capazes de suportar elevadas tensões ocasionadas pela pressão dos fluidos, como também pela própria carga da coluna de tubos que é sustentada pelo equipamento. Além disso, o material é submetido a variações de temperatura que podem variar de zero a 200 °C.

Por se tratarem de componentes com alto risco de operação, as normas de fabricação e utilização de materiais são bastante criteriosas quanto às especificações das propriedades, tanto físicas quanto químicas.

Dentro da família de aços inoxidáveis supermartensíticos, existe uma diversidade grande de nomenclaturas relacionadas à composição química e às propriedades mecânicas. Essas classificações são amplamente reconhecidas no meio comercial e produtivo, que envolve o setor de óleo e gás, incluindo a UNS⁵ e suas subclassificações.

Os tubos para fabricação dos equipamentos de completação são, na maioria das vezes, produzidos por laminação sem costura a partir do aço inoxidável

⁴ Fragilização por hidrogênio: processo no qual o hidrogênio penetra na estrutura atômica do metal e se aloja em regiões com descontinuidades. É capaz de reduzir drasticamente a ductilidade do material e causar sua falha prematura quando exposto a valores de tensão bem inferiores aos seus limites de resistência.

⁵ UNS: *Unified Numbering System* (UNS) é um sistema de numeração unificada amplamente utilizada na América do Norte e Europa, onde cada classe de material recebe uma numeração que passa a ser a sua identificação.

supermartensítico da classe UNS S41425⁶, sendo essa uma das mais utilizadas para essa finalidade. Geralmente os tubos são importados e apresentam propriedades mecânicas que atendem as subclassificações conhecidas comercialmente como S13Cr95 e S13Cr110⁷.

A destinação dos tubos, mais especificadamente, se dá na fabricação de equipamentos de completção de poços de produção de petróleo e gás, como mostrados na Figura 2. Eles fazem parte de uma extensa coluna ou linha denominada coluna de completção ou coluna de produção, composta de equipamentos como esses e tubos, unidos entre si por conexões roscadas. A coluna, montada pelos diversos tubos e equipamentos, pode passar de 10 mil metros de comprimento, se estendendo da superfície até a profundidade onde se encontra o reservatório de óleo e gás.

Figura 2 – Exemplos de equipamentos de completção de poços de petróleo



Fonte: Acervo Weatherford International (2021).

Estes equipamentos são necessários para transportar os fluidos de forma controlada, já que é através deles que o petróleo e o gás provenientes do reservatório chegarão até a superfície. Eles também podem ser utilizados para permitir a instalação de eventuais equipamentos de monitoramento no poço durante a sua vida útil.

⁶ UNS S41425: O prefixo “S” antes da numeração indica se tratar de um aço inoxidável (*stainless steel*). Entretanto, a numeração UNS define apenas a composição química do material, não incluindo seu método de fabricação ou propriedades mecânicas.

⁷ Codificação comercial utilizada na indústria de óleo e gás para identificar o material de forma mais detalhada. Nessa nomenclatura o primeiro algarismo indica que o aço pertence à divisão dos supermartensíticos, ao meio a quantidade de cromo contida na liga, e os últimos algarismos numéricos referem-se ao limite de resistência ao escoamento do material, expresso em unidades imperiais (Ksi):

S13Cr95: Aço inoxidável supermartensítico com 13% de cromo e 95 Ksi de resistência ao escoamento, equivalente a 655 MPa.

S13Cr110: Aço inoxidável supermartensítico com 13% de cromo e 110 Ksi de resistência ao escoamento, equivalente a 758 MPa.

A escolha de uma determinada subdivisão de uma liga a ser utilizada na fabricação dos equipamentos se dá de acordo com as características e condições ambientais do poço onde estes serão instalados. As concentrações dos gases sulfídrico e carbônico, por exemplo, tem relação de desempenho conforme as propriedades mecânicas do material. Materiais com alta resistência mecânica, ditos mais duros, tendem a suportar concentrações menores desses agentes, já que sua maior fragilidade os torna mais propensos a falhas prematuras relacionadas ao processo de fragilização pelo hidrogênio. Baseado nisso, existem especificações e recomendações de normas técnicas (a exemplo da NACE), onde se define qual classe de aço inoxidável supermartensítico (SMSS) deve ser utilizado na fabricação dos componentes, para cada ambiente específico.

Durante o processo de produção dos equipamentos, por vezes, existem necessidades de fabricação de itens com as propriedades da liga com classificação comercial S13Cr95, outras vezes da liga com classificação S13Cr110. Por outro lado, a empresa pode possuir em estoque grande quantidade de tubos que atendem somente uma das especificações. Conforme visto anteriormente, a diferença entre essas classificações comerciais são as suas propriedades mecânicas, sendo que o material base de ambas é o mesmo. Pelo fato de os tubos serem importados, a obtenção de material pode ser morosa, além de ser interessante, a nível industrial, manter um giro contínuo do estoque.

A partir disso surgiu o interesse no estudo de verificar a possibilidade do remanejamento de material disponível em estoque, que apresenta classificação comercial diferente, mas com composição química equivalente. Pelo fato de somente haver diferenças nas propriedades mecânicas, sendo estas facilmente manipuladas por tratamentos térmicos, surgiu o sobre a possibilidade refazer o tratamento térmico, investigando minuciosamente a interferência disso além da resistência ao escoamento estipulada nas normas técnicas.

Nesse caso, submeter os tubos que a empresa possui em estoque ao processo de tratamento térmico para alterar as suas propriedades mecânicas poderia ser uma solução para tornar o processo produtivo mais dinâmico, que na maioria das vezes exige celeridade.

Por meio de pesquisas bibliográficas, foi evidenciado que há lacunas na literatura acerca do assunto que envolve o retratamento térmico de metais, em

especial, deste tipo de aço inoxidável (SMSS). Dessa forma, foram simuladas situações de retratamento térmico para investigar a influência da aplicação de vários tratamentos térmicos no SMSS, para averiguar a evolução no desenvolvimento microestrutural, como também na capacidade de manipulação das propriedades mecânicas.

1.2. JUSTIFICATIVA E PROBLEMA

A possibilidade do remanejamento na utilização de tubos com classificações comerciais diferentes possibilita o atendimento de necessidades e demandas urgentes, onde a importação de um novo lote de material inviabilizaria essa operação. Essa comutação auxiliaria ainda no controle de estoque já que, na maioria dos casos, o ideal é manter o menor nível de estoque possível. Contudo, estoques de segurança, devido ao tempo de reposição de material, podem ser importantes para viabilizar de forma ágil alguma demanda do sistema produtivo.

Há de se considerar também que, em um cenário onde não se alcance no material as propriedades mecânicas desejadas ou especificadas após os tratamentos térmicos, seja no processo de modificação do material ou ainda na sua produção por parte do fabricante, a repetição destes tratamentos ou a realização de uma nova combinação de tratamentos pode ser necessária para que essas propriedades sejam corrigidas e o material possa, enfim, ser utilizado.

Pelo fato de os componentes operarem sob alto grau de risco, torna-se imprescindível averiguar todos os implicativos que podem decorrer da prática de reprocessamento do material pelo retratamento térmico. Surge a situação problema: é seguro utilizar um material retratado termicamente na produção de equipamentos de completação de poços de petróleo?

As falhas em componentes mecânicos decorrentes de microestruturas impróprias não são raras e, geralmente, causam prejuízos financeiros. Nesse caso específico, que envolve a exploração de petróleo e gás, o dano pode se estender a riscos ambientais, no caso de ocorrer falha mecânica.

Poços de petróleo são ambientes que contém agentes capazes de conduzir os materiais a falhas prematuras, ou acelerar o processo de degradação. Não por acaso, existem normas que definem limites rígidos para os valores de propriedades

mecânicas e composição química dos materiais, que limitam diversas condições de aplicação e definem ainda características que lhes são indesejáveis e que podem facilitar ou potencializar a ação destes agentes.

Neste contexto, o estudo auxilia no entendimento dos efeitos do retratamento térmico no aço inoxidável supermartensítico S13Cr95, identificando as modificações das propriedades mecânicas e microestruturais, respaldando a questões de segurança e possíveis riscos envolvidos na utilização desse material após o retratamento térmico.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo geral

Investigar os efeitos do retratamento térmico, ou seja, da aplicação de sucessivas repetições de têmpera e revenimento no aço inoxidável supermartensítico S13Cr95, buscando identificar as modificações microestruturais e mecânicas envolvidas nesse procedimento.

1.3.2. Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral do trabalho, foram definidas as seguintes etapas:

- a) Simular em laboratório o tratamento térmico aplicado pelo fabricante de tubos de aço inoxidável supermartensítico;
- b) Aplicar sucessivos números de retratamentos térmicos para cada amostra de estudo;
- c) Caracterizar as modificações microestruturais decorrentes de cada retratamento térmico, por meio de ensaios metalográficos, análises com microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura;
- d) Determinar as modificações das propriedades mecânicas ocorridas após cada retratamento térmico por meio de medições de dureza, ensaios de tração e resistência ao impacto Charpy;

- e) Avaliar as transformações ocorridas e fundamentar os fatos através da literatura, contextualizando o uso para aplicações envolvendo a exploração de óleo e gás.

2 REVISÃO DA LITERATURA

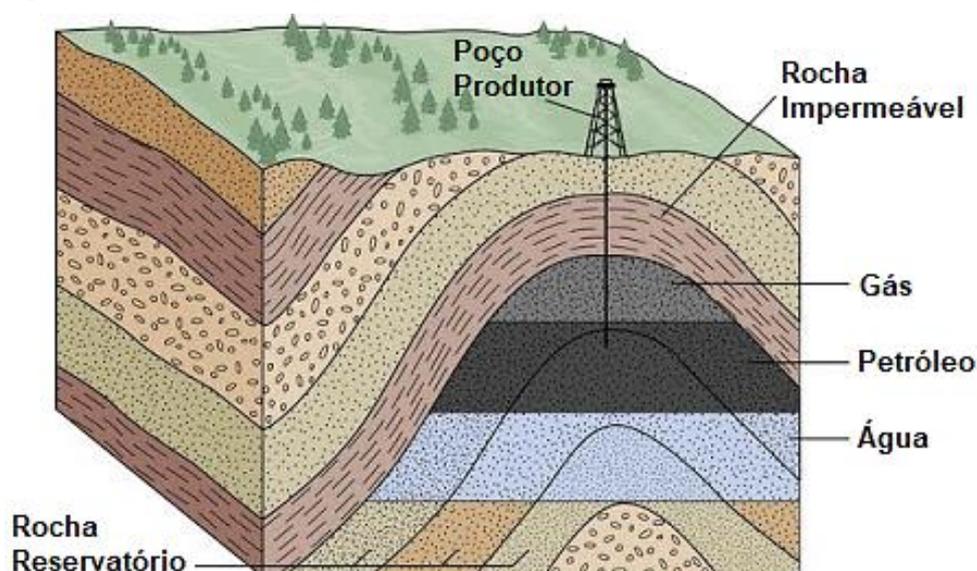
2.1. EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS

2.1.1. Contexto geológico de reservas de óleo e gás

O petróleo é óleo de origem fóssil que leva milhões de anos para ser formado nas rochas sedimentares, em áreas marítimas e terrestres. Ele tem origem a partir da matéria orgânica marinha, basicamente microrganismos e algas, depositada junto com os sedimentos (THOMAS, 2001).

Após ser gerado em uma rocha denominada fonte ou geradora, o petróleo se desloca até uma rocha sedimentar que apresente porosidade e permeabilidade suficientes para acomodá-lo. A essa rocha dá-se o nome de reservatório. É nessa rocha porosa que o petróleo ficará embebido até que lhe seja dado um canal de comunicação com a superfície pelo qual ele possa emergir. A esse canal de comunicação dá-se o nome de poço produtor (THOMAS, 2001). A Figura 3 mostra um reservatório de forma esquemática.

Figura 3 - Representação esquemática de um reservatório de petróleo



Fonte : Adaptado de (TEIXEIRA et al., 2000).

O fluido que emerge do reservatório e chega até a superfície, na maioria maciça dos poços, é uma mistura de óleo, água e gases, sendo que os reservatórios possuem

petróleos de classificações diferentes, como por exemplo ácidos, aromáticos, parafínicos, etc. Dependendo do tipo do petróleo, ele pode vir acompanhado de agentes com potencial corrosivo para certos materiais, como o gás sulfídrico (H_2S) e gás carbônico (CO_2) (HANSEN, 2014).

Além desses agentes corrosivos, há ainda um diferencial de temperatura ao qual os materiais instalados no poço são expostos. Uma vez que o reservatório pode estar localizado há mais de 10 mil metros de profundidade, em regras gerais, quanto mais adentro na terra, maior a temperatura encontrada (HAVARD, 2013).

2.1.2. Processos de obtenção de óleo e gás

Embora o petróleo, como também o gás, possam estar localizados nas primeiras camadas do solo, ainda podem estar alojados no fundo do mar. Para ambos os casos, o processo de exploração ocorre de maneira similar. A definição do local é determinada pela etapa de prospecção (HAVARD, 2013; THOMAS, 2001).

Desde o início da construção de um poço produtor de petróleo e gás, até o momento que ele possa ser explorado efetivamente, são realizadas uma série de operações, designadas nesse setor, por estágios. A prospecção é a primeira de todas as fases, sendo realizada para identificar a existência de petróleo, a localização e possível quantidade.

Após isso, existem pelo menos duas fases, a perfuração e a completação. A perfuração pode ser resumida como a abertura de um furo no solo, o qual se estende da superfície até o reservatório. A completação compreende a instalação de equipamentos através do furo, previamente aberto, por meio de uma coluna de tubos e equipamentos que conecta a superfície ao reservatório (THOMAS, 2001).

Em cada uma destas operações são utilizados e instalados uma grande diversidade de equipamentos, em sua grande maioria de formato tubular, construídos a partir de materiais adequadas ao ambiente de operação encontrado.

Assim que o poço está pronto para produzir, na grande maioria dos casos, os fluídos do reservatório chegam à superfície de forma espontânea, ou seja, sem necessidade de utilização de métodos de bombeio ou sucção, devido à pressão natural existente no reservatório. Com o passar do tempo, é esperado que essa pressão diminua e outros métodos precisam ser empregados para retirar o petróleo

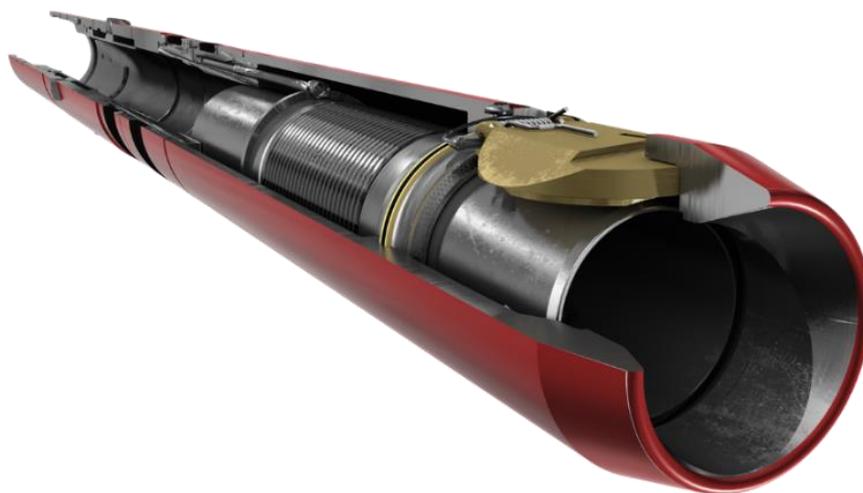
do reservatório. Esses métodos podem ser necessários também nos casos em que o reservatório não tem pressão natural suficiente desde o início da sua produção. Uma das técnicas conhecidas para induzir a saída dos fluídos do reservatório é a injeção de água ou vapor. Essa injeção é feita através de um poço construído para esse propósito. A esse poço, dá-se o nome de poço injetor, enquanto o poço por onde os fluídos saem do reservatório e vão até a superfície é chamado de produtor (HAVARD, 2013; THOMAS, 2001).

2.1.3. Equipamentos de completação

Alguns equipamentos realizam alguma ação ou operação de curta duração no poço e então são removidos, enquanto outros permanecem operando por longos períodos, como é o caso dos equipamentos de completação. Estes equipamentos são parte integrante da coluna de completação, também chamada de coluna de produção, e terão contato com o petróleo e gás produzidos, muitas vezes, durante toda a vida útil do poço (THOMAS, 2001).

A Figura 4 mostra um desses equipamentos de completação de formato tubular, visto em corte longitudinal. O petróleo e o gás provindos do reservatório passarão pelo interior deste equipamento, que por meio da conexão com diversos outros, forma uma coluna que facilitará a chegada dos fluidos desde o reservatório até à superfície.

Figura 4 - Equipamento de completação utilizado na coluna responsável pelo transporte de petróleo e gás desde o reservatório até a superfície



Em muitos casos a coluna tem milhares de metros de extensão, ou seja, são utilizados milhares de metros de tubulação, fabricados a partir da liga selecionada para esta aplicação específica. Não por acaso, muitas usinas produtoras de ligas de aço ao redor do mundo acabam focando a produção na fabricação de tubos específicos para esse ramo da indústria, como por exemplo, tubos mecânicos, tubos de revestimento e tubos de produção. O tubo selecionado para o presente estudo é do tipo mecânico.

Todos os tubos e equipamentos integrantes da coluna de completação são submetidos a carregamentos causados por diferenciais de pressão. Em alguns casos, a pressão do fluido que está passando pelo seu interior é maior que a pressão externa ao tubo ou equipamento, fazendo com que o item atue de forma similar a um vaso de pressão. Em outras situações, a pressão do fluido externo ao tubo ou equipamento é maior do que a pressão em seu interior, submetendo o item a um diferencial de pressão que pode levar ao seu colapso.

Além disso, a coluna de completação é, em muitos poços, ancorada apenas na superfície, o que significa que cada tubo ou equipamento irá sustentar o peso de toda coluna (cauda) que está abaixo dele, estando assim submetido também a esforços estáticos de tração. Somado aos carregamentos mecânicos, a profundidade em que o equipamento está instalado faz com que ele seja exposto, ainda, a altas temperaturas, as quais podem chegar a até 200 °C.

Alguns destes equipamentos de completação atuam no poço como barreiras de segurança, o que significa que eles exercem funções relacionadas à contenção de vazamentos ou escapes de óleo e gás para o meio ambiente, caso algo errado aconteça durante a produção ou outra operação posterior à fase de completação. Estas barreiras também são utilizadas para o fechamento temporário intencional do poço durante algumas operações ou intervenções. A falha de um componente pode significar a perda de integridade do poço, ou ainda, um desastre ambiental (CRUMPTON, 2018).

A Figura 5 mostra um exemplo de equipamento de completação, que é instalado em poços de petróleo, atuando como barreira de segurança. Na imagem, a barreira é mostrada na posição fechada, bloqueando o fluxo de óleo e gás proveniente do reservatório.

Figura 5 - Equipamento de completção atuando como barreira de segurança



Fonte: Acervo Weatherford International (2021).

2.2. CRITÉRIOS METALÚRGICOS PARA CONSTRUÇÃO DE COMPONENTES UTILIZADOS EM POÇOS DE EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO

A crescente demanda por combustíveis fósseis tem levado as empresas exploradoras a buscarem poços cada vez mais profundos, e conseqüentemente com ambientes mais agressivos. Com isso, houve a necessidade do desenvolvimento de materiais de alta performance que se adequassem a esses ambientes (UEDA, 2006). Muitos estudos vêm sendo conduzidos, nas últimas décadas, a fim de identificar a compatibilidade de diferentes ligas de materiais com os mais variados ambientes, agentes e concentrações encontradas nos campos de exploração de petróleo e gás mundo afora.

A otimização dos projetos e materiais, ao longo dos anos, propiciou a perfuração e completção de poços com mais de 10.000 metros de profundidade. Além disso, possibilitou a exploração de poços em águas profundas e ultraprofundas, excedendo os 3.000 metros de lâmina d'água (THOMAS, 2001). O desafio para manter um equipamento operando em um poço de petróleo envolve ligas que suportem condições adversas, sob um ambiente corrosivo, com altas pressões e com consideráveis gradientes térmicos.

Vários metais já foram, ou ainda são utilizados na construção de equipamentos para exploração de petróleo e gás, dentre eles pode-se citar: aços carbono, aços baixa liga, ligas de alumínio, ligas de níquel, entre outros. Cada um deles apresenta vantagens e desvantagens, como é o caso dos aços carbono e baixa liga, que apresentam ótima relação de custo e propriedades mecânicas, contudo uma pobre resistência à corrosão. Já as ligas de níquel, conhecidas comercialmente como Inconéis, apresentam uma ótima relação entre resistência mecânica e à corrosão, entretanto são metais extremamente caros e com várias limitações quanto a sua fabricação em geometrias tubulares. A substituição de materiais por outros mais eficientes é contínua nessa área.

O uso de ligas de aços resistentes a corrosão em tubulações e equipamentos para exploração de petróleo iniciou por volta de 1970, como uma alternativa para as dificuldades de se utilizar inibidores de corrosão em ligas de aço carbono para essa aplicação (ANSELMO et al., 2006). O aço inoxidável, que está amplamente presente em nosso dia a dia, conquistou espaço de destaque no setor de petróleo e gás. Esse metal estabelece uma boa relação entre custo, resistência mecânica e à corrosão, sendo de longe, o material mais empregado nessa área quando se fala em ambientes com agentes corrosivos.

Os aços inoxidáveis estão subdivididos, basicamente, entre as classes dos ferríticos, austeníticos e martensíticos. A partir disso, surgiram outras variações denominadas duplex, supermartensíticos, endurecíveis por precipitação (PH), entre outros. As variações mais utilizadas no setor óleo e gás atualmente são os supermartensíticos e os duplex.

O primeiro registro do uso de aços inoxidáveis martensíticos em linhas de condução de petróleo foi em 1981. A Mobil, uma das pioneiras a nível mundial na exploração de petróleo e gás, instalou mais de 28 km de tubos de aço inoxidável martensítico com 13%Cr no campo de Arun, na Indonésia, durante um período de aproximadamente 13 anos (SMITH; CELANT, 2002).

Contudo, mesmo os aços inoxidáveis têm limitações quanto ao seu uso em alguns ambientes nos poços de petróleo, já que os principais problemas de corrosão dos aços utilizados nesses poços acontecem por corrosão-sob-tensão, corrosão-sob-tensão assistida por sulfetos e fragilização por hidrogênio (SAKAIRI; MIZUKAMI; HASHIZUME, 2019). Além disso, os aços inoxidáveis martensíticos apresentam

relativa baixa soldabilidade, o que acaba tornando seu uso mais complexo, já que há necessidade de pré-aquecimento e tratamentos térmicos na execução do processo de soldagem (KONDO et al., 1999).

Em 1996 foi desenvolvida a primeira versão de um aço inoxidável martensítico com melhorias nas propriedades de soldabilidade, que ganhou nome de aço inoxidável supermartensítico (SMSS), e que transformou significativamente o uso das ligas de aço inoxidável na indústria de óleo e gás (SMITH; CELANT, 2002).

O aumento de falhas ocorridas em equipamentos de exploração de petróleo que estavam em operação, onde o aço inoxidável martensítico convencional já não apresentava um desempenho adequado, impulsionou o uso de ligas com maior resistência as condições encontradas em ambientes cada vez mais hostis. Dessa forma, os aços inoxidáveis supermartensíticos surgiram como uma alternativa para superar uma parte das limitações dos aços inoxidáveis, até então empregados. O desempenho superior é notório, quando comparado aos martensíticos em ambientes agressivos, tornando seu uso comum na indústria óleo e gás.

Dentre as ligas de materiais que figuram a lista das que passaram a ser largamente utilizadas na indústria petrolífera estão as ligas de aço inoxidável supermartensítico com 13% de Cr, devido a sua excelente resistência a corrosão em ambientes agressivos, como por exemplo, os que contêm CO₂ (MA et al., 2012; ZHAO et al., 2005).

Pelo fato dos aços inoxidáveis martensíticos apresentarem resistência à corrosão inferior aos demais tipos de aços inoxidáveis, os supermartensíticos (SMSS) aparecem como uma solução para esta deficiência, já que apresentam resistência à corrosão superior às classes martensíticas convencionais, como UNS S42000 e S41000, também conhecidos comercialmente como aço inoxidável 420 e 410 (TAVARES et al., 2017).

2.3. AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS (SMSS)

Aços inoxidáveis supermartensíticos se diferem dos martensíticos pela redução do percentual de carbono (C) para valores abaixo de 0,07%, e o aumento das quantidades de níquel (Ni) e molibdênio (Mo) na composição química (LIU et al., 2011; SINGH; NANDA, 2013). Os supermartensíticos também contam com adição de

nitrogênio (N) em sua composição, que é considerado um elemento estabilizador da austenita, reduzindo sensivelmente as chances de formação de ferrita delta (MA et al., 2012), porém aumentado a quantidade de austenita retida presente na microestrutura após os tratamentos térmicos (CHANG; LI; GU, 2019). Esse elemento ainda é apontado como capaz de melhorar a estabilidade da camada passiva dos aços inoxidáveis (BERNS, 1995).

Tal composição proporciona a liga resistência superior aos ambientes corrosivos encontrados na indústria petrolífera, como, por exemplo, água do mar e produção de petróleo e gás com altas pressões parciais de CO₂ (TAVARES et al., 2017). As suas propriedades superiores contemplam tanto a resistência à corrosão generalizada quanto à corrosão localizada em ambientes contendo CO₂ sob temperaturas elevadas, além de uma boa resistência à corrosão-sob-tensão em ambientes contendo sulfetos e pequenas concentrações de H₂S (RAMIREZ, 2007a).

Os SMSS surgiram na década de 90, primeiramente para utilização em linhas de produção de petróleo submetidas à ambientes contendo CO₂. Entre 1996 e 2002 foram instaladas tubulações dessa liga em linhas com aproximadamente 650 km de extensão. Pouco tempo após, eles passaram a ser utilizados na fabricação de diversos outros equipamentos dessa mesma linha de atuação (BHAVSAR; MONTANI, 1998; KONDO et al., 1999; SMITH; CELANT, 2002). Atualmente, a aplicação dos aços inoxidáveis supermartensíticos se dá, quase que exclusivamente, na indústria de óleo e gás (WINDEN; TOUSSAINT; COUDREUSE, 2002).

2.3.1. Composição química dos aços inoxidáveis supermartensíticos

A baixa quantidade de carbono presente na composição do material diminui a probabilidade de formação de carbonetos nos contornos de grão (LIU et al., 2011; SINGH; NANDA, 2013). A precipitação de carbonetos nos contornos de grão dos aços inoxidáveis, pode gerar uma redução considerável na resistência à corrosão nas regiões adjacentes ao grão, já que os carbonetos formados são ricos em cromo.

Esse fato causa empobrecimento na concentração de Cr nas redondezas dos carbonetos formados, deixando o material susceptível à corrosão intergranular. Esse fenômeno é conhecido como sensibilização. Além da corrosão intergranular, a

precipitação de carbonetos pode ainda favorecer a corrosão por pites e a corrosão sob tensão (ABOU-ELAZM et al., 2009; LO; SHEK; LAI, 2009; LU et al., 2015).

A redução no teor de carbono também confere à esta classe de aços inoxidáveis, melhores propriedades de soldabilidade, em comparação aos martensíticos convencionais. É possível obter considerável resistência à corrosão e tenacidade satisfatória, mesmo nas zonas termicamente afetadas pelo processo de soldagem, em aços inoxidáveis supermartensíticos com teores de carbono na casa de 0,01% (KONDO et al., 1999).

O percentual de níquel presente na composição do material contribui para a formação da austenita durante o aquecimento para o tratamento térmico, além de prevenir a formação da ferrita delta. A presença do níquel também tem efeito sobre as temperaturas de início e fim da transformação martensítica, geralmente diminuindo-as. Quando em concentrações acima de 5,5%, o níquel pode ainda induzir a retenção de maiores percentuais de austenita retida após o tratamento (RODRIGUES et al., 2021).

A Tabela 1 mostra a comparação entre a composição química de dois aços inoxidáveis martensíticos UNS S41000 e UNS S42000, muito utilizados na indústria em geral, e do aço inoxidável supermartensítico UNS S41425 selecionado para o presente estudo.

Tabela 1 – Composição química de aços inoxidáveis martensíticos em comparação ao aço inoxidável supermartensítico

Elemento	Aço Inoxidável (% em massa)		
	UNS S41000 Martensítico	UNS S42000 Martensítico	UNS S41425 Supermartensítico
C	0,15 máx.	0,15 mín.	0,05 máx.
Mn	1,00 máx.	1,00 máx.	0,50-1,00
Si	1,00 máx.	1,00 máx.	0,50 máx.
Cr	11,50-13,50	12,00-14,00	12,00-15,00
Ni	-	-	4,00-7,00
Mo	-	-	1,50-2,00
S	0,03 máx.	0,03 máx.	0,005 máx.
P	0,04 máx.	0,04 máx.	0,02 máx.
Cu	-	-	0,30 máx.
N	-	-	0,06-0,12

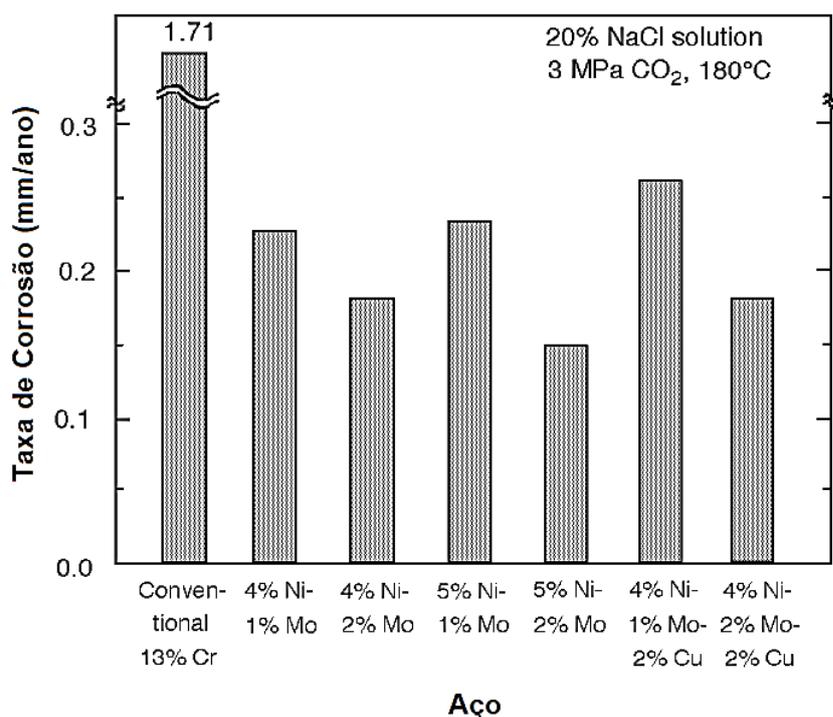
Fonte: ASTM A276 (2010) e ASTM A479 (2012).

No aço inox supermartensítico, observa-se o menor percentual de carbono, a adição do níquel, molibdênio e nitrogênio, além de algumas outras diferenças na limitação da quantidade de manganês, que nos aços inox martensíticos não tem uma exigência de percentual mínimo, e também de outros elementos, como silício, enxofre, fósforo, cobre e nióbio. A presença de manganês é de extrema importância já que ele melhora a solubilidade do nitrogênio na microestrutura do material (LI et al., 2009).

O aumento do percentual de molibdênio em aços inoxidáveis supermartensítico, é um dos principais fatores para promover o aumento da resistência à corrosão, em relação aos aços martensíticos, principalmente frente à resistência à corrosão-sob-tensão (KIMURA et al., 1997).

A importância de uma relação ideal de elementos químicos é mostrada na Figura 6, que mostra a taxa de corrosão de aços inoxidáveis com 13%Cr manipulados com diferentes percentuais de Ni, Mo e Cu. Os testes foram realizados em uma solução salina rica em íons de cloreto, saturada com CO₂ e sob a temperatura de 180°C durante 7 dias. É possível verificar que, nessas condições, a maior concentração de molibdênio levou a uma melhora da resistência à corrosão em todos os casos, independente do percentual dos outros elementos (KIMURA et al., 1997).

Figura 6 - Efeito da adição de elementos de liga na taxa de corrosão de um aço inoxidável com 13%Cr



Fonte: Adaptado de (KIMURA et al., 1997).

2.3.2. Nomenclatura dos aços inoxidáveis supermartensíticos

As classes UNS S41425, S41426 e S41427 podem ser citadas como as três classes de SMSS mais utilizadas atualmente na fabricação de tubos e equipamentos para poços petrolíferos, sendo a classe UNS S41425 o objeto do presente estudo. Contudo, a identificação do Sistema de Numeração Unificada (UNS) definem apenas a composição química do material, não tendo relação com suas propriedades mecânicas ou método de fabricação. Assim, um tubo de aço UNS S41425, por exemplo, pode ser comercializado com diversos valores de propriedades mecânicas, e ainda assim ser um UNS S41425.

O aumento considerável no uso dos aços inoxidáveis supermartensíticos na indústria de óleo e gás levou ao aparecimento de versões comercialmente padronizadas dessas classes que atendem a uma variedade de aplicações e que acabaram se tornando referências para a comercialização deste tipo de materiais.

No caso da classe UNS S41425, ela é comercializada na forma de tubos para fabricação de equipamentos em algumas versões, dentre as quais destacam-se o S13Cr95 e o S13Cr110. Assim como já abordado anteriormente no texto, os primeiros algarismos indicam que o aço pertence à divisão dos supermartensíticos com 13%Cr, enquanto os últimos algarismos numéricos expressam o limite de resistência ao escoamento do material em unidades imperiais (Ksi), equivalentes a 655 MPa e 758 MPa, respectivamente. Mesmo tendo propriedades mecânicas distintas, ambos S13Cr95 e S13Cr 110 tratam-se do mesmo material base, neste caso o UNS S41425.

O aço selecionado para este estudo é um S13Cr95, e será identificado apenas por esta nomenclatura no texto a partir desse ponto.

2.3.3. Propriedades metalúrgicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos

A utilização adequada dos SMSS parte da escolha de uma classe que atenda os níveis de corrosividade do ambiente ao qual o aço será exposto durante sua utilização (ANSELMO et al., 2006). Além da excelente resistência à corrosão, esses aços apresentam elevadas propriedades mecânicas, pois geralmente são utilizados na condição de temperados e revenidos (GARCÍA DE ANDRÉS; CARUANA; ALVAREZ, 1998).

Ao longo dos anos, muito se aprendeu e se avançou no que diz respeito a identificação das características dos aços inoxidáveis supermartensíticos. Atualmente, já são conhecidas as prováveis reações desses aços, quando em contato com certos agentes existentes nos poços de petróleo.

Cabe ressaltar que, mesmo que se tenha um aço inoxidável supermartensítico com a mesma composição química, as diferentes propriedades mecânicas fazem com que cada uma dessas versões comerciais tenha aplicações distintas, em função dos diferentes ambientes com limites de concentrações de agentes corrosivos (H_2S , CO_2 , cloretos, entre outros).

Os dados referentes ao uso desses materiais, seus históricos de falhas, além de diversos testes realizados ao longo de décadas, convergiram para a criação de limites seguros de operação para cada uma das versões comerciais de diversos tipos de materiais em ambientes com H_2S , CO_2 , cloretos, entre outros.

A NACE (*National Association of Corrosion Engineers*), que é um dos órgãos tidos como referência nesse tópico, publicou a especificação NACE MR 0175/ISO 15156, que contém as recomendações de limites seguros de operação para diversos materiais, incluindo o S13Cr95. De forma geral, quanto maiores as propriedades mecânicas e a dureza do material, menores são as concentrações de H_2S , CO_2 que ele pode suportar.

Um dos principais mecanismos de falha potencializado por esses agentes é a fragilização pelo hidrogênio. Nesse fenômeno, o hidrogênio em sua forma atômica difunde para dentro da microestrutura do material de forma acelerada, devido ao seu pequeno raio atômico. Uma vez dentro da microestrutura, ele se aloja em regiões preferenciais, como contornos de grão ou adjacente a defeitos e discordâncias. Nesses locais, ele age como um bloqueador da movimentação dessas discordâncias, causando uma redução considerável na ductilidade do material e, como consequência, um aumento de sua fragilidade. Isso pode levar a falhas prematuras e inesperadas do metal, quando submetido a carregamentos muito inferiores ao seu limite de resistência (LYNCH, 2011; MURAKAMI, 2019; PAPA VINASAM, 2014).

Materiais mais duros tendem a ser, usualmente, mais frágeis e conter mais defeitos e discordâncias em sua microestrutura. Assim, eles são muito mais sensíveis ao processo de fragilização pelo hidrogênio (LYNCH, 2011; MURAKAMI, 2019; PAPA VINASAM, 2014).

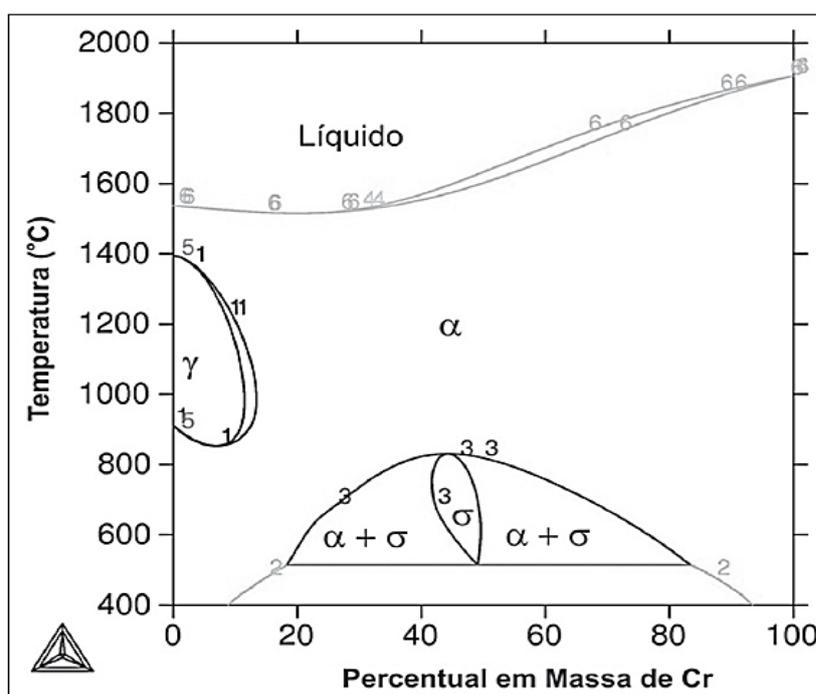
2.4. TRATAMENTO TÉRMICO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO (SMSS)

É de conhecimento comum que tratamentos térmicos têm efeito sobre a microestrutura dos aços e, por consequência, afetam uma série de suas propriedades. No caso dos aços inoxidáveis, esses tratamentos podem alterar também a sua resistência à corrosão (TAVARES et al., 2017).

A têmpera e o revenimento são tratamentos térmicos típicos dos aços, não sendo diferente para os aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos. Esse processo inclui a austenitização, para garantir a transformação completa da fase austenítica e a dissolução dos carbonetos, seguida de resfriamento. Essa rota, chamada têmpera, promove a transformação da microestrutura do material em martensita. Após a têmpera, o revenimento é necessário para melhorar a tenacidade e a ductilidade do material (BARLOW; DU TOIT, 2012).

Para determinar a temperatura de austenitização são utilizados os diagramas de fases. A Figura 7 mostra o diagrama de fases para o sistema Fe-Cr, onde é possível verificar que, para a composição de 13% de Cr, é necessária uma temperatura superior a 850°C para promover a austenitização do material.

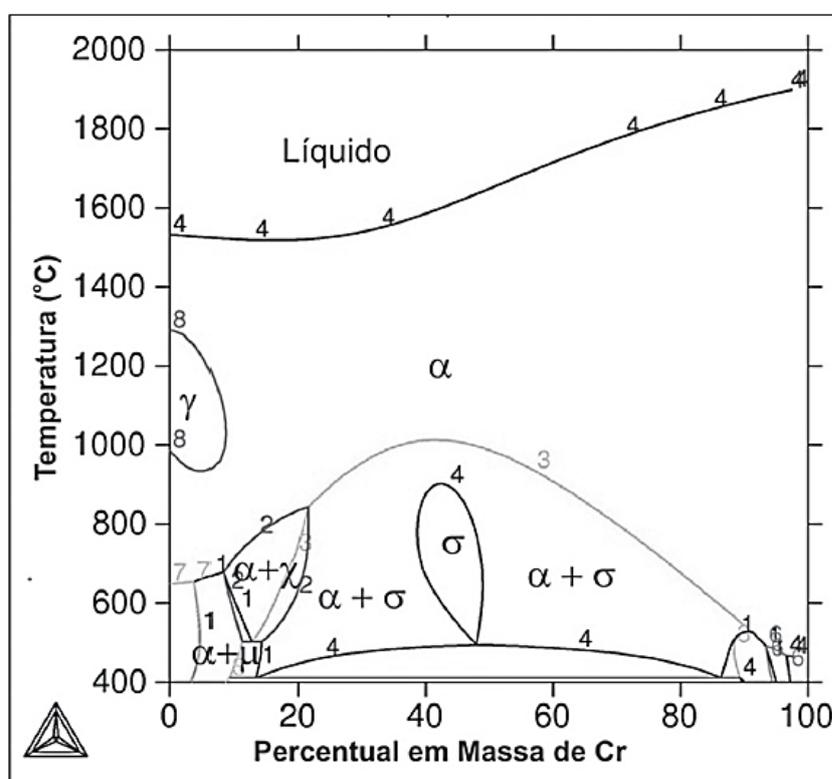
Figura 7 – Diagrama de fases para o sistema Fe-Cr



Fonte: Guimarães et al. (2010).

Deve-se considerar, entretanto, que alguns dos demais elementos de liga presentes na composição do material afetam a distribuição das temperaturas do diagrama. O molibdênio, presente na composição dos aços inoxidáveis supermartensíticos por exemplo, tem efeito significativo, provocando a redução do campo austenítico no diagrama. A Figura 8 mostra o diagrama de fases para o sistema Fe-Cr com a adição de 2,4% de molibdênio, onde é possível observar que o campo austenítico é reduzido em relação ao diagrama do sistema sem adição deste elemento mostrado na Figura 7.

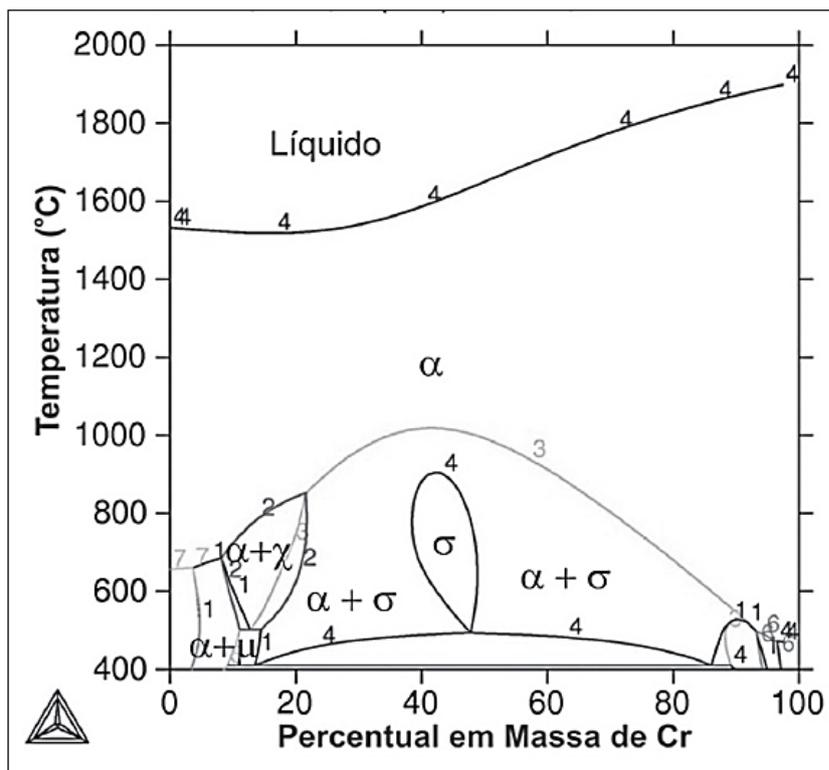
Figura 8 - Diagrama de fases o sistema Fe-Cr + 2,4%Mo



Fonte: Guimarães et al. (2010).

A Figura 9, por sua vez, mostra o diagrama de fases para o sistema Fe-Cr com a adição de 2,5% de molibdênio. Nesta concentração, a região da fase austenítica é suprimida, tornando a liga totalmente ferrítica. Este comportamento de alteração da região austenítica é esperado, uma vez que o molibdênio é considerado um elemento ferritizante (GUIMARÃES et al., 2010).

Figura 9 - Diagrama de fases para o sistema Fe-Cr + 2,5%Mo



Fonte: Guimarães et al. (2010).

O tempo de encharque⁸ garante que se tenha tido tempo hábil para que as transformações de fases tenham ocorrido, as quais dependem da espessura ou diâmetro da peça a ser tratada. O valor que se tem como referência na indústria é de, no mínimo, 1 hora por polegada ou 3 minutos para cada milímetro de espessura da peça (FREITAS, 2018).

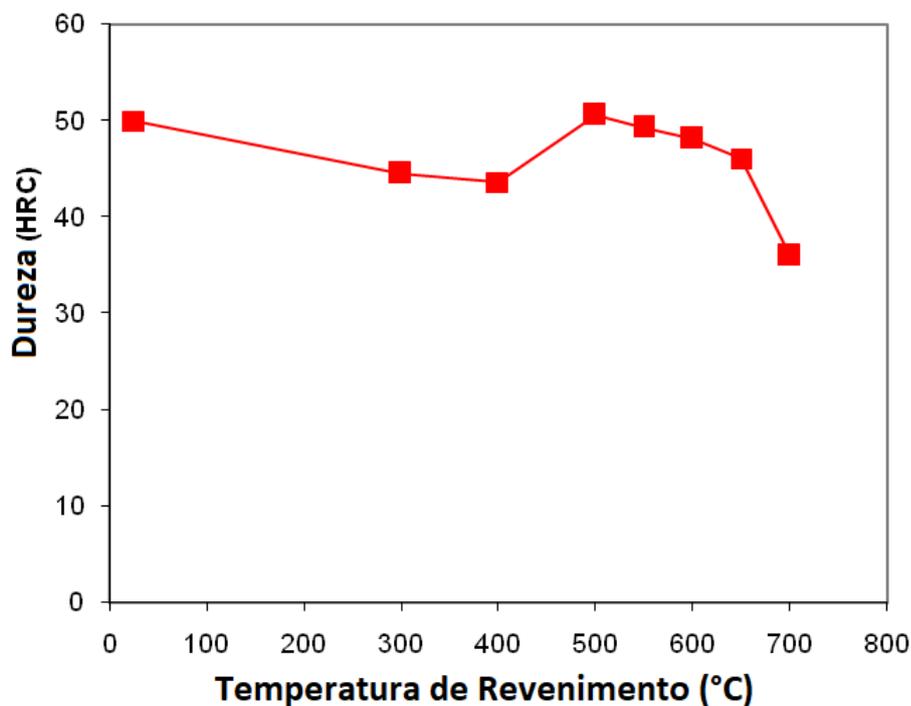
Quanto ao método de resfriamento, para os aços SMSS, é possível obter martensita mesmo pelo resfriamento ao ar. Esse fato ocorre devido aos elevados percentuais de elementos de liga, proporcionando alta temperabilidade, o que permite que a microestrutura martensítica seja obtida no tratamento de têmpera mesmo com resfriamento lento, desde que o material não apresente seções demasiadamente espessas (BARLOW; DU TOIT, 2012; MA et al., 2012).

A temperatura para o revenimento é definida de acordo, principalmente, com as propriedades desejadas após o tratamento. Em linhas gerais, quanto mais elevada a temperatura de revenimento, maior será a redução das propriedades mecânicas.

⁸ Tempo de encharque: é o tempo onde o material permanece dentro do forno para garantir a equalização da temperatura e a austenitização ser alcançada em todas as regiões do material.

Por outro lado, maior será a tenacidade do material. A Figura 10 mostra essa relação para o aço inoxidável supermartensítico 13Cr.

Figura 10 - Dureza aço inoxidável 13Cr em função da temperatura de revenimento



Fonte: Adaptado de (PRIFIHARNI et al., 2016)

A diminuição da dureza em revenimentos até 400 °C pode ser atribuída à formação de carbonetos do tipo M_3C , que causam diminuição do carbono na microestrutura. Entre os 400 °C e 500 °C tem-se um aumento de dureza, atribuído ao fenômeno de endurecimento secundário desse aço. Temperaturas de revenimento entre 500 e 700 °C podem diminuir a quantidade de carbonetos e também a densidade de discordâncias na estrutura martensítica, resultando na diminuição da dureza do material. Com menos carbonetos, mais cromo é mantido disperso na matriz, garantindo uma resistência à corrosão mais uniforme (PRIFIHARNI et al., 2016).

2.5. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA MARTENSITA

A martensita é uma fase metaestável, obtida em condições fora do equilíbrio, e que acarreta deformação da estrutura cristalina do metal e conseqüente distorção do retículo cristalino. Estas distorções da rede são responsáveis pela dureza da

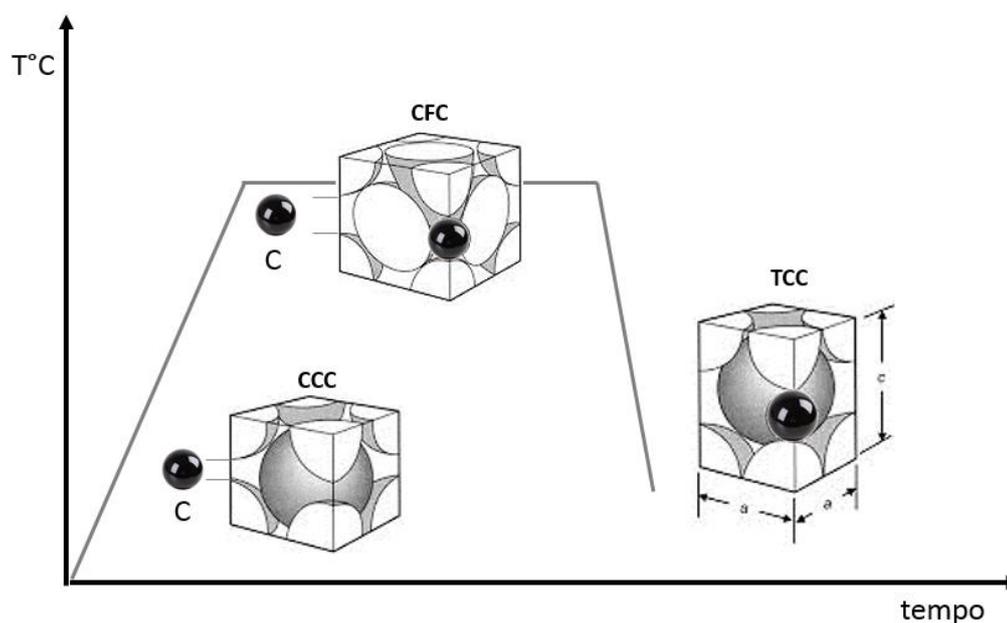
martensita. É denominada assim em homenagem ao cientista alemão Adolf Von Martens (1850-1914), que originalmente estudou a sua formação (RIOS; PADILHA, 2007).

A fase estável do ferro à temperatura ambiente é a ferrita, cuja estrutura cristalina é a cúbica de corpo centrado (CCC). Essa estrutura apresenta baixa solubilidade de carbono, em torno de 0,008% na temperatura ambiente, o que geralmente leva à precipitação da fase cementita nos aços. Ao aquecer o aço ocorre a dissolução da cementita e a transformação na fase austenítica, que apresenta estrutura cúbica de face centrada (CFC). Essa estrutura, por sua vez, apresenta maior solubilidade de carbono, proporcionando a formação de uma solução sólida de ferro e carbono. A solubilidade máxima de carbono na austenita vai de 0,77% na temperatura eutetóide (727°C), chegando a valores de até 2,14% na temperatura de 1147°C (CHIAVERINI, 2005; VAN VLACK, 2000).

Quando o aço é resfriado até a temperatura ambiente, a estrutura cristalina CFC tende a se reorganizar e voltar a ser CCC, com a consequente precipitação da cementita. Entretanto, essa precipitação depende da difusão dos átomos de carbono e, quando este resfriamento ocorre de maneira brusca, não havendo tempo suficiente para que essa difusão ocorra, o carbono não tem tempo suficiente para formar a fase cementita, ficando disperso na estrutura CCC, gerando uma supersaturação de carbono. Essa supersaturação gera o cisalhamento da estrutura CCC, dando origem a uma nova estrutura cristalina chamada de tetragonal de corpo centrado (TCC), e a fase formada é a martensita (CALLISTER; RETHWISCH, 2018; CHIAVERINI, 2005; RIOS; PADILHA, 2007). A Figura 11 mostra essa transformação de forma esquemática.

A transformação da austenita em martensita é adifusional, ou seja, diferentemente da transformação que ocorre no resfriamento lento, essa não depende da difusão para acontecer, apenas de mudanças na estrutura cristalina. Essa transformação é tida ainda como deslocativa, pois ocorre pelo movimento cooperativo de um grande número de átomos vizinhos. A estrutura TCC é muito próxima da CCC, sendo que a razão do parâmetro entre o reticulado de lado maior, denominado “c” e o de lado menor denominado “a”, mostrados na Figura 11, depende do teor de carbono presente no material. (RIOS; PADILHA, 2007).

Figura 11 – Figura esquemática das transformações decorrentes durante o processo de têmpera, em nível cristalino

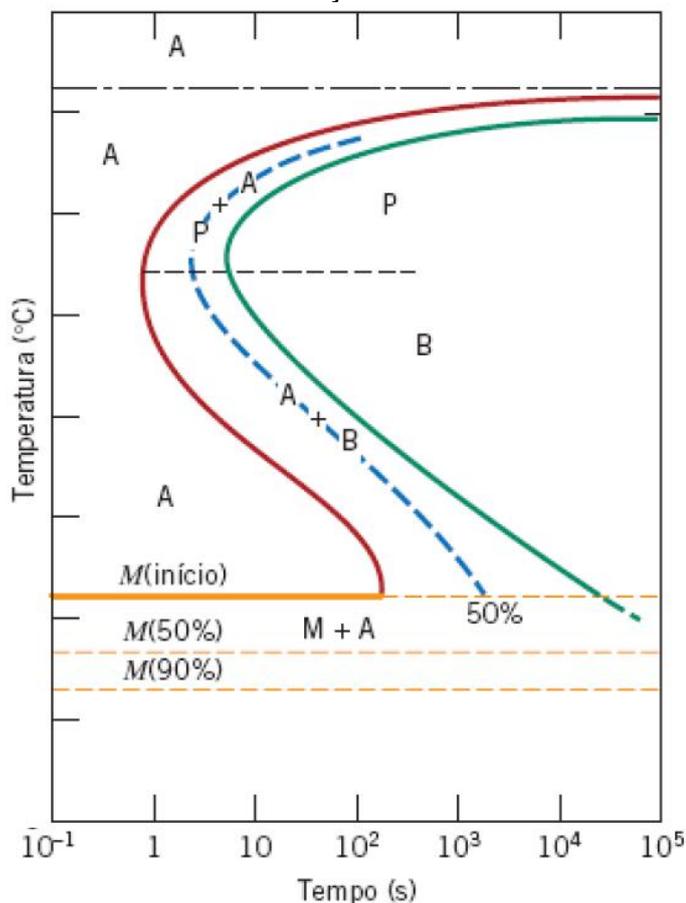


Fonte: Adaptado de (TOTTEN; NARAZAKI; JARVIS, 2002).

A velocidade de resfriamento necessária para que a martensita seja obtida depende dos elementos de liga presentes no aço. Quanto maior for a concentração destes elementos, menor será a taxa requerida. Além da velocidade de resfriamento, a temperatura final para formação da martensita também tem papel fundamental na sua formação. A transformação da austenita em martensita é iniciada na temperatura “ M_i ”, tendo sua transformação completa ao chegar em “ M_f ”. Ambas M_i e M_f também têm relação direta com os elementos de liga do material (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006).

As Figuras 12 e 13 mostram as temperaturas M_i e M_f nos diagramas de transformação tempo-temperatura-transformação (TTT) de um aço não ligado e outro aço ligado. Para que se possa obter a martensita, o aço deve ser resfriado rápido o suficiente para que a linha determinada pela taxa de resfriamento não cruze a curva, também chamada de “nariz” ou “joelho”, chegando até a temperatura de M_i .

Figura 12 – Diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) genérico para aços



Fonte: Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

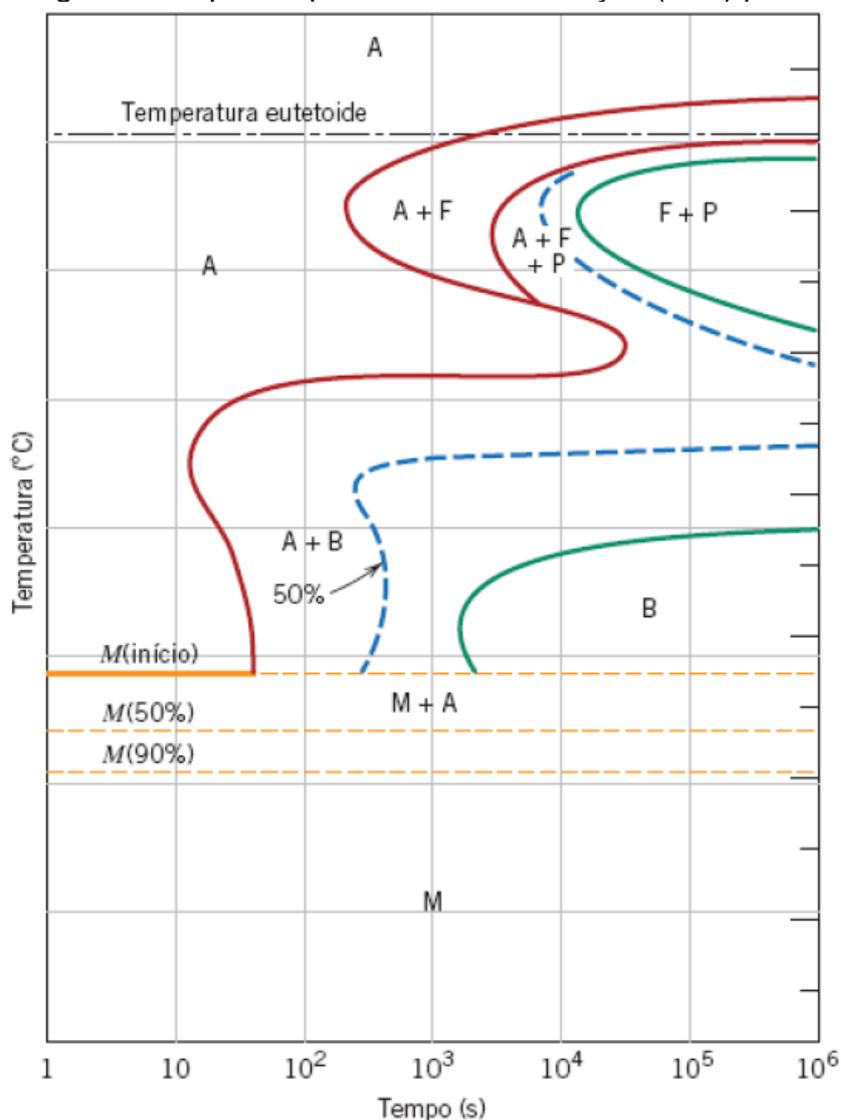
A presença de elementos de liga, além do carbono, causa alterações significativas nas posições e formas das curvas dos diagramas de transformações isotérmicas. Essas alterações incluem o deslocamento da inflexão “nariz” de transformação da austenita para tempos mais longos e, ainda, a formação de uma inflexão separada para a bainita (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Comparando as Figuras 12 e 13, consegue-se evidenciar a influência dos elementos de liga na taxa de resfriamento necessária para a transformação martensítica. Nesse caso, para o aço não ligado, para haver formação de martensita o tempo de resfriamento do aço não deve exceder 1 segundo, enquanto no aço ligado há um tempo de pelo menos 10 segundos.

A martensita é classificada como uma fase metaestável, isso significa que existe uma barreira energética ou energia de ativação que deve ser vencida para iniciar uma transformação que levará a estrutura do material ao estado de maior equilíbrio. Nos aços, trata-se de uma estrutura extremamente instável, com uma

grande quantidade de energia livre, quando comparada as fases mais estáveis como a ferrita e a cementita. Até um reaquecimento moderado é capaz de provocar a sua decomposição (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009).

Figura 13 – Diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para um aço ligado



Fonte: Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

A martensita confere ao aço aumento da sua dureza e resistência mecânica. Uma das explicações mais bem aceitas é a de que esse aumento de dureza e resistência ocorre porque a estrutura está com muitas tensões internas e supersaturada em carbono, impedindo a movimentação de discordâncias, o que acaba dificultando o escorregamento dos planos (KRAUSS, 1999).

2.6. AUSTENITA RETIDA

A austenita é uma fase cúbica de face centrada (CFC), estável em elevadas temperaturas. Durante um processo de resfriamento ela pode se transformar em diferentes constituintes, ou coexistir na microestrutura final em pequenas frações fora da região de estabilidade sob morfologias diferentes: em blocos ou em filmes entre as ripas de martensita. A essa fração de austenita, que permanece na microestrutura do material após o resfriamento ser concluído, dá-se o nome de austenita retida (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009; S. R. DUTTA, 2014).

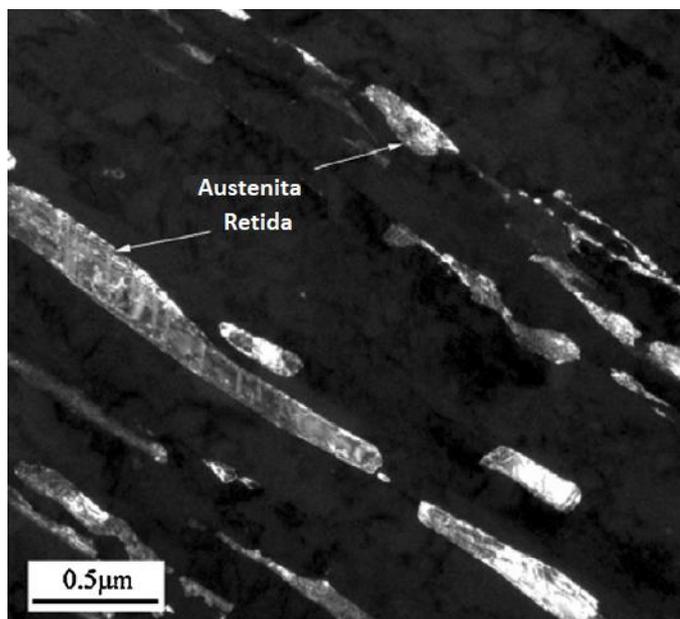
É praticamente impossível transformar toda a austenita em martensita durante o resfriamento na têmpera, já que a transformação dos últimos traços de austenita fica cada vez mais difícil à medida que a quantidade de austenita vai diminuindo.

O que define a permanência da austenita retida na estrutura do material é a temperatura até a qual ele é resfriado na têmpera, não o tempo que ele é mantido nessa temperatura. Quanto mais abaixo da temperatura M_i se conseguir resfriar o material, menor deverá ser a fração de austenita retida. Contudo, mesmo resfriando o aço abaixo de M_f , pode ainda coexistir alguma fração de austenita retida na microestrutura (PORTER; EASTERLING, 1992).

A microestrutura dos aços inoxidáveis 13%Cr após o tratamento térmico é, geralmente, composta de uma matriz martensítica com cerca de 15% da fase de austenita (LEEM et al., 2001; WANG et al., 2013), a qual se mantém relativamente estável à temperatura ambiente após o resfriamento (BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2001). A Figura 14 mostra a microestrutura de um aço inoxidável supermartensítico, com 13% de cromo, vista com microscópio eletrônico de transmissão (MET), contendo austenita retida.

A concentração e o tamanho dos carbonetos, juntamente com a quantidade de austenita retida, são fatores determinantes nas propriedades de dureza, resistência mecânica, tenacidade, resistência à corrosão e resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis martensíticos (RAJASEKHAR et al., 2009). Entretanto, altos valores de austenita retida podem afetar algumas propriedades, como a resistência ao desgaste, já que a austenita retida é menos dura. Em contraste, a austenita melhora a tenacidade e a ductilidade (GALINDO-NAVA; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, 2016).

Figura 14 - Microestrutura de um aço inoxidável supermartensítico revenido, mostrando a austenita retida



Fonte: Adaptado de (MA et al., 2012).

Alguns pesquisadores apontam ainda que a excelente combinação de resistência mecânica e ductilidade dos SMSS está intimamente relacionada com a sua microestrutura composta por austenita entre as ripas de martensita (SONG et al., 2011; ZOU et al., 2010).

Outro aspecto, considerado negativo da austenita retida, é que ela é uma fase instável à temperatura ambiente, podendo se decompor com o passar do tempo, geralmente se transformando em martensita. Essa transformação traz consigo pequenas alterações volumétricas entre as fases, o que pode causar alterações dimensionais na peça ou componente, dependendo da sua massa e geometria, podendo levar a falhas funcionais (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009).

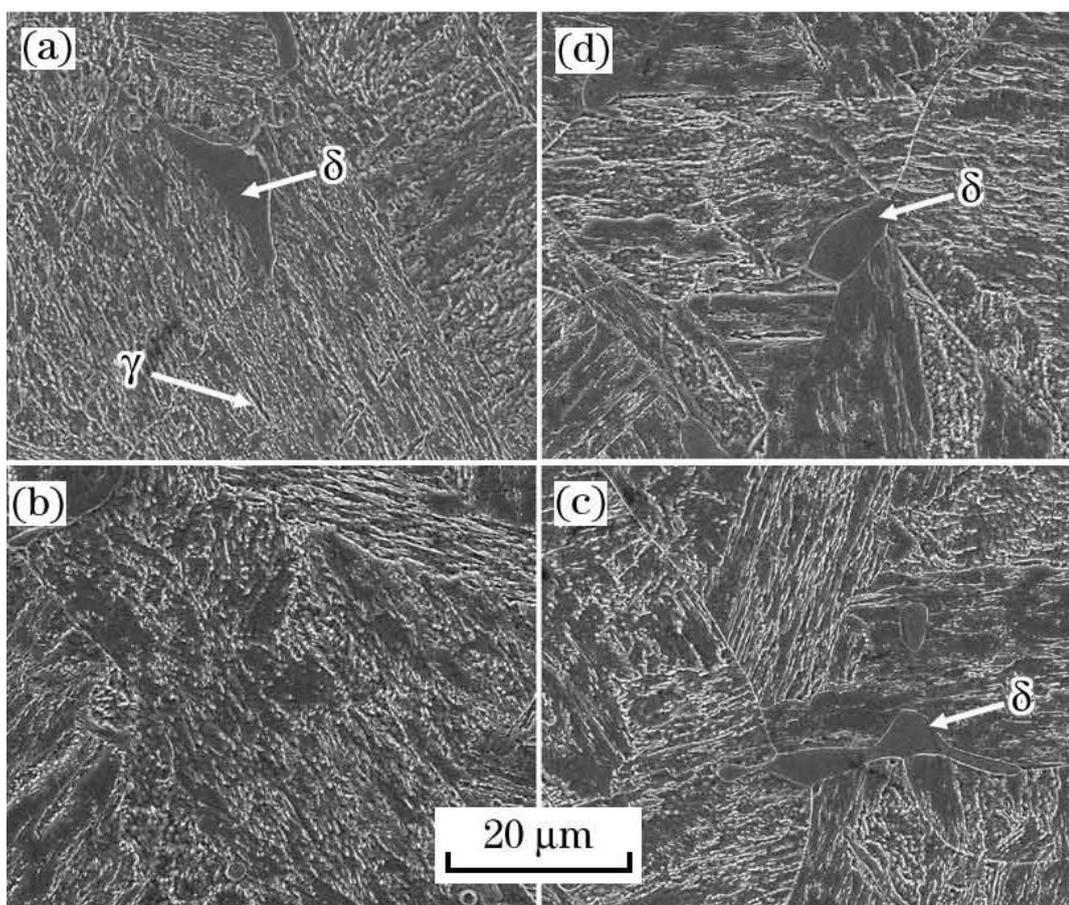
Além disso, a austenita retida possui um limite de solubilidade de hidrogênio muito superior a martensita. A presença dessa fase na microestrutura do material aumenta drasticamente a sua capacidade de absorver este elemento, o que aumenta as chances desse material ser afetado pelo fenômeno da fragilização pelo hidrogênio. Somado a isso, aços inoxidáveis supermartensíticos contendo austenita retida apresentam redução de ductilidade muito mais acentuada quando afetados pelo hidrogênio (SOLHEIM et al., 2013)

Além da austenita, outra fase que pode coexistir nos aços inoxidáveis após o tratamento térmico é a ferrita. No caso dos aços inoxidáveis supermartensíticos, sua

presença não é esperada devido ao elevado percentual de níquel, que em concentrações acima de 3% é capaz de eliminar esse constituinte (RAMIREZ, 2007b). Somado a isso, a presença do nitrogênio também reduz sensivelmente as chances de formação de ferrita (MA et al., 2012).

Embora a ferrita não seja esperada, quando presente nesses aços, apresenta morfologia diferente da austenita, sendo comumente identificada na forma de ilhas bem definidas, o que facilita sua identificação (MENDONÇA et al., 2013; RODRIGUES et al., 2016b; YUAN et al., 2016; ZOU et al., 2014). A Figura 15 mostra a microestrutura de um aço supermartensítico 13Cr contendo ferrita (δ) na forma de ilhas em meio as fases de martensita e austenita.

Figura 15 - Microestrutura de um aço inoxidável supermartensítico 13Cr contendo ilhas de ferrita (δ)



Fonte: Adaptado de (ZOU et al., 2014)

2.7. PROBLEMAS ENVOLVENDO TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos são realizados em metais com intuito de ajustar as propriedades físicas e mecânicas, geralmente, para valores pré-definidos. A utilização de parâmetros ou procedimentos inadequados, pode levar a resultados diferentes do esperado, ou ainda, deletérios.

No caso dos aços inoxidáveis, a grande quantidade de elementos de liga aumenta ainda mais a possibilidade de defeitos ou efeitos indesejados em decorrência dos tratamentos térmicos. No caso da têmpera, na hipótese de utilizar uma temperatura de austenitização ou tempo de encharque insuficientes, provavelmente haverá heterogeneidades microestruturais (PADILHA; LESLEY; RIOS, 2007).

Por outro lado a utilização de tempos e temperaturas demasiadamente excessivos, provocam crescimento de grão e a segregação de elementos de liga com formação de fases indesejáveis, como por exemplo a ferrita delta (MUTHUSAMY et al., 2016; WANG et al., 2010).

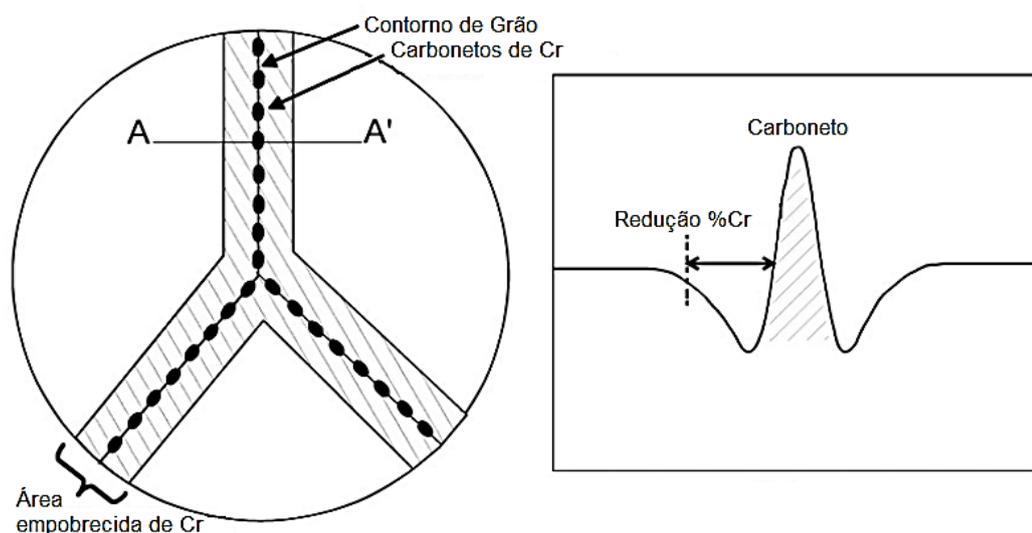
Além disso, a exposição térmica desses aços a determinadas faixas de temperatura, principalmente entre 400 e 800 °C, favorece o fenômeno da sensitização. A Figura 16 mostra, de forma esquemática, a dinâmica da sensitização nos aços inoxidáveis, onde carbonetos ricos em elementos de liga, entre eles o Cr, são precipitados principalmente nos contornos de grão, causando um empobrecimento desse elemento de liga nas áreas vizinhas aos carbonetos, tornando o material susceptível a corrosão intergranular, corrosão por pites ou ainda corrosão sob tensão (ABOU-ELAZM et al., 2009; LO; SHEK; LAI, 2009; LU et al., 2015).

Quanto mais homogênea for a distribuição de cromo na matriz, maiores serão as garantias da resistência à corrosão desses materiais (MA et al., 2012). Uma forma de se conseguir isso se dá pela redução do percentual de carbono, que é um elemento que tem grande afinidade com o cromo, tendendo a formar carbonetos.

Nos aços inoxidáveis supermartensíticos a probabilidade da formação de carbonetos em contorno de grão é reduzida, devido a diminuição do teor de carbono na composição química da liga (LIU et al., 2011). Embora essa classe de aços seja menos suscetível a precipitação de carbonetos, alguns trabalhos mostraram que mesmo nos aços com baixíssimos teores de carbono, há possibilidade de ocorrer a

sensitização (DA SILVA et al., 2011; DELLA ROVERE et al., 2015; LADANOVA; SOLBERG; ROGNE, 2006).

Figura 16 – Ilustração esquemática da sensitização em aço inoxidável, característico pela formação de carbonetos de cromo ao longo dos contornos de grãos



Fonte : Adaptado de (HWANG et al., 2013).

2.8. RETRATAMENTO TÉRMICO EM LIGAS METÁLICAS

Quando um tratamento térmico não proporciona as propriedades físicas ou mecânicas, de acordo com valores pré-definidos, o retratamento térmico é uma prática comumente empregada na indústria em geral.

Nota-se que não há regras específicas para a maneira como o metal será reprocessado, mas normalmente, segue-se uma tendência ao método da tentativa e erro. O recozimento pleno é um tratamento térmico recomendado para restaurar a microestrutura inicial, contudo muitas vezes o tratamento térmico previamente aplicado é refeito até que se consiga as propriedades especificadas.

Por vezes são alterados alguns parâmetros, como o tempo ou temperatura, buscando ajustar o valor da propriedade que ficou diferente do esperado na primeira tentativa. Embora essa prática seja utilizada, poucos estudos e investigações estão disponíveis na literatura, sobre os efeitos microestruturais e mecânicos desse procedimento.

Uma das situações que foi investigada de forma aprofundada foi o retratamento de superligas de níquel, visando a restauração das propriedades mecânicas originais, após essas ligas serem expostas a elevadas temperaturas por longos tempos de serviço, através de um processo batizado de rejuvenescimento.

O rejuvenescimento de superligas a base de níquel, utilizadas na fabricação de pás e rotores de turbinas de gás, se mostrou eficiente em restaurar boa parte das propriedades do material após longos períodos de trabalho, onde o material ficava exposto a elevadas temperaturas, altos níveis de carregamento e ambientes agressivos. Essas condições de uso causavam degradações na microestrutura do material e, como consequência nas suas propriedades mecânicas, que levavam a uma redução considerável da sua vida útil. Embora não seja capaz de restaurar 100% das propriedades do material, o retratamento foi capaz de recuperar boa parte delas e prolongar consideravelmente a vida útil do material (JIANG et al., 2017; PAHLAVANYALI; WOOD; MARCHANT, 2012).

Outra investigação foi realizada acerca do retratamento térmico de um aço cementado. Neste caso, o aço previamente cementado foi exposto a novos tratamentos em atmosfera rica em carbono, porém em temperaturas e tempos diferentes do primeiro tratamento. Como resultados dos retratamentos, se obteve uma redução no tamanho de grão do material, um refinamento da estrutura martensítica e uma redução considerável das micro trincas na camada cementada (KRAUSS, 1978).

2.9. TRATAMENTOS TÉRMICOS CÍCLICOS

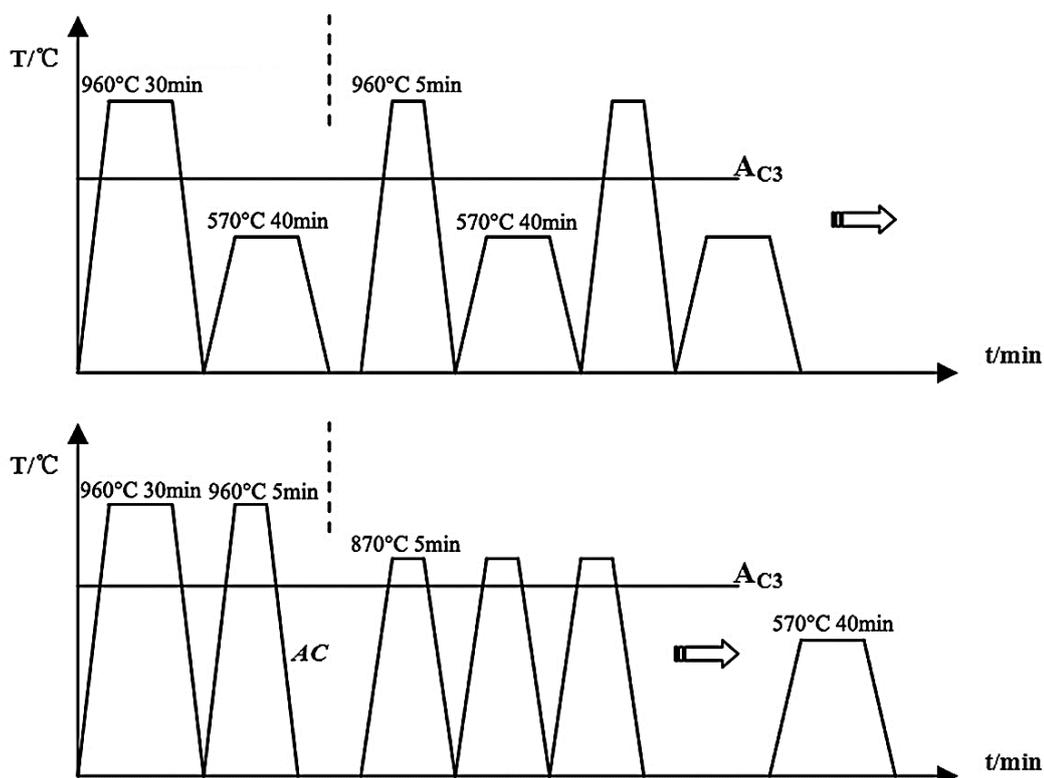
Um método utilizado, que se assemelha de forma parcial ao estudo proposto nessa dissertação, é um tratamento térmico não muito convencional no Brasil, que apresenta respostas interessantes no que se refere ao aumento de propriedades mecânicas de metais, sendo este denominado *cyclic heat treatment*.

Os primeiros registros de pesquisas, a respeito da técnica de aplicar tratamentos térmicos cíclicos em materiais metálicos, datam da década de 1950. Naquela época já se identificou que repetidos ciclos de aquecimento e resfriamento causavam alterações nas propriedades do material (KISHKIN; KLYPIN, 1959).

Desde então, diversos outros estudos investigaram a aplicação de tratamentos térmicos cíclicos em diferentes ligas metálicas, embora a grande maioria não tenha

vido em ligas ferrosas. Muitos deles apontam que repetir diversas vezes o ciclo de tratamentos é capaz de produzir resultados distintos daqueles obtidos pelas técnicas convencionais (NAKAZAWA; KAWABE; MUNEKI, 1978; SINGH; NATH, 2020; SMOLJAN, 2004). A Figura 17 mostra dois exemplos de tratamentos térmicos cíclicos aplicados em um aço ligado ao Ti-V.

Figura 17 - Exemplos de tratamentos térmicos cíclicos



Fonte: Adaptado de (LV et al., 2015).

A execução dos tratamentos térmicos cíclicos é tida como uma forma de aumentar a resistência mecânica e a tenacidade dos aços temperados e revenidos. Transformações de fases através de repetidas etapas de aquecimento e resfriamento são formas de gerar o refinamento do tamanho de grão da microestrutura. Esse resultado pode ser obtido com transformações difusionais, quando a etapa de resfriamento é feita de forma lenta, dando tempo para a perlita se formar, ou também com transformações adifusionais, quando o resfriamento acontece de maneira rápida, onde a austenita se transforma em bainita ou martensita (SMOLJAN, 2004).

Estudos indicam que é possível obter resultados superiores de resistência mecânica e tenacidade quanto menor for o tamanho de grão da austenita antes do

resfriamento (GRANGE, 1966; MAHAJAN; VENKATARAMAN; MALLIK, 1973). Embora existam registros desse aumento de resistência com a utilização de tratamentos cíclicos, alguns estudos mostraram que esse aumento acontece de forma diferente a cada novo ciclo.

Em uma pesquisa (SAHA et al., 2012) com aço de baixo carbono, após os primeiros ciclos de aquecimento e resfriamento algumas discordâncias foram geradas na microestrutura ferrítica do material, que desapareceram após a aplicação de vários outros ciclos térmicos. Essa microestrutura rica em discordâncias coincidiu com os maiores valores de propriedades mecânicas obtidos.

Existem evidências, também, de que repetições do tratamento de austêmpera em aços do tipo 1080, se mostraram eficientes em acelerar a transformação bainítica do material. A ciclagem dos processos de austenitização e resfriamento resultou em uma redução de até 80% no tempo para completar a transformação da bainita (SISTA; NASH; SAHAY, 2007).

Outro estudo (SAHA; MONDAL; MAITY, 2010) mostrou que repetidos ciclos de austenitização seguidos de resfriamento forçado ao ar são capazes de acelerar o processo de esferoidização em aços com 0,6%C. Resultados obtidos em outra investigação (KIRAN et al., 2016) mostrou que a técnica de tratamentos térmicos cíclicos é capaz de produzir aços com propriedades mecânicas superiores em comparação às técnicas convencionais de tratamentos individuais.

Em contrapartida, resultados evidenciados em outra estudo (TAVARES et al., 2017) mostrou ainda existir uma relação entre tratamentos térmicos cíclicos de têmpera e o grau de sensitização de um aço inoxidável supermartensítico, onde o aumento do número de repetições de tratamento levou a um aumento do grau de sensitização.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A investigação se propõe a descrever as mudanças microestruturais e nas propriedades mecânicas de uma liga de aço inoxidável supermartensítico, tratada e retratada termicamente por uma até seis vezes, verificando se essas mudanças podem afetar o uso, considerando a utilização do material para fabricação de um equipamento de exploração de petróleo. Os métodos utilizados para a compreensão do problema proposto foram tratados de forma quantitativa e qualitativa.

3.1. MATERIAL

O material utilizado para o estudo foi obtido a partir de tubos laminados sem costura, de aço inoxidável supermartensítico da classe UNS S41425, adquirido já na condição temperado e revenido, atendendo as especificações da classe comercial S13Cr95, destinado à fabricação de equipamentos para a indústria de óleo e gás.

O material pertence ao lote 8621, fornecido pelo fabricante Foroni S.p.A., cujas informações de composição química e propriedades mecânicas foram extraídas do certificado de qualidade 2013/1004 emitido pelo fornecedor. A composição química do aço inoxidável supermartensítico estudado está mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química do aço inoxidável supermartensítico UNS S41425, pertencente à classe comercial S13Cr95

Análise Química (% em massa)	
Elemento	Concentração
C	0,02
Mn	0,75
Si	0,29
Cr	13,5
Ni	4,9
Mo	1,65
S	0,0002
P	0,017
Cu	0,13
N	0,07
V	0,03

Fonte: certificado de qualidade Foroni 2013/1004.

A Tabela 3 dispõe as propriedades mecânicas do aço estudado, certificadas pelo fabricante do material.

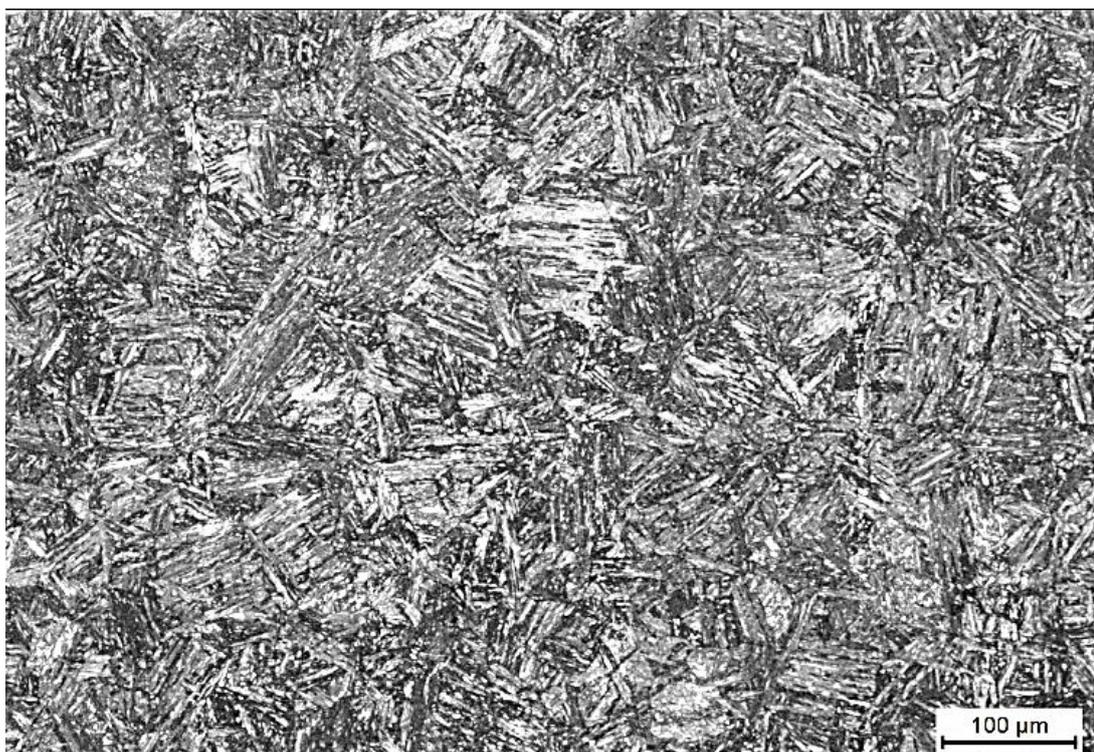
Tabela 3 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável supermartensítico S13Cr95, material desse estudo, conforme certificado do fabricante

Propriedade	Valor
Dureza Rockwell C (HRC)	28
Tensão de ruptura (MPa)	882
Tensão de escoamento (MPa)	682
Tenacidade (J)	126

Fonte: certificado de qualidade Foroni 2013/1004.

A Figura 18 mostra a microestrutura do tubo de aço inoxidável supermartensítico, apresentada pelo fabricante no certificado de qualidade do material.

Figura 18 - Micrografia do tubo de aço inoxidável supermartensítico apresentada no certificado de qualidade do fabricante. Microestrutura característica de martensita revenida e frações de austenita retida

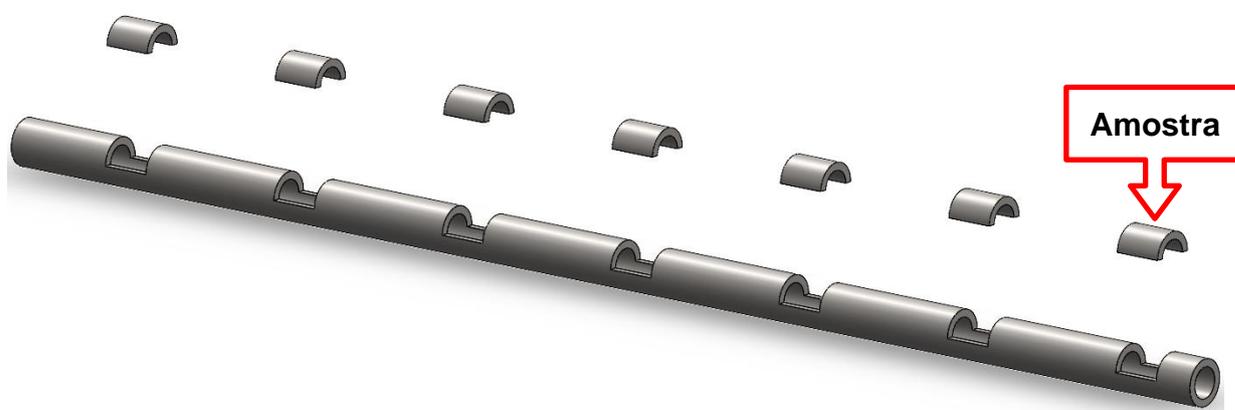


Fonte: certificado de qualidade Foroni 2013/1004.

3.2. AMOSTRAGEM

Foram extraídos sete pedaços em formato de meia cana, cortados a partir de um tubo com diâmetro externo de 120 mm e 20 mm de espessura de parede. Esses pedaços do tubo, que são denominados no texto como amostras, foram submetidos ao processo de retratamento térmico. Após isso, a partir dessas amostras, foram retirados os corpos de prova necessários para realização dos ensaios metalográficos e mecânicos. A Figura 19 mostra, de forma esquemática, a extração das amostras.

Figura 19 - Esquema de retirada das amostras do tubo



Fonte: Autor (2021).

A Tabela 4, por sua vez, traz a forma como as amostras foram identificadas, onde cada retratamento corresponde a um processo de têmpera e revenimento, sendo que a amostra 00, tomada como referência, foi mantida na condição original de têmpera e revenimento como fornecida fabricante do material.

Tabela 4 - Identificação das amostras *versus* o número de retratamentos

Amostra	Nº total de retratamentos
00	Zero (referência)
01	1
02	2
03	3
04	4
05	5
06	6

Fonte: Autor (2021).

3.3. TRATAMENTO TÉRMICO

Os tratamentos térmicos empregados no SMSS representam os mesmos parâmetros de tempos e temperaturas dos tratamentos realizados pelo fabricante do aço durante sua produção. O intuito dos tratamentos neste estudo não foram de atingir as propriedades mecânicas das classificações S13Cr95 ou S13Cr110, mas sim de repetir os ciclos de tratamentos utilizados na fabricação do material e avaliar as consequências dessa repetição sobre as características do material.

O tratamento térmico consistiu em introduzir as amostras em um forno tipo mufla, previamente aquecido a 930 °C, mantendo-as nesse patamar de temperatura por 85 minutos, tempo esse que foi determinado através da Equação 1, a qual foi indicada pelo fabricante do tubo.

$$\mathbf{tempo\ (segundos) = 70 \times wt + 3600} \qquad \mathbf{Equação\ 1}$$

$$tempo\ (segundos) = 70 \times 20 + 3600$$

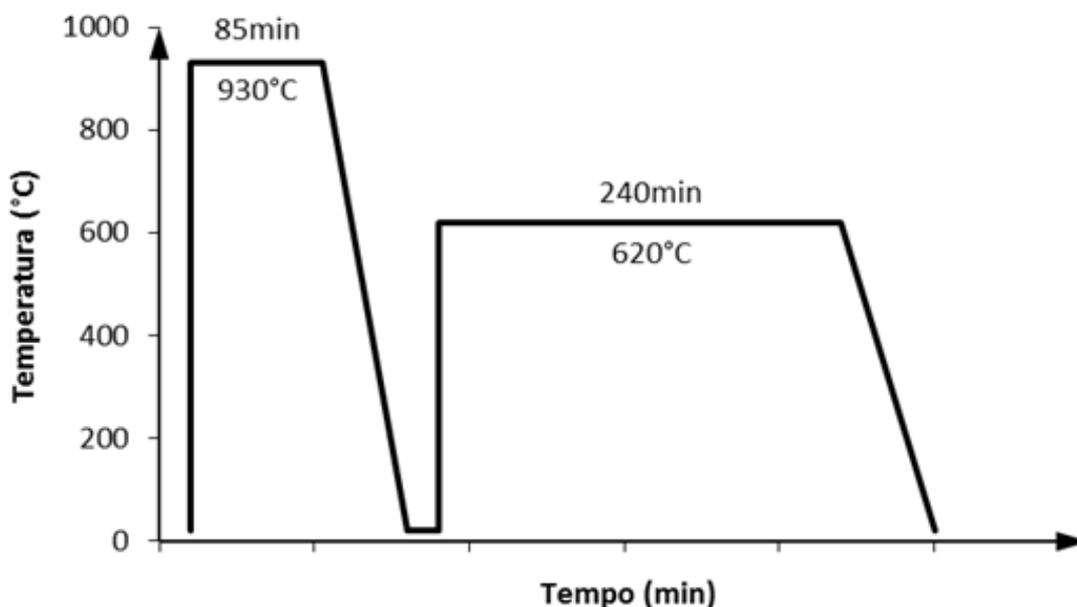
$$tempo\ (segundos) = 5.000 = 83,33\ minutos$$

Onde wt é a espessura de parede do corpo de prova tubular, expressa em milímetros. Nesse caso, assumiu-se 20 mm como valor de wt . Por arredondamento o tempo foi estabelecido em 85 minutos.

Decorrido esse tempo, as amostras foram retiradas do forno e resfriadas ao ar. O revenimento, por sua vez, consistiu em submeter as amostras ao forno previamente aquecido a 620°C, mantendo-as nessa temperatura por 240 minutos, com posterior resfriamento ao ar. Essa temperatura além de propiciar a formação de carbonetos de molibdênio, propicia a dureza necessária para aplicação do material em meios contendo gás sulfídrico e gás carbônico, conforme especificações de normas técnicas.

Após cada tratamento térmico completo (têmpera e revenimento), uma amostra foi retirada do grupo de amostragem e as demais seguiram para um novo retratamento. A Figura 20 mostra o roteiro completo dos tratamentos realizados.

Figura 20 - Tratamento de têmpera e revenimento realizado no aço inoxidável supermartensítico



Fonte: Autor (2021).

3.4. ENSAIO METALOGRÁFICO

Para análise das características microestruturais, os corpos de prova foram preparados seguindo a norma ASTM E3 (ASTM, 2017). Os ensaios metalográficos foram realizados de acordo com as recomendações do *Metals Handbook* (DAVIS; COMMITTEE, 1998).

Amostras com área superficial aproximada de 6 cm² foram obtidas pelo corte transversal da seção das peças tratadas termicamente. As amostras foram embutidas em resina epóxi, após preparadas por lixamento com lixas abrasivas de granulometria 120 até 1200 e então polidas com pasta abrasiva diamantada. O ataque da superfície para revelar a microestrutura foi feito com a solução denominada Vilela (1 g Ácido Pícrico + 5 mL HCl + 100 mL Etanol).

3.5. ANÁLISE DO TAMANHO DE GRÃO

O tamanho de grão médio (TG) das amostras foi determinado com o uso do método do intercepto linear, conforme norma ASTM E112 (ASTM, 2013), sendo traçadas cinco linhas em cada micrografia, onde se considerou a média aritmética dos resultados com o TG médio de cada amostra.

3.6. ANÁLISE DA AUSTENITA RETIDA

A quantificação da fração volumétrica de austenita retida presente nas amostras foi feita pelo método de difração de raios-X, pelo método Bragg-Brentano, através do equipamento GE Seifert Charon XRD M, utilizando um tubo de cromo (Cr) com comprimentos de onda $k\text{-}\alpha_1$ de 2,2897 Å e $k\text{-}\alpha_2$ de 2,2936 Å, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e filtro de vanádio (V). A faixa de varredura angular foi de 55° a 166°, com passo de 0,01° e velocidade de varredura de 20 s/passos.

Os cálculos para determinação dos percentuais de austenita foram feitos com a utilização do software GE Rayflex Analyze, Versão 2.503. Os picos {111}, {200} e {220} da austenita, bem como os {110}, {200} e {211} da ferrita foram analisados. O método de avaliação consiste no cálculo das integrais dos picos de intensidade medidos, colocados em proporção através de fatores de intensidade especiais (fatores R), de acordo com a Equação 2.

$$Q = \frac{100\%}{\frac{J_a}{J_g} \times \frac{R_g}{R_a} + 1} \quad \text{Equação 2}$$

Onde Q representa a fração de austenita retida, J_a e J_g são os picos das fases alfa e gama, respectivamente, e R_a e R_g são os fatores R das fases alfa e gama, respectivamente. Os fatores R utilizados estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Fatores R

Fase	Plano	Fator R
Alfa	110	105,0
	200	23,4
	211	237,0
Gama	111	77,2
	200	36,6
	220	57,1

Fonte: Autor (2021).

Todos os picos de austenita são colocados em proporção com todos os picos de ferrita. O valor médio de todos os resultados é tido como a concentração de

austenita retida. O cálculo das integrais das intensidades ocorre por meio de um modelo de ajuste Pseudo-Voigt. Os fatores R para diferentes materiais de radiação, determinados para o tamanho do cristal de 0,2866 nm para ferrita e 0,360 nm para austenita a 20°C de temperatura, foram retirados da literatura (FANNINGER; HARTMANN, 1972).

3.7. ANÁLISE COM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA

Corpos de prova retirados das sete amostras foram preparados para análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em magnificações superiores a 1000x, com o intuito de se verificar possíveis precipitações de carbonetos dispersos na microestrutura do material, ou ainda concentrados nos contornos de grão.

Foram realizadas, também, análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), a fim de verificar a distribuição dos elementos de liga ao longo da microestrutura do material e identificar possíveis concentrações ou acúmulo desses elementos que pudessem levar a uma redução de sua concentração em regiões vizinhas.

3.8. TESTE DE DUREZA

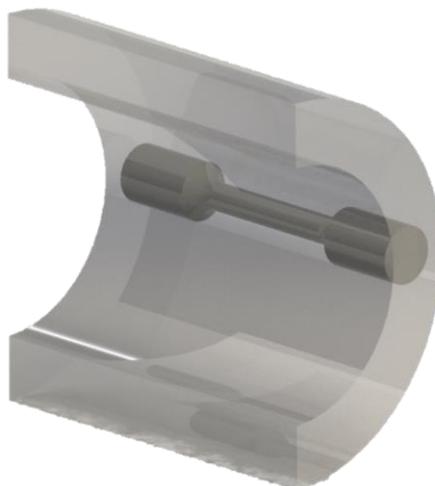
As medições de dureza foram realizadas pelo método Rockwell C, aplicando uma pré-carga de 10 kgf e carga de 150 kgf. Os testes foram realizados em todas as amostras de acordo com o método especificado na norma ASTM E18 (ASTM, 2020a). Os resultados foram obtidos pela média de cinco testes por amostra.

3.9. ENSAIO DE TRAÇÃO

Foram produzidos três corpos de prova para cada amostra tratada sob os diferentes números de tratamentos de têmpera e revenimento. Estes foram usinados no formato cilíndrico, com diâmetro de 8,75 mm, sendo extraídos a partir da sessão longitudinal da amostra. A Figura 21 mostra o local de extração do corpo de prova a partir do tubo, e a Figura 22 traz as dimensões dos corpos de prova.

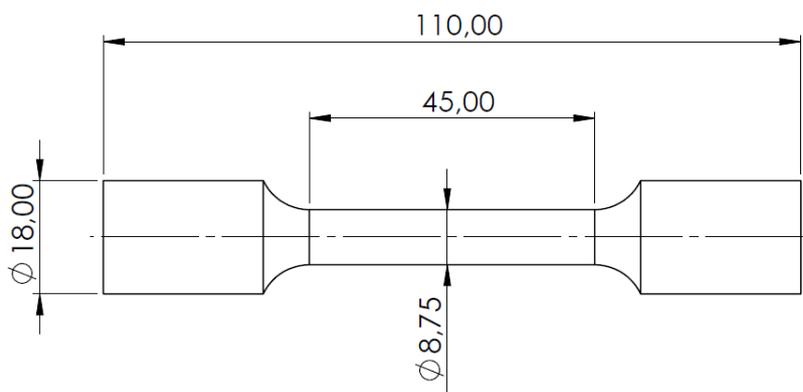
Os ensaios de tração foram conduzidos conforme as especificações da norma ASTM E8 (ASTM, 2021), onde se obtiveram os Limites de Resistência ao Escoamento (LE) e à Tração (LR). Cada valor de propriedade mecânica relatado nos resultados é a média de três testes.

Figura 21 – Imagem esquemática mostrando a posição de retirada dos corpos de prova para o ensaio de tração



Fonte: Autor (2021).

Figura 22 - Dimensões dos corpos de prova de para o ensaio de tração



Fonte: Autor (2021).

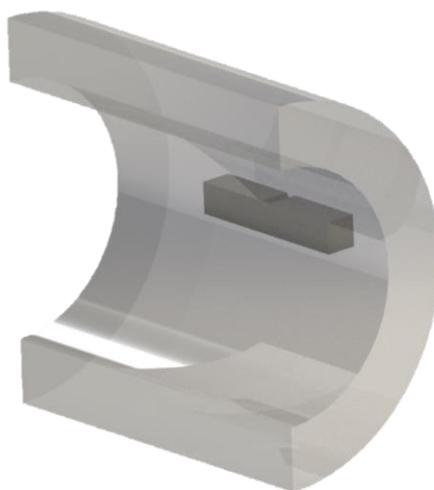
3.10. ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

A resistência ao impacto foi determinada pelo ensaio Charpy, seguindo a norma ASTM A370 (ASTM, 2020b) em corpos de prova medindo 10x10x55 (mm), com entalhe em “V”. Os corpos de prova foram extraídos a partir da sessão longitudinal da

amostra, conforme mostrado na Figura 23. Os ensaios foram realizados a temperatura de -10°C .

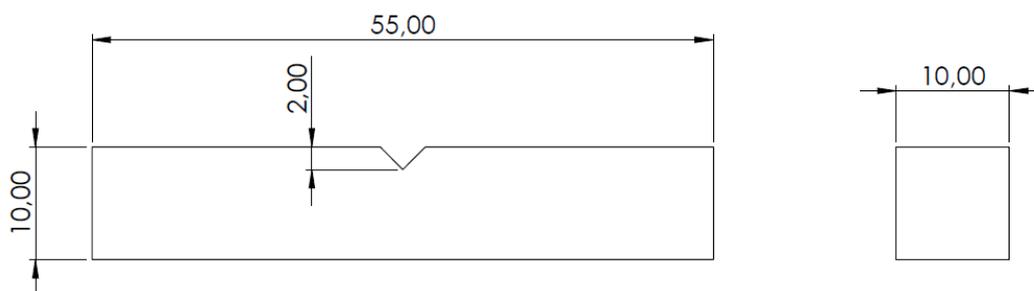
Três corpos de prova foram utilizados para cada amostra tratada termicamente, e o resultado foi obtido pela média aritmética dos três testes. A Figura 24 traz as dimensões principais dos corpos de prova.

Figura 23 – Figura esquemática da posição de retirada dos corpos de prova para o ensaio de impacto Charpy



Fonte: Autor (2021).

Figura 24 - Dimensões dos corpos de prova do ensaio de impacto Charpy



Fonte: Autor (2021)

4 RESULTADOS

4.1. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

As análises microestruturais buscaram observar a evolução da microestrutura do material após cada processo de tratamento térmico.

4.1.1. Tamanho de grão

As medições do tamanho de grão médio indicaram um refinamento nos grãos do material à medida que o número de retratamentos aumentou. O tamanho de grão médio passou de 27 μm na amostra de referência, para 13 μm na amostra 67. Verificou-se ainda que a maior redução percentual aconteceu na amostra submetida a um retratamento. A Tabela 6 apresenta os valores obtidos nas medições de cada amostra, sendo que o valor mostrado é a média das cinco medições realizadas.

Tabela 6 - Tamanho de grão médio após cada retratamento de têmpera e revenimento com os respectivos desvios padrão.

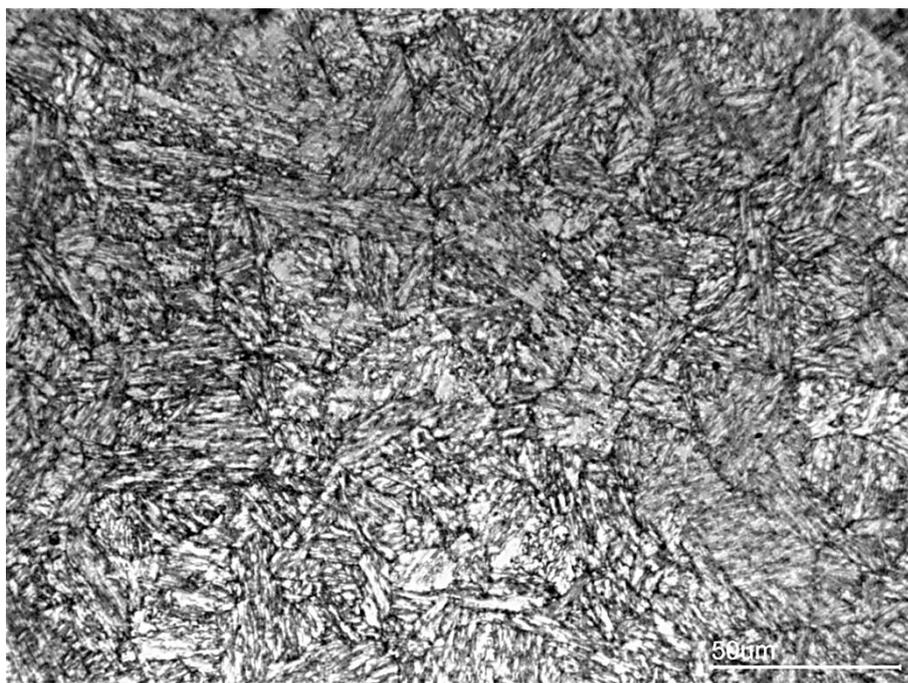
Amostra	Tamanho de grão (μm)	Varição %
00 (referência)	27 \pm 0,25 (7,5 ASTM)	Referência
01 (1 retratamento)	19 \pm 0,29 (8 ASTM)	- 30%
02 (2 retratamentos)	18 \pm 0,13 (8 ASTM)	- 33%
03 (3 retratamentos)	17 \pm 0,10 (8,5 ASTM)	- 37%
04 (4 retratamentos)	15 \pm 0,23 (8,5 ASTM)	- 44%
05 (5 retratamentos)	14 \pm 0,08 (9 ASTM)	- 48%
06 (6 retratamentos)	13 \pm 0,17 (9 ASTM)	- 52%

Fonte: Autor (2021).

4.1.2. Microscopia óptica

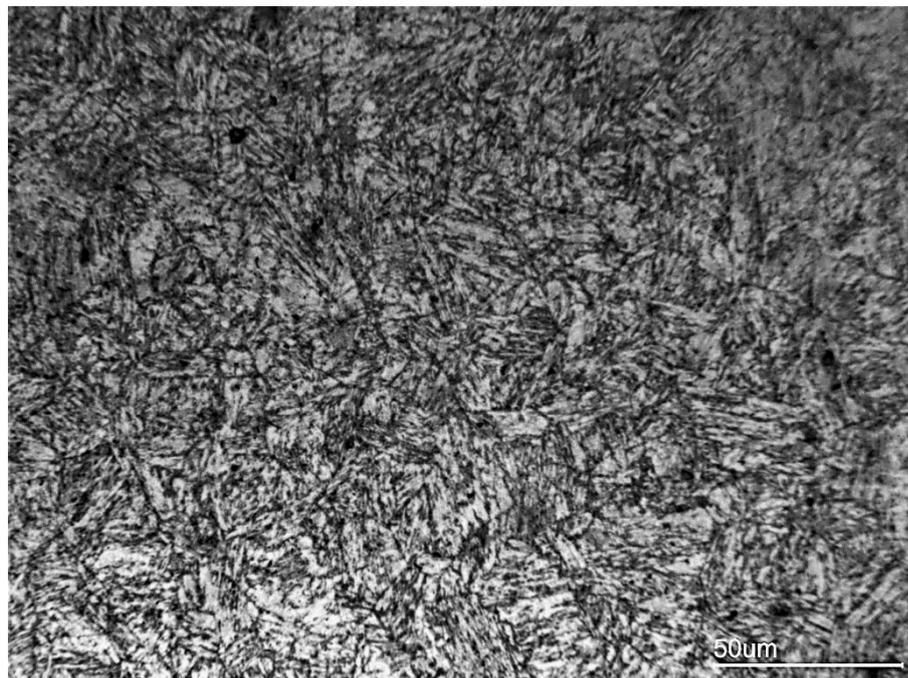
As Figuras 25 a 31 apresentam as metalografias obtidas por microscopia óptica de cada uma das amostras estudadas. É possível observar que a fase predominante em todas as amostras é a martensita, com frações variadas de uma fase clara distribuída entre a martensita. Uma vez que essa fase clara não se mostrou concentrada em forma de ilhas, e pela similaridade da microestrutura encontrada com outros estudos que reportaram a ausência de ferrita e a presença de austenita (DA SILVA et al., 2011; DUARTE, 2017; MA et al., 2012; RODRIGUES et al., 2016a; TAVARES et al., 2017; YE et al., 2012; ZHANG et al., 2019), pode-se inferir que essa fase seja austenita retida. Não foi identificado, através das metalografias, a precipitação de carbonetos nos contornos de grão.

Figura 25 - Micrografia da amostra 00. Microestrutura característica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificação 500x



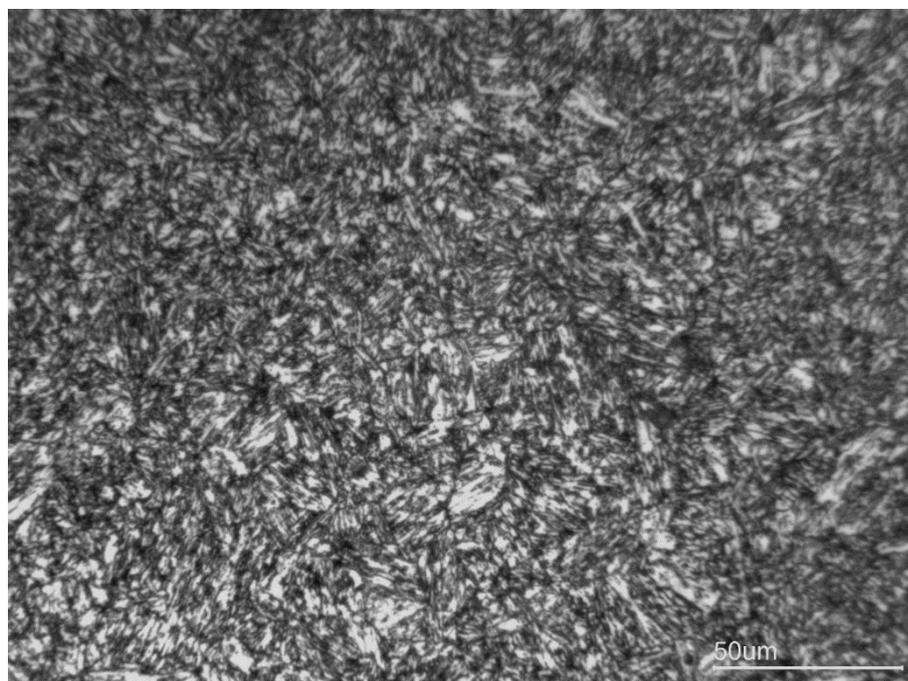
Fonte: Autor (2021).

Figura 26 - Micrografia da amostra 01. Microestrutura característica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificação 500x



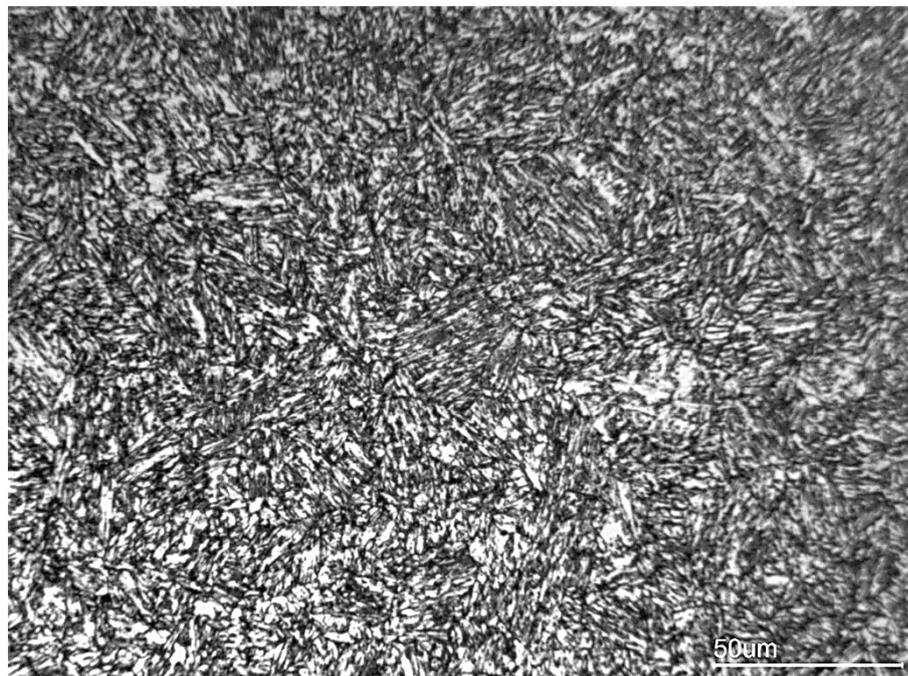
Fonte: Autor (2021).

Figura 27 - Micrografia da amostra 02. Microestrutura característica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificação 500x



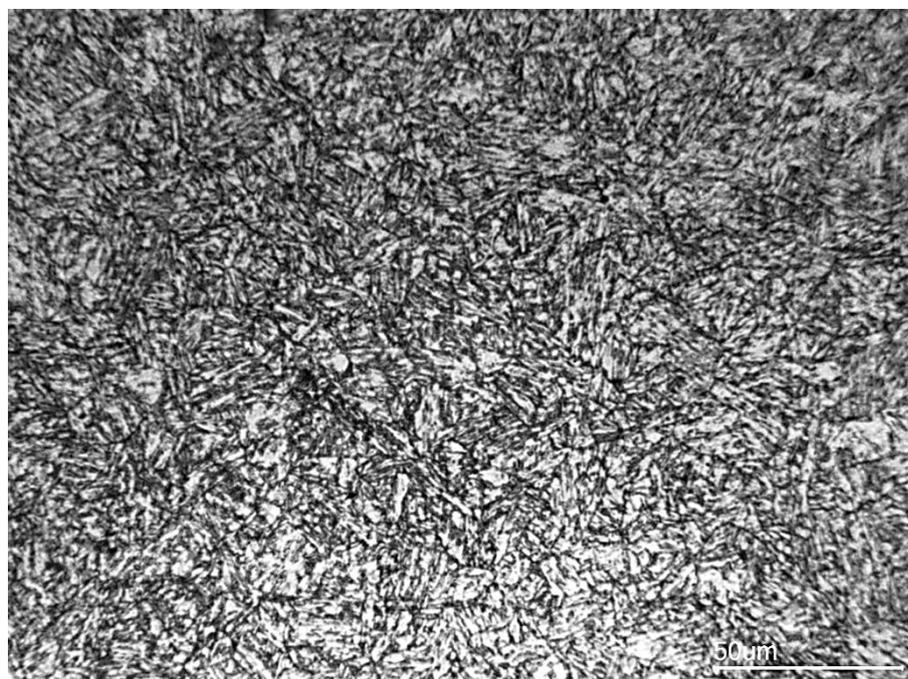
Fonte: Autor (2021).

Figura 28 - Micrografia da amostra 03. Microestrutura característica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificação 500x



Fonte: Autor (2021).

Figura 29 - Micrografia da amostra 04. Microestrutura característica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificação 500x



Fonte: Autor (2021).

Figura 30 - Micrografia da amostra 05. Microestrutura característica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificação 500x



Fonte: Autor (2021).

Figura 31 - Micrografia da amostra 06. Microestrutura característica de martensita revenida (fase escura) e austenita retida (fase clara). Magnificação 500x



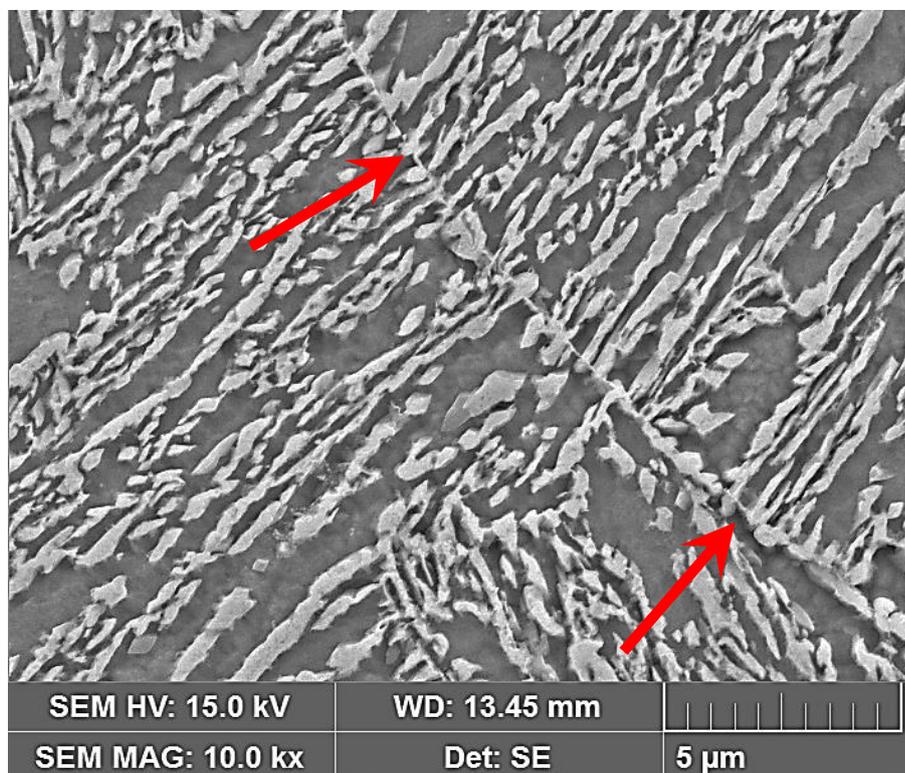
Fonte: Autor (2021).

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Ao observar as imagens das microestruturas obtidas por MEV, que estão mostradas nas Figuras 32 a 38, verifica-se que na primeira amostra apenas uma parte de um contorno de grão, enquanto nas demais amostras, sob mesma ampliação, consegue-se ver praticamente um grão inteiro, conforme indicado pelas flechas em vermelho. A partir disso fica evidenciada a redução do tamanho de grão, a cada retratamento térmico.

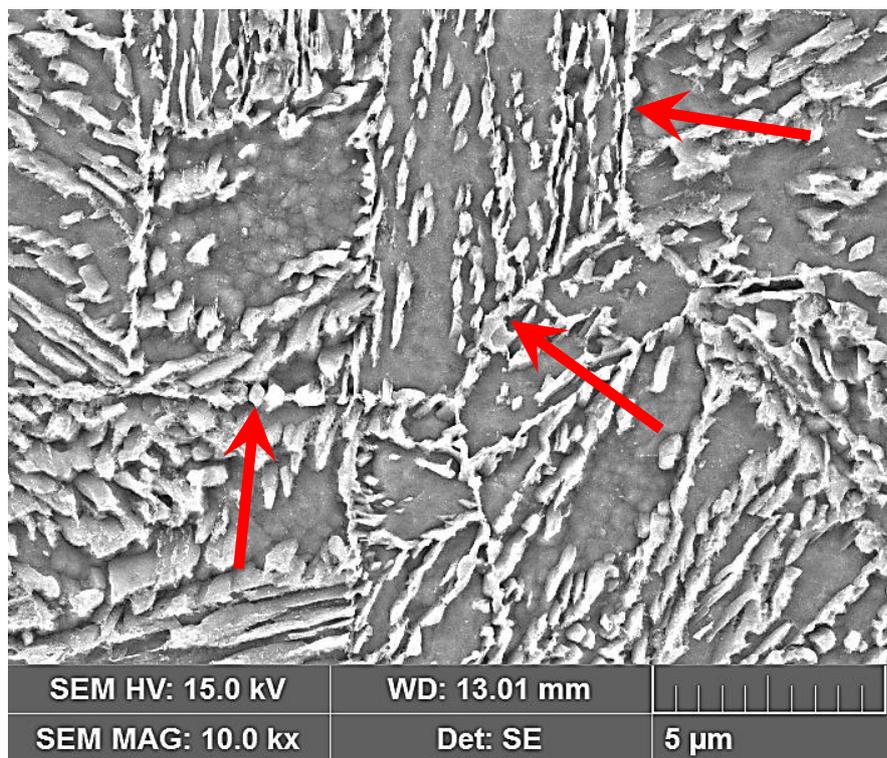
Nessa mesma análise, não se encontrou vestígios de precipitação de carbonetos nos contornos de grão, tampouco dispersos na microestrutura. Um aspecto importante que foi verificado é a diferença de morfologia da fase clara. Nas amostras zero e 06, ela se mostra disposta na forma de ripas largas e bem distribuídas, enquanto nas amostras 02 e 03, ela está distribuída de forma menos homogênea e em ripas mais finas.

Figura 32 – Micrografia obtida em MEV da amostra 00. As setas indicam o contorno de um grão. Magnificação 1000x



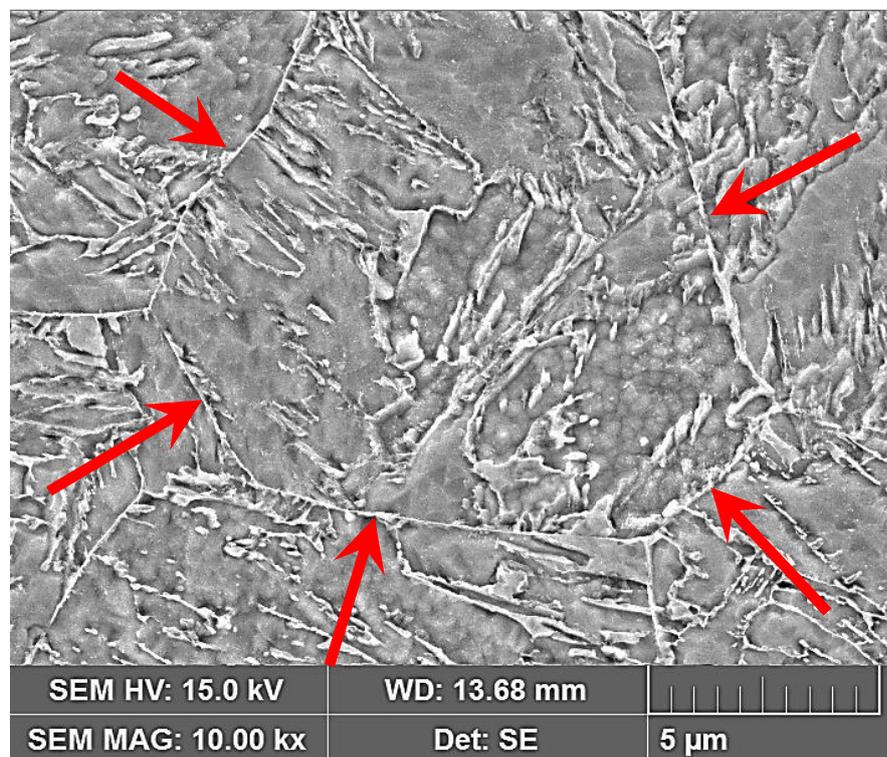
Fonte: Autor (2021).

Figura 33 - Micrografia obtida em MEV da amostra 01. As setas indicam o contorno de um grão. Magnificação 1000x



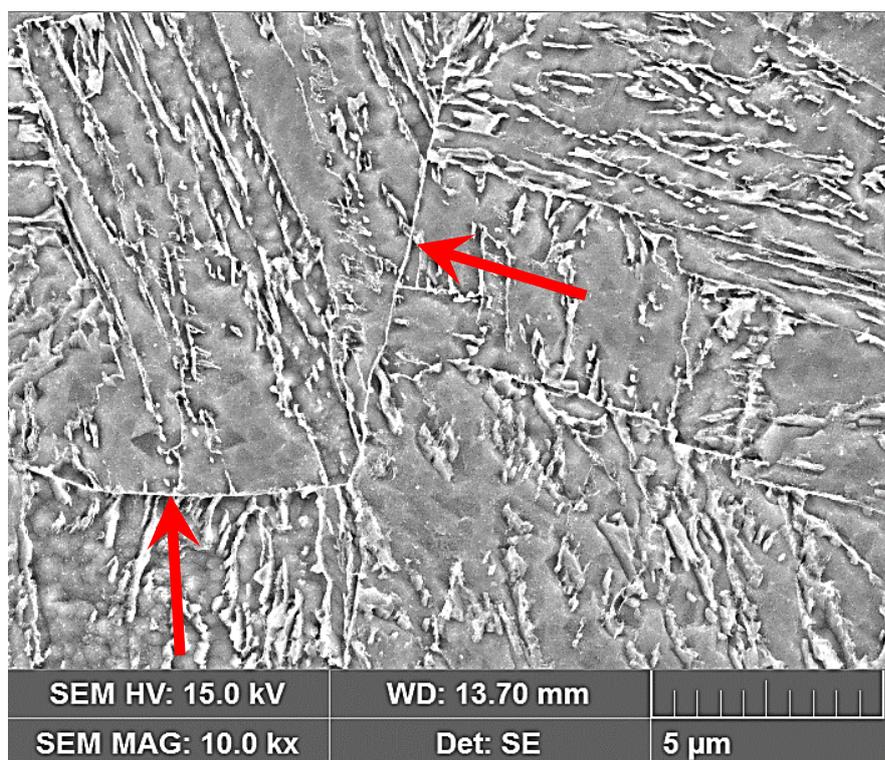
Fonte: Autor (2021).

Figura 34 - Micrografia obtida em MEV da amostra 02. As setas indicam o contorno de um grão. Magnificação 1000x



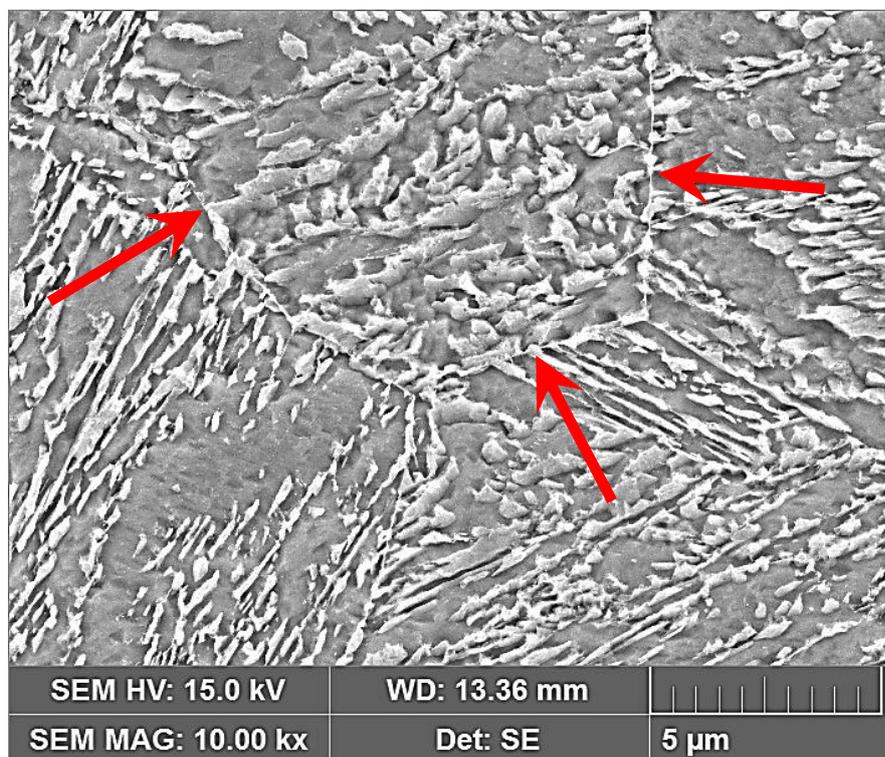
Fonte: Autor (2021).

Figura 35 - Micrografia obtida em MEV da amostra 03. As setas indicam o contorno de um grão. Magnificação 1000x



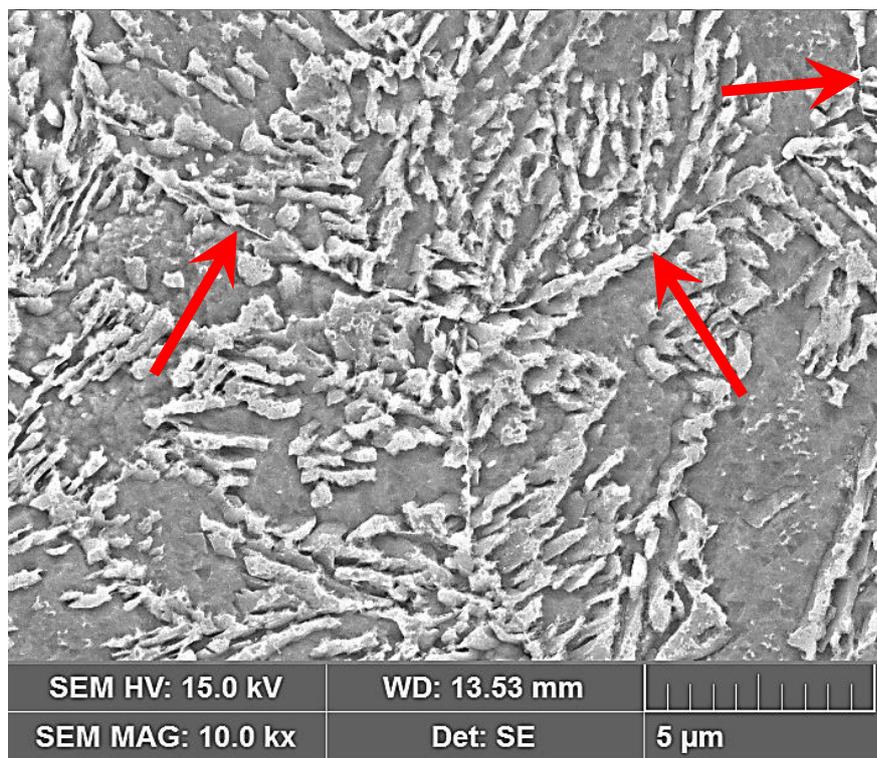
Fonte: Autor (2021).

Figura 36 - Micrografia obtida em MEV da amostra 04. As setas indicam o contorno de um grão. Magnificação 1000x



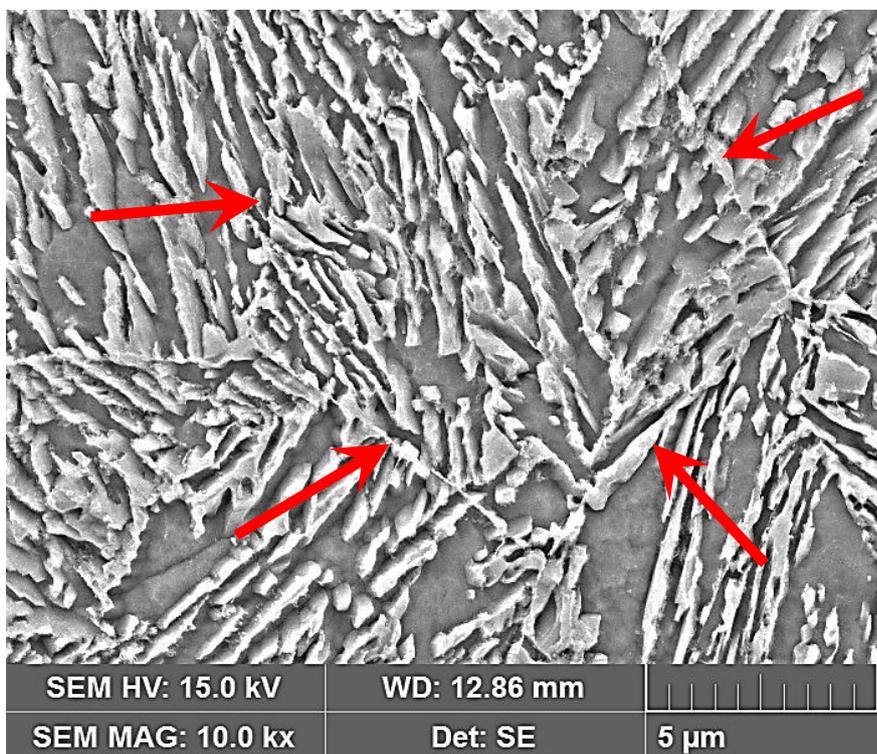
Fonte: Autor (2021).

Figura 37 - Micrografia obtida em MEV da amostra 05. As setas indicam o contorno de grão. Magnificação 1000x



Fonte: Autor (2021).

Figura 38 - Micrografia obtida em MEV da amostra 06. As setas indicam o contorno de um grão. Magnificação 1000x



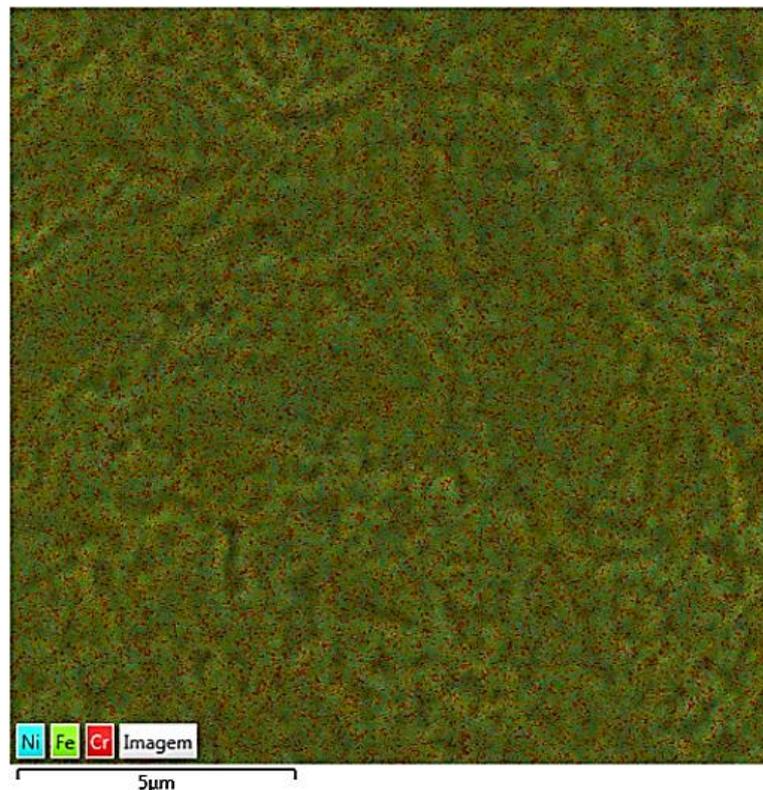
Fonte: Autor (2021).

4.1.4. Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

As análises em EDS mostraram que os tratamentos não afetaram a distribuição dos principais elementos de liga na microestrutura do material. Esses elementos permaneceram homogêaneamente distribuídos ao longo de toda a estrutura em todas as amostras. Isso corrobora com o que já havia sido observado com o MEV, de que não houve precipitação de carbonetos ricos em elementos de liga na estrutura do material, já que esses carbonetos causariam desequilíbrio na distribuição destes elementos.

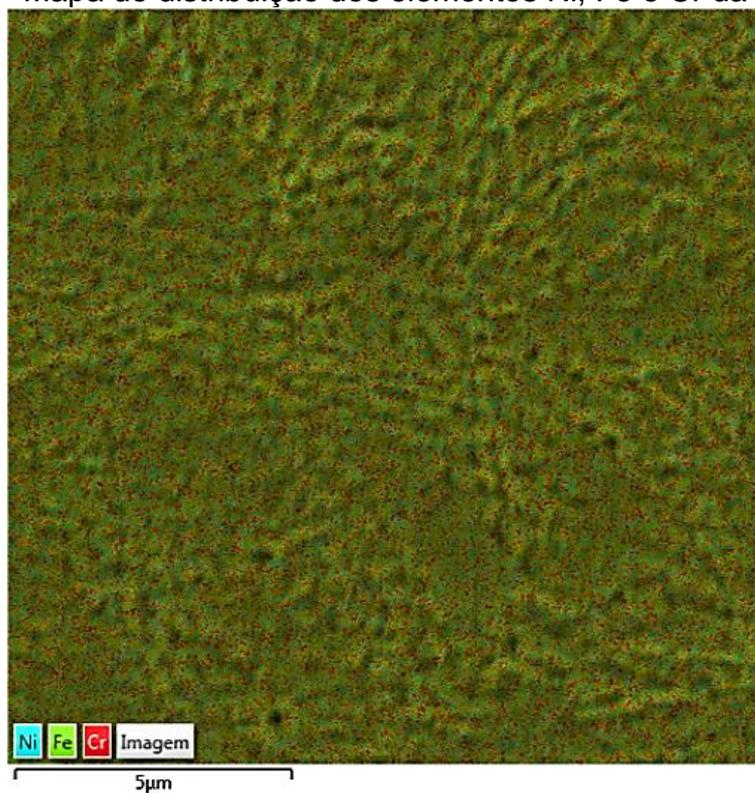
As Figuras 39 a 45 mostram os mapas de distribuição dos elementos níquel, ferro e cromo de cada amostra.

Figura 39 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 00



Fonte: Autor (2021).

Figura 40 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 01



Fonte: Autor (2021).

Figura 41 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 02



Fonte: Autor (2021).

Figura 42 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 03



Fonte: Autor (2021).

Figura 43 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 04



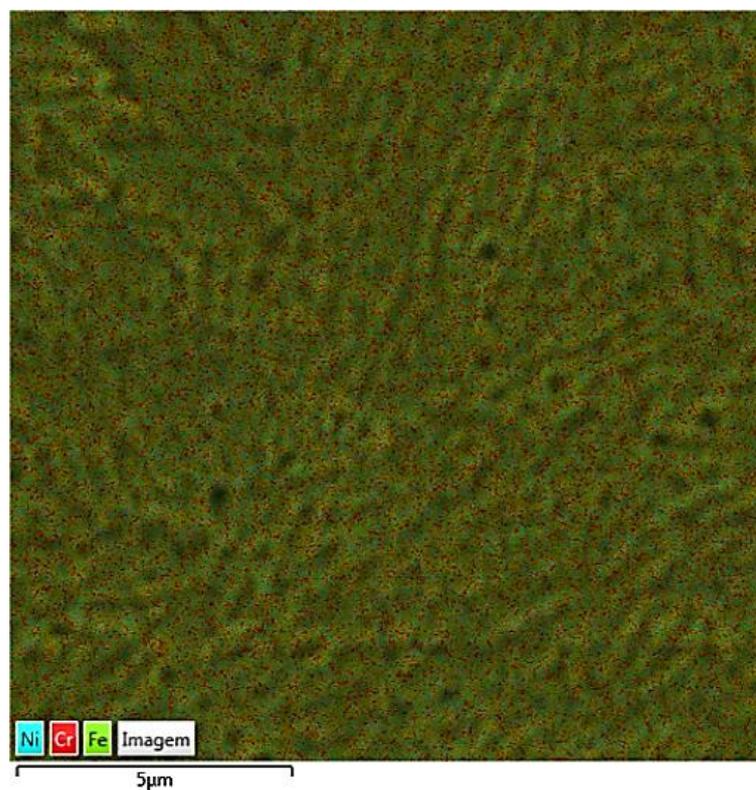
Fonte: Autor (2021).

Figura 44 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 05



Fonte: Autor (2021).

Figura 45 - Mapa de distribuição dos elementos Ni, Fe e Cr da amostra 06

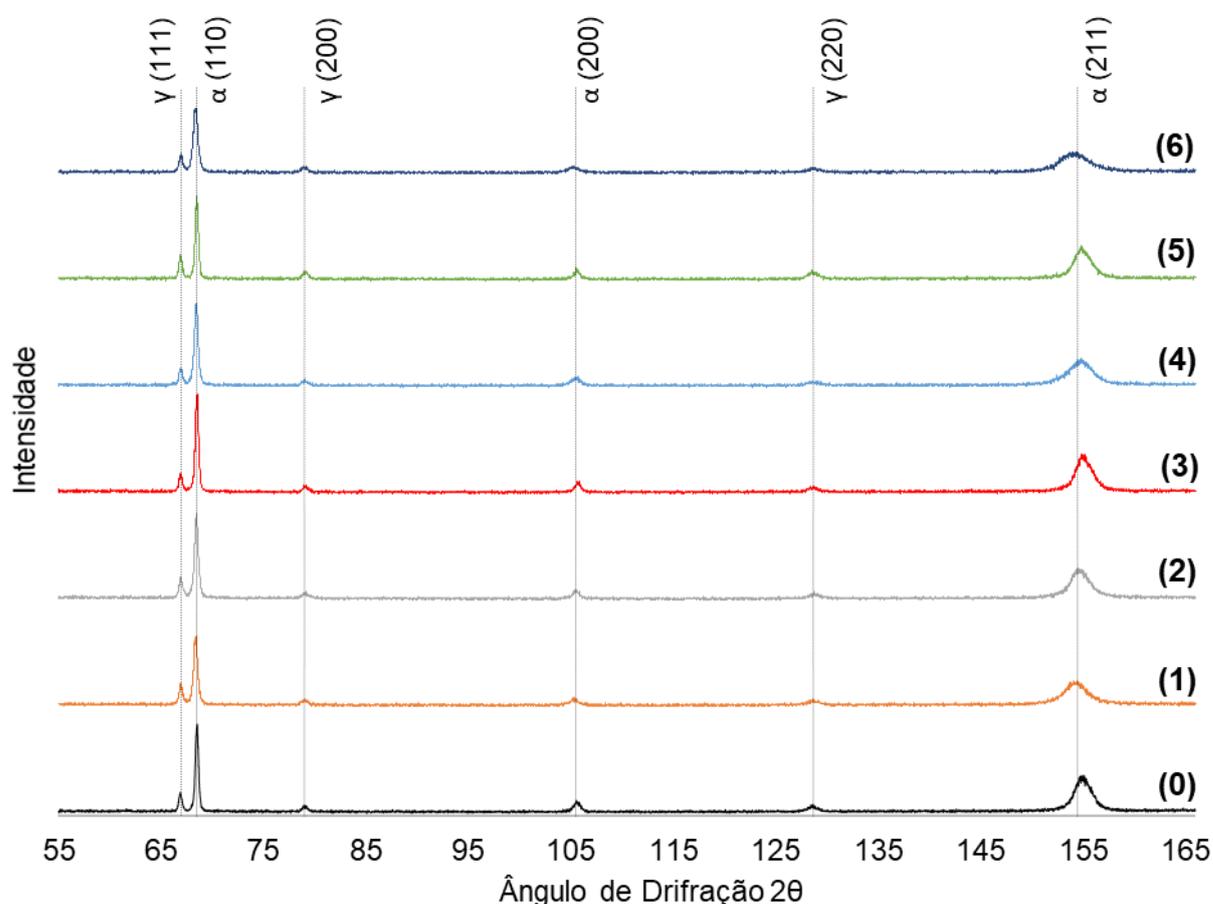


Fonte: Autor (2021).

4.1.5. Quantificação da austenita retida

As medições da fração dessa fase em cada uma das amostras, realizadas através da difração de raio-X, apresentaram valores com uma tendência não linear. A Figura 46 mostra as leituras obtidas para as sete amostras, sobrepostas em um mesmo difratograma. É possível verificar que todas as amostras apresentaram leituras semelhantes em todos os planos analisados.

Figura 46 - Difratogramas das sete amostras sobrepostos



Fonte: Autor (2021).

A Tabela 7, por sua vez, traz os valores obtidos como percentuais de austenita presentes em cada amostra. Verificou-se um aumento da fração de austenita na amostra 01, com posterior diminuição desse percentual nas amostras 03 e 04, com um novo aumento na amostra 05. Por fim, a amostra 06 teve uma redução na quantidade de austenita medida.

Tabela 7 - Fração de austenita retida nas amostras tratadas termicamente sob os diferentes retratamentos de têmpera e revenimento

Amostra	Austenita retida (%)
00 (referência)	23,5
01 (01 retratamento)	27,6
02 (02 retratamentos)	26,7
03 (03 retratamentos)	22,9
04 (04 retratamentos)	22,1
05 (05 retratamentos)	31,6
06 (06 retratamentos)	25,3

Fonte: Autor (2021).

4.2. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os resultados das medições de dureza também apresentaram valores com tendência não linear, sendo que os maiores valores foram observados nas amostras submetidas a 04 e 06 retratamentos de têmpera e revenimento. Coincidentemente, a amostra 04 é uma das amostras que apresentou os menores percentuais de austenita retida em sua microestrutura. A Tabela 8 apresenta os valores das medições de dureza pelo método Rockwell C para cada uma das amostras, sendo que os valores apresentados são uma média aritmética das cinco medições realizadas em cada amostra.

Os resultados dos ensaios de tração e impacto Charpy mostraram que as propriedades mecânicas do material tiveram diferentes comportamentos quando comparadas entre si. Esses comportamentos podem ser observados no gráfico da Figura 47, que resume os valores de limite de resistência ao escoamento (LE), limite de resistência à tração (LR) e resistência ao impacto (IC). Os valores de LE apresentaram aumento nas amostras 02 e 03, tendendo a diminuir nas amostras 04 e 05 e se mantendo praticamente constante na amostra 06, enquanto LR teve um aumento nas mesmas amostras 02 e 03, embora menos expressivo, se mantendo quase constante nas demais.

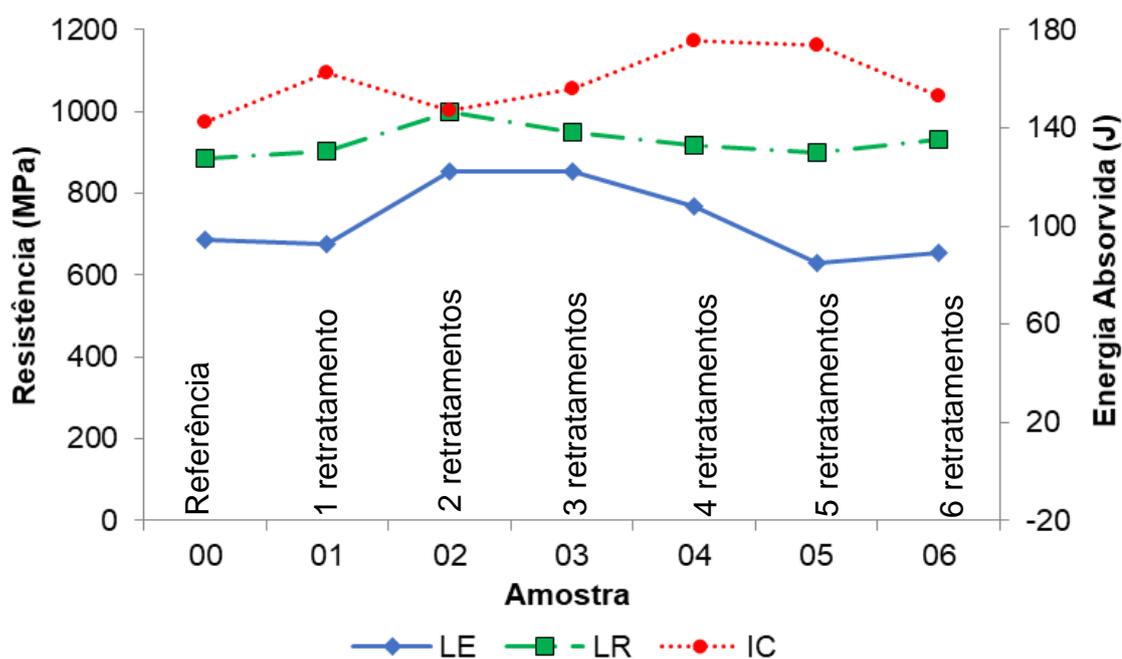
Tabela 8 - Valores de dureza para cada amostra submetida aos retratamentos

Amostra	Dureza Rockwell C (HRC)
00 (referência)	28
01 (01 retratamento)	31
02 (02 retratamentos)	30
03 (03 retratamentos)	31
04 (04 retratamentos)	33
05 (05 retratamentos)	31
06 (06 retratamentos)	34

Fonte: Autor (2021).

Os valores de IC, por sua vez, tiveram um aumento na amostra 01, diminuindo nas amostras 02 e 03, e voltando a aumentar nas amostras 04 e 05, com nova queda na amostra 06. O comportamento de IC em relação a LE e LR se mostrou coerente, já que o aumento da resistência mecânica do material tende a deixá-lo mais frágil. Os valores apresentados na Figura 47 consideram a média aritmética dos resultados obtidos nos três ensaios realizados para cada amostra.

Figura 47 – Comparação entre as propriedades mecânicas: (LE); (LR); (IC)



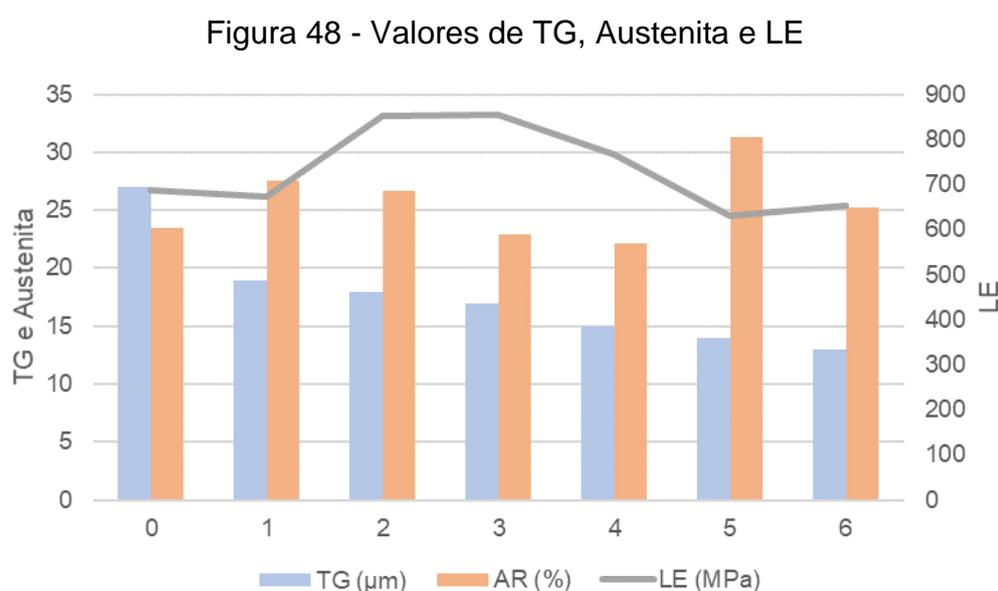
Fonte: Autor (2021).

4.3. COMPARAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E MECÂNICAS

Por fim, como forma de melhor visualizar e comparar todos os resultados analisados, eles estão mostrados nas Figuras 48 a 51. Percebe-se que os resultados não seguem uma tendência entre os números de retratamentos, o que deve estar relacionado aos comportamentos do tamanho de grão e da austenita retida, onde cada um destes conferem atributos distintos.

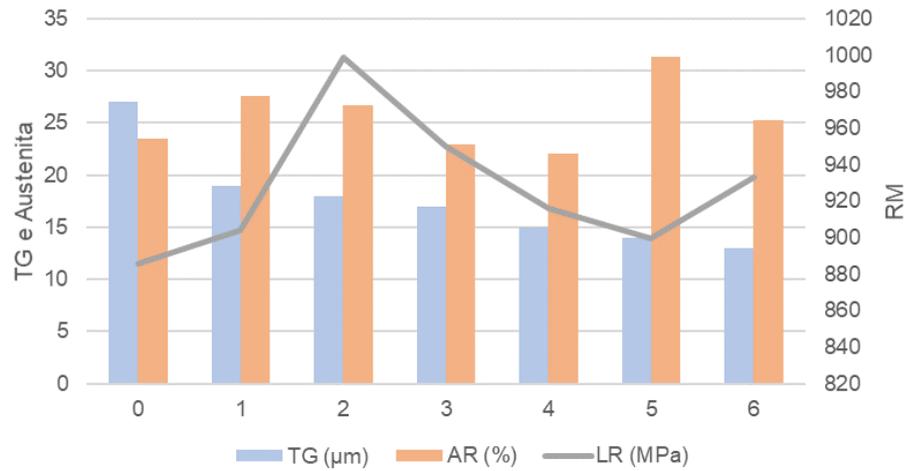
Conforme aumentam os números de retratamentos, ocorre a redução do tamanho de grão, o que favorece maiores propriedades de dureza, LR e LE. Entretanto, o percentual de austenita também varia nesse intervalo, atingindo seu valor máximo na amostra 05, onde se observam os menores valores de dureza e LE.

As amostras 02 e 03, por sua vez, apresentaram uma morfologia diferente para a fase clara, disposta em forma de ripas finas e distribuída de forma menos homogênea (conforme Figura 34 e 35), que não é tão favorável a reter o deslocamento de discordâncias. Essa morfologia pode ser a responsável pelo aumento das propriedades nessas duas amostras.



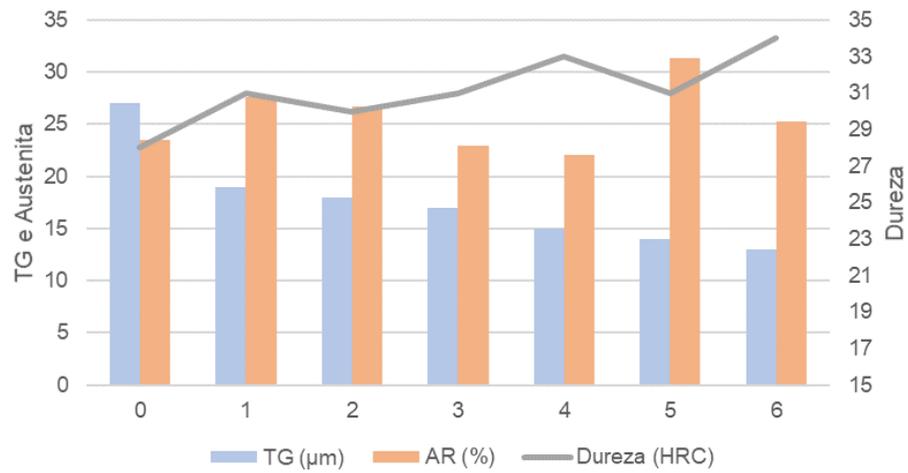
Fonte: Autor (2021)

Figura 49 - Valores de TG, Austenita e LR



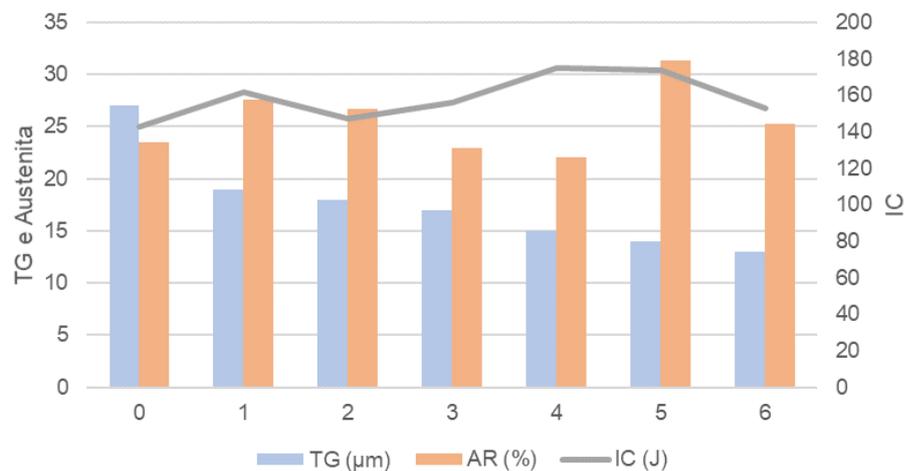
Fonte: Autor (2021)

Figura 50 - Valores de TG, Austenita e Dureza



Fonte: Autor (2021)

Figura 51 - Valores de TG, Austenita e IC



Fonte: Autor (2021)

5 DISCUSSÕES

A análise do efeito do retratamento térmico na liga de aço inoxidável supermartensítico mostrou que os resultados variam de acordo com o número de repetições de tratamentos realizados, sendo que nem todas as características avaliadas seguem uma tendência linear.

Através da análise microestrutural foi verificado que os retratamentos levam a um refinamento nos grãos do material. Quanto mais vezes ele for reprocessado pelos tratamentos de têmpera e revenimento, maior será a redução do tamanho do grão. Esse efeito vai ao encontro dos resultados de estudos sobre tratamentos térmicos cíclicos, onde é reportada a diminuição do tamanho de grão após sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento (FAN; WANG; RAO, 2017; KUMAR et al., 2015; LV et al., 2015; NAKAZAWA; KAWABE; MUNEKI, 1978; SAHA; MONDAL; MAITY, 2010; TAVARES et al., 2017).

Essa redução do tamanho de grão após cada novo retratamento pode ser atribuída a nucleação de pequenos novos grãos austeníticos em meios aos grãos já existentes durante o aquecimento do material na fase de austenitização. Durante o resfriamento da têmpera, esses pequenos novos grãos austeníticos se transformam em grãos martensíticos, ainda pequenos, reduzindo assim o tamanho médio dos grãos originais. A cada novo aquecimento, a taxa de nucleação aumenta já que cada grão vai sendo dividido em novos grãos menores. Assim, pode-se obter grãos ultrafinos através de repetidos tratamentos de têmpera (FAN; WANG; RAO, 2017; NAKAZAWA; KAWABE; MUNEKI, 1978; SAHA et al., 2012).

As maiores reduções do tamanho de grão ocorrem nos primeiros retratamentos térmicos. Isso pode ser explicado pelo fato de que, conforme o número de retratamentos aumenta, os novos grãos nucleados têm seus tamanhos cada vez mais próximo ao tamanho dos grãos existentes, já que esses estão sendo reduzidos. Isso faz com que a taxa de redução ou refinamento diminua (KUMAR et al., 2015; LV et al., 2015).

A redução do tamanho de grão do material pode ter influência sobre a sua predisposição a falhas relacionadas a fragilização por hidrogênio. Grãos menores são sinônimos de maior área de contorno de grão, que são uma das regiões preferenciais para alojamento do hidrogênio, quando ele difunde para dentro do material (LYNCH,

2011; MURAKAMI, 2019; PAPA VINASAM, 2014). Em outras palavras, a redução dos grãos resulta em mais área para alojamento do hidrogênio, o que poderia aumentar o potencial de falha por esse fenômeno.

Por ficarem expostos a temperaturas relativamente altas, que podem chegar aos 200 °C, e a carregamentos estáticos, provenientes principalmente do peso da coluna de tubos sustentada, os equipamentos fabricados com o material aqui estudado podem estar sujeitos ao processo de fluência. O tamanho de grão do material tem influência direta na sua resistência a esse fenômeno. Grãos menores permitem maior escorregamento dos contornos de grão, o que resulta em maiores taxas de fluência (CALLISTER; RETHWISCH, 2018). Portanto, a redução do tamanho de grão verificada poderia afetar a resistência a este fenômeno.

Por meio das análises de MEV, não foram encontrados carbonetos precipitados ao longo dos contornos de grão ou dispersão na microestrutura do aço, logo não foi evidenciada a sensitização do material estudado. Os mapas de distribuição dos elementos de liga ratificaram essa constatação, já que mostraram que ambos elementos níquel e cromo permaneceram homoganeamente distribuídos por toda a estrutura após todos os tratamentos realizados.

A sensitização do aço inoxidável supermartensítico estudado pode ocorrer, entretanto sabe-se que ela é menos comum já que o material possui baixíssima concentração de carbono em sua composição química (LIU et al., 2011). Pode-se considerar também que a temperatura e o tempo de austenitização empregados nos tratamentos foram suficientes para dissolver quaisquer possíveis carbonetos existentes, já que esse é também um dos objetivos dessa etapa do tratamento de têmpera nesse tipo de aço (BARLOW; DU TOIT, 2012).

A ausência de carbonetos precipitados e o cromo homoganeamente distribuído em toda a estrutura do material, colaboram para evitar a degradação prematura do aço, como também, proporcionam altos índices de resistência à corrosão desse material, tanto generalizada quanto localizada (ABOU-ELAZM et al., 2009; LO; SHEK; LAI, 2009; LU et al., 2015).

A microestrutura predominante em todos os tratamentos foi identificada como sendo martensita revenida com presença de uma fase clara, característica típica de austenita retida. Essa formação microestrutural coincide com estudos de materiais similares, que reportaram a ausência de ferrita e a presença de austenita (DA SILVA

et al., 2011; DUARTE, 2017; MA et al., 2012; RODRIGUES et al., 2016a; TAVARES et al., 2017; YE et al., 2012; ZHANG et al., 2019).

A fração volumétrica da austenita retida apresentou variações não lineares, aumentando nas amostras 01 e 02 em relação a amostra de referência, a seguir diminuindo nas amostras 03 e 04, voltando a aumentar na amostra 05, com nova redução na amostra 06, porém ainda ficando acima do valor encontrado na amostra de referência. A presença dessa fase na microestrutura dos aços inoxidáveis supermartensíticos é esperada (BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2001; DAWOOD et al., 2004; LEEM et al., 2001; WANG et al., 2013).

O aumento do percentual dessa fase na microestrutura pode ser benéfico para o material em alguns aspectos, porém muito prejudicial em outros. No contexto de aplicação proposto neste estudo, o principal ponto em que a austenita poderia prejudicar o material seria aumentar a sua susceptibilidade ao processo de fragilização pelo hidrogênio, quando ele for utilizado em ambientes com presença de H₂S. A austenita pode aumentar a capacidade do material absorver hidrogênio e ainda sofre as maiores reduções de ductilidade quando isso ocorre, deixando o material mais propenso a falhas prematuras quando solicitado em serviço, sob carregamento (SOLHEIM et al., 2013).

É sabido que o revenimento favorece a transformação da austenita retida em martensita nos aços alta liga. As análises indicam que isso pode ter ocorrido nas amostras 03 e 04, justificando a redução do percentual de austenita retida identificado. Por outro lado, o refinamento do grão desloca o diagrama TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) para a esquerda. Portanto, a taxa de resfriamento crítica aumenta e é possível que mais austenita retida esteja presente à temperatura ambiente (DAWOOD et al., 2004; YANG; BHADSHIA, 2009).

Sendo assim, a obtenção da martensita ocorreria de forma mais eficiente mediante o aumento da taxa de resfriamento (CALLISTER; RETHWISCH, 2018), e também a redução da temperatura final até a qual o aço é resfriado, já que a redução do tamanho de grão reduz a temperatura de início da formação da martensita (M_s), podendo chegar a temperaturas inferiores a zero grau (CUI et al., 2016; YANG; BHADSHIA, 2009; YEDDU, 2018). Já que, nesse estudo, a taxa de resfriamento e a temperatura final da têmpera não foram alteradas conforme os tratamentos avançaram, os valores utilizados podem não ter sido suficientes para compensar os

efeitos da redução do tamanho de grão e garantir a mesma transformação martensítica ao longo dos retratamentos, justificando ao aumento da fração de austenita retida verificado nas amostras 05 e 06.

Os maiores valores de dureza foram observados nas amostras submetidas a 04 e 06 retratamentos. A amostra 04 é uma das que apresentaram as menores quantidades de austenita retida, o que pode ser uma das explicações para o aumento da dureza, já que maiores valores de dureza são esperados quanto mais completa for a transformação martensítica. Essa também poderia ser a causa da redução da dureza no quinto retratamento, onde o percentual de austenita retida atingiu seu valor máximo, indicando menos efetividade da transformação martensítica e reduzindo a dureza do material.

A redução do tamanho de grão também pode ser uma causa para o endurecimento do material, uma vez que grãos menores significam mais áreas de contorno de grão, áreas essas que atuam dificultando os movimentos de deslocamento das discordâncias, atuando como uma barreira a esse movimento, aumentando a resistência do material (CALLISTER; RETHWISCH, 2018). Outras fontes estudadas afirmam ainda que quando o tamanho de grão austenítico decresce, a dureza aumenta (KRAUS, 2015).

Pode-se observar que os valores do limite de resistência ao escoamento tiveram comportamento bastante próximo aos valores de dureza, tendo seus resultados mais altos nas amostras 02 e 03 e apresentando queda nos retratamentos seguintes. A variação no percentual de austenita retida e a redução do tamanho de grão do material podem ser indicados também como a causa desse comportamento de LE. A redução do tamanho de grão torna possível a obtenção de propriedades mecânicas superiores após a têmpera (GRANGE, 1966; MAHAJAN; VENKATARAMAN; MALLIK, 1973). O aumento da área de contornos de grão aumentando a dificuldade de movimento das discordâncias também é um fator que auxilia nesse aumento de LE, assim como no caso da dureza (CALLISTER; RETHWISCH, 2018). É importante lembrar que a amostras 03 foi uma das que mostraram ter os menores percentuais de austenita retida, indicando uma melhor transformação da martensita, que também é responsável pelo aumento da dureza e resistência mecânica do aço (KRAUSS, 1999). Entretanto, o aumento da austenita retida no quinto retratamento pode ser a causa da redução dos valores de LE.

Embora tenha havido um pequeno aumento do limite de resistência à tração na amostra 02, é possível observar que o valor dessa propriedade diminuiu na amostra 03. A combinação dos grãos menores com uma maior porção de martensita pode ter levado a essa redução, já que é nessa amostra que se obteve a pior relação de LE/LR, indicando que o aço estava mais frágil. Os valores do ensaio de resistência ao impacto confirmam esse aumento da fragilidade, ou redução da tenacidade, nessa amostra. Sabe-se que a martensita confere ao aço altas propriedades mecânicas, porém reduz a sua tenacidade. Assim, esse comportamento de LR e IC era esperado (CALLISTER; RETHWISCH, 2018; KRAUSS, 1999).

Os maiores valores de tenacidade foram observados para 04 e 05 retratamentos. A amostra 05 foi a que apresentou o valor máximo de austenita retida. Essa combinação de mais austenita retida e grãos menores gera uma combinação com boas condições para alta tenacidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Através das análises feitas com o MEV, foi possível observar que a fase clara, dita austenita retida, apresenta morfologias diferentes de acordo com o número de retratamentos. Na amostra de referência e na amostra retratada 06 vezes, a austenita está disposta na forma de ripas largas e bem distribuídas entre a martensita. Uma estrutura de ripas, embora mais estreitas, também é observada nas amostras retratadas 01, 04 e 05 vezes, enquanto nas amostras com 02 e 03 retratamentos a austenita se mostrou distribuída de forma bem menos homogênea e com perfis de ripas muito mais finas.

As amostras onde a austenita está disposta em ripas largas e bem distribuídas são as que obtiveram os menores valores de LE e LR, já que essa configuração da austenita favorece a diminuição da resistência mecânica e da dureza, enquanto auxilia no aumento da ductilidade e tenacidade do material. Da mesma maneira, as amostras 02 e 03, que mostraram a austenita em perfis de ripas mais finas e não tão bem distribuídos, são as que obtiveram os maiores valores de dureza, LE e LR.

Uma das situações propostas pelo presente estudo é de que a repetição dos retratamentos se faria necessário nos casos em que as propriedades mecânicas desejadas para aço não fossem alcançadas ou fossem ultrapassadas após uma primeira rodada de retratamentos. Nesse cenário, algumas correções nos parâmetros de tempo, taxas e temperaturas utilizados para o próximo retratamento precisariam ser empregadas para que os valores desejados fossem então obtidos. Contudo, há

ainda uma grande incerteza acerca dessas correções, já que os resultados obtidos neste trabalho indicaram que a realização de novos tratamentos com os mesmos parâmetros ou com parâmetros muito próximos aos tratamentos anteriores é capaz de produzir propriedades mecânicas muito diferentes entre si.

Também é importante ressaltar que, a partir das mudanças microestruturais causadas por esses retratamentos no material, evidenciadas nesse trabalho, não é possível afirmar que os retratamentos são indicados para modificar as propriedades do aço estudado na situação proposta pelo estudo, já que tais mudanças na microestrutura podem afetar outras propriedades do material que não foram avaliadas nessa pesquisa e que são cruciais para sua aplicação, como sua resistência a corrosão, tanto generalizada quanto localizada.

Embora não tenha sido evidenciado que os retratamentos causaram o fenômeno de sensibilização no aço estudado, que poderia afetar fortemente sua resistência à certos tipos de corrosão, alguns autores indicam que a austenita retida tem um papel importante na resistência à corrosão-sob-tensão por sulfetos do aço inoxidável (MARCHEBOIS; LEYER; ORLANS-JOLIET, 2007), portanto a variação da fração dessa fase na microestrutura do material que foi observada pode ter efeitos sobre essa propriedade.

Assim, estudos futuros poderiam complementar os resultados aqui obtidos, principalmente em relação à essas propriedades não avaliadas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As conclusões obtidas nesse estudo levam as seguintes afirmações:

- A realização de sucessivos tratamentos térmicos, em aços inoxidáveis supermartensíticos com 13%Cr, tem efeitos significativos sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas do material.
- O tratamento térmico leva ao refinamento do tamanho do grão.
- A distribuição dos elementos de liga na estrutura da matriz não foi afetada pelo tratamento térmico.
- A fração de austenita retida varia de acordo com os tratamentos de forma não linear.
- As propriedades mecânicas do material foram afetadas, principalmente, pela variação do tamanho de grão e do percentual de austenita retida.
- A maioria das características e propriedades avaliadas apresentou comportamento não linear de acordo com o número de tratamentos.
- Por fim, o tratamento térmico implica em significativas mudanças na microestrutura do material, que tem relação direta com o desempenho dos aços inoxidáveis supermartensíticos com 13%Cr em equipamento de exploração de óleo e gás, ou seja, ajustar as propriedades mecânicas da liga S13Cr95 para atender a classificação S13Cr110, ou vice versa, pode impactar nos resultados de corrosão e fragilização por hidrogênio e comprometer o desempenho do equipamento.

6.1. POSSIBILIDADES DE TRABALHOS FUTUROS

Como possibilidade de trabalhos futuros, podem ser listados os seguintes estudos:

- a) Avaliar a resistência à corrosão do aço SMSS retratado termicamente em meios contendo H_2S , CO_2 e cloretos.
- b) Avaliar a susceptibilidade de fragilização por hidrogênio da liga SMSS retratada termicamente.
- c) Avaliar dos efeitos de sucessivas repetições de outros tratamentos térmicos, além da têmpera e revenimento, sobre as propriedades da liga SMSS.

REFERÊNCIAS

ABBASCHIAN, Reza; ABBASCHIAN, Lara; REED-HILL, Robert E. **Physical Metallurgy Principles**. 4th. ed. Stamford: Cengage Learning, 2009.

ABOU-ELAZM, A.; ABDEL-KARIM, R.; ELMAHALLAWI, I.; RASHAD, R. Correlation between the degree of sensitization and stress corrosion cracking susceptibility of type 304H stainless steel. **Corrosion Science**, v. 51, n. 2, p. 203–208, 2009. DOI: 10.1016/J.CORSCI.2008.10.015.

ANSELMO, N.; MAY, Jose; MARIANO, N. A.; NASCENTE, Pedro; KURI, S. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater. **Materials Science and Engineering: A**, [S. l.], v. 428, p. 73–79, 2006. DOI: 10.1016/j.msea.2006.04.107.

ASTM E112-13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM E1245-03(2016), Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM E3-11(2017), Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM E562-19e1, Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019

ASTM E18-20, Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020.

ASTM A370-20, Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020.

ASTM E8 / E8M-21, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2021.

BARLOW, L. D.; DU TOIT, M. Effect of austenitizing heat treatment on the microstructure and hardness of martensitic stainless steel AISI 420. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, n. 7, p. 1327–1336, 2012. DOI: 10.1007/s11665-011-0043-9.

BERNS, H. [Bochum Univ. (Germany). Inst. fuer Werkstoffe]. **Manufacture and application of high nitrogen steels**. Germany, 1995.

BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, Sir Robert. **Formation of Martensite**. Steels. Third Edition ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006. p. 95–128. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-075068084-4/50007-8>.

BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, Sir Robert. **The Tempering of Martensite. Steels**, Steels. Third Edition ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006 p. 183–208. b. DOI: 10.1016/B978-075068084-4/50011-X.

BHAVSAR, R B; MONTANI, R. **Application of martensitic, modified martensitic and duplex stainless steel bar stock for completion equipment**. United States: N. p., 1998

BILMES, Pablo; SOLARI, M.; LLORENTE, C. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals. **Materials Characterization**, v. 46, p. 285–296, 2001. DOI: 10.1016/S1044-5803(00)00099-1.

CALLISTER, William D. ; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Ciência e engenharia de materiais, 2018.

CHANG, Ruijin; LI, Jingyuan; GU, Jinbo. Effect of nitrogen on microstructure and corrosion resistance of Cr15 super martensitic stainless steel. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 54, n. 3, p. 225–232, 2019. DOI: 10.1080/1478422X.2019.1567028.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e ferros fundidos : características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. 7a ed. ABM. São Paulo.

CRUMPTON, Howard. Completion Equipment. **Well Control for Completions and Interventions**, p. 87–136, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-08-100196-7.00003-8.

CUI, Shushan; CUI, Yanguang; WAN, Jianfeng; RONG, Yonghua; ZHANG, Jihua. Grain size dependence of the martensite morphology – A phase-field study. **Computational Materials Science**, v. 121, p. 131–142, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.05.007>.

DA SILVA, G. F.; TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; SILVA, M. R.; DE ABREU, H. F. G. 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. DOI: 10.1007/s10853-011-5753-8.

DAVIS, J. R.; COMMITTEE, **A. S. M. International. Handbook. Metals Handbook Desk Edition 2nd Edition**. Taylor & Francis, 1998.

DAWOOD, M.; EL MAHALLAWI, Iman; AZIM, M.; KOUSSY, M. Thermal Aging of 16Cr-5Ni-1Mo Stainless Steel. Part 1: Microstructural Analysis. **Materials Science and Technology**, v. 20, 2004.

DELLA ROVERE, C. A.; AQUINO, J. M.; RIBEIRO, C. R.; SILVA, R.; ALCÂNTARA, N. G.; KURI, S. E. Corrosion behavior of radial friction welded supermartensitic stainless steel pipes. **Materials & Design**. v. 65, p. 318–327, 2015. DOI: 10.1016/J.MATDES.2014.09.003.

DUARTE, Dayanna Moreira. **Avaliação da formação da austenita no revenimento do aço inoxidável supermartensítico e seu efeito nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão localizada**. 2017. Universidade Federal de Minas Gerais,

[S. I.], 2017

FAN, Bo Wen; WANG, Jian Min; RAO, Guang. Influence of Heat Treatment Method on Grain-Refining during Warm Deformation of Medium Carbon Steel. In: **PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING 2016 2017, Anais**. Trans Tech Publications, 2017. p. 3–7. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.723.3.

Faninger, G.; Hartmann, U.: Physikalische Grundlagen der quantitativen röntgenographischen Phasenanalyse (RPA). **HTM Härterei-Techn. Mitt.** **27** (1972) 233–244

FREITAS, Paulo Sergio De. **Tratamento térmico dos metais -- Da teoria à prática**. SENAI-SP Editora, 2018. GALINDO-NAVA, E. I.; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P. E. J. Understanding the factors controlling the hardness in martensitic steels. **Scripta Materialia**, v. 110, p. 96–100, 2016. DOI: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2015.08.010.

GARCÍA DE ANDRÉS, C.; CARUANA, G.; ALVAREZ, L. F. Control of M 23 C 6 carbides in 0.45C–13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters. **Materials Science and Engineering A241**, v. 241, p. 211–215, 1998. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00491-7.

GRANGE, R. Strengthening by Austenite Grain Refinement. **Transaction of the American Society Metals**, n. 1, p. 26–29, 1966.

GUIMARÃES, Rodrigo Freitas; FIGUEIREDO, Nathália Cândido; PINHEIRO, Victor Moita; MIRANDA, Hélio Cordeiro De; ABREU, Hamilton Ferreira Gomes De. Influência do teor de Mo na microestrutura de ligas Fe-9Cr-xMo. **Soldagem & Inspeção**, v. 15, n. 4, p. 254–264, 2010. DOI: 10.1590/s0104-92242010000400002.

HANSEN, Ole. **Oil and Gas Production An Introduction to Oil and Gas Production**. Ole Hansen: 2 nd edition 2018.

HAVARD, Devold. **Oil and Gas Production Handbook - An introduction to oil and gas production, transport, refining and petrochemical industry**. ABB, 2013.

HWANG, Seong; LIM, Yun; KIM, Sung Woo; KIM, Dong-Jin; KIM, Hongpyo. Role of grain boundary carbides in cracking behavior of Ni base alloys. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 45, 2013. DOI: 10.5516/NET.07.2012.013.

JIANG, X. W.; WANG, D.; WANG, Di; LI, H.; LOU, L. H. The effect of reheat treatment on microstructure and stress rupture property of a directionally solidified nickel-based superalloy after long-term thermal exposure. **Materials Science and Engineering: A**, v. 694, p. 48–56, 2017. DOI: 10.1016/J.MSEA.2017.03.116.

KIMURA, Mitsuo; MIYATA, Yukio; YAMANE, Yasryoshi; TOYOOKA, Takaaki; NAKANO, Yoshifumi; MURASE, Fumio. Corrosion Resistance Of High Strength Modified 13Cr Steel. **Corrosion 97**, New Orleans, 1997.

KIRAN, U.; KUMAR, Jalaj; KUMAR, Vikas; SANKARANARAYANA, M.; RAO, G.; NANDY, T. K. Effect of cyclic heat treatment and swaging on mechanical properties

of the tungsten heavy alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 656, 2016. DOI: 10.1016/j.msea.2016.01.024.

KISHKIN, S. T.; KLYPIN, A. A. Effect of repeated heating and cooling on the properties of steels and alloys. **Metal Science and Heat Treatment of Metals**, v. 1, n. 5, p. 15–18, 1959. DOI: 10.1007/BF01167411.

KONDO, K.; OGAWA, K.; AMAYA, H.; HIRATA, H.; UEDA, M.; TAKABE, H.; MIYAZAKI, Y. Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel For Flowline. **The Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference**, Kitakyushu, 2002.

KRAUS, George. **Steels Processing, Structure, and Performance**. 1st. ed. Ohio: ASM International, 2015.

KRAUSS, George. The microstructure and fracture of a carburized steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 9, n. 11, p. 1527–1535, 1978. DOI: 10.1007/BF02661935. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02661935>.

KRAUSS, George. Martensite in steel: strength and structure. **Materials Science and Engineering: A**, v. 273–275, p. 40–57, 1999. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00288-9.

KUMAR, B. Ravi; SHARMA, Sailaja; KASHYAP, B. P.; PRABHU, N. Ultrafine grained microstructure tailoring in austenitic stainless steel for enhanced plasticity. **JOURNAL OF MATERIALS&DESIGN**, v. 68, p. 63–71, 2015. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.12.014.

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**, v. 41, n. 2, p. 143–151, 2006.

LEEM, Dong Seok; LEE, Yong Deuk; JUN, Joong Hwan; CHOI, Chong Sool. 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. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)01093-4.

LI, Jun; XU, Yulai; XIAO, Xueshan; ZHAO, Junliang; JIANG, Laizhu; HU, Jincheng. A new resource-saving, high manganese and nitrogen super duplex stainless steel 25Cr–2Ni–3Mo–xMn–N. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 1, p. 245–251, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.07.065>.

LIU, Yu Rong; YE, Dong; YONG, Qi Long; SU, Jie; ZHAO, Kun Yu; JIANG, Wen. 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. DOI: 10.1016/S1006-706X(11)60118-0.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, Joseph. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**, v. 65, p. 39–104, 2009. DOI: 10.1016/j.mser.2009.03.001.

- LU, Si Yuan; YAO, Ke Fu; CHEN, Yun Bo; WANG, Miao Hui; LIU, Xue; GE, Xueyuan. The effect of tempering temperature on the microstructure and electrochemical properties of a 13 wt.% Cr-type martensitic stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 165, p. 45–55, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.038.
- LV, Zheng; REN, Xue Ping; LI, Zhi Hong; LU, Zi Ming; GAO, Min Min. Effects of two different cyclic heat treatments on microstructure and mechanical properties of Ti-V microalloyed steel. **Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 304–312, 2015. DOI: 10.1590/1516-1439.302414.
- LYNCH, S. P. Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms. Stress corrosion cracking: **Theory and practice**, p. 90–130, 2011. DOI: 10.1533/9780857093769.1.90.
- MA, X. P.; WANG, L. J.; LIU, C. M.; SUBRAMANIAN, S. V. Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N super martensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 539, p. 271–279, 2012. DOI: 10.1016/j.msea.2012.01.093.
- MAHAJAN, S. W.; VENKATARAMAN, G.; MALLIK, A. K. Grain refinement of steel by cyclic rapid heating. **Metallography**, v. 6, n. 4, p. 337–345, 1973. DOI: 10.1016/0026-0800(73)90058-X.
- MARCHEBOIS, Hervé; LEYER, Jean; ORLANS-JOLIET, Bertine. 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).
- Mendonça, Renato de; Cronemberger, Maria Eurenice Rocha; Santos, Marcelo Terek dos; Mariano, Neide Aparecida. **ESTUDO DO EFEITO DO REVENIDO EM AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS: 13Cr4Ni0.02C, 13Cr2Ni0.1C E 13Cr1Ni0.15C**, p. 4201-4207. In: 68º Congresso da ABM, São Paulo, 2013.
- MURAKAMI, Yukiitaka. Hydrogen embrittlement. **Metal Fatigue**, p. 567–607, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-813876-2.00021-2.
- MUTHUSAMY, Chellappan; KARUPPIAH, Lingadurai; PAULRAJ, Sathiya; KANDASAMI, Devakumaran; KANDHASAMY, Raja. Effect of heat input on mechanical and metallurgical properties of gas tungsten arc welded lean super martensitic stainless steel. **Materials Research**, v. 19, n. 3, p. 572–579, 2016. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0538.
- NAKAZAWA, K.; KAWABE, Y.; MUNEKI, S. Grain refinement of high-strength maraging steels through cyclic heat treatment. **Materials Science and Engineering**, v. 33, n. 1, p. 49–56, 1978. DOI: 10.1016/0025-5416(78)90152-0.
- PADILHA, Angelo; LESLEY, Ronald; RIOS, Paulo. **Stainless steels heat treatment (Chapter 12). Steel Heat Treatment Handbook**. Second Edition, p. 695–739, 2007.
- PAHLAVANYALI, S.; WOOD, M.; MARCHANT, G. Microstructural evolutions of IN738LC during multiple reheat treatment and aging. **International Heat Treatment**

and **Surface Engineering**, v. 6, n. 3, p. 107–114, 2012. DOI: 10.1179/1749514811Z.0000000005.

PAPAVINASAM, Sankara. Chapter 5 - Mechanisms. **Corrosion Control in the Oil and Gas Industry**. Boston: Gulf Professional Publishing, 2014. p. 249–300. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397022-0.00005-4>.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. London: Chapman & Hall, 1992.

RAJASEKHAR, A.; MADHUSUDHAN REDDY, G.; MOHANDAS, T.; MURTI, V. S. R. Influence of austenitizing temperature on microstructure and mechanical properties of AISI 431 martensitic stainless steel electron beam welds. **Materials and Design**, v. 30, n. 5, p. 1612–1624, 2009. DOI: 10.1016/j.matdes.2008.07.042.

RAMIREZ, J. E. Weldability Evaluation of Supermartensitic Stainless Pipe Steels. **Welding Journal** vol.86, p.125-132, 2007.

RIOS, Paulo Rangel; PADILHA, Angelo Fernando. **Transformações de fase**. São Paulo: Artliber, 2007.

RODRIGUES, C. A. D.; BANDEIRA, R. M.; DUARTE, B. B.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ROCHE, V.; JORGE, A. M. The Influence of Ni Content on the Weldability, Mechanical, and Pitting Corrosion Properties of a High-Nickel-Bearing Supermartensitic Stainless Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 30, n. 4, p. 3044–3053, 2021. DOI: 10.1007/s11665-021-05600-y.

RODRIGUES, C. A. D.; BANDEIRA, R. M.; DUARTE, B. B.; TREMILIOSI-FILHO, G.; JORGE, A. M. Effect of phosphorus content on the mechanical, microstructure and corrosion properties of supermartensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 650, p. 75–83, 2016. DOI: 10.1016/J.MSEA.2015.10.013

RODRIGUES, Cesar; PAGOTTO, Josias; MOTHEO, Artur; TREMILIOSI-FILHO, Germano. The effect of titanium on pitting corrosion resistance of welded supermartensitic stainless steel. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, p. 1–8, 2016. DOI: 10.1080/1478422X.2016.1223263.

S. R. DUTTA, S. K. Singh. Control of Irregular Expansion of Bearing Races after Heat Treatment. **International Journal of Science and Research (IJSR)**, v. 3, n. 9, 2014.

SAHA, Atanu; MONDAL, Dipak Kumar; BISWAS, Koushik; MAITY, Joydeep. Microstructural modifications and changes in mechanical properties during cyclic heat treatment of 0.16% carbon steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 534, p. 465–475, 2012. DOI: 10.1016/j.msea.2011.11.095.

SAHA, Atanu; MONDAL, Dipak; MAITY, Joydeep. Effect of cyclic heat treatment on microstructure and mechanical properties of 0.6wt% carbon steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, p. 4001–4007, 2010. DOI: 10.1016/j.msea.2010.03.003.

SAKAIRI, Masatoshi; MIZUKAMI, Hiroataka; HASHIZUME, Shuji. Effects of solution

composition on corrosion behavior of 13 mass% Cr martensitic stainless steel in simulated oil and gas environments. **Aims materials science**, v. 6, n. 2, p. 288–300, 2019. DOI: 10.3934/materci.2019.2.288.

SCHNEIDER, Caroline A.; RASBAND, Wayne S.; ELICEIRI, Kevin W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012. DOI: 10.1038/nmeth.2089.

SINGH, Jai; NATH, S. K. Effects of Cyclic Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of 13%Cr-4%Ni Martensitic Stainless Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 29, n. 4, p. 2478–2490, 2020. DOI: 10.1007/s11665-020-04787-w.

SINGH, Surinder; NANDA, Tarun. Effect of Alloying and Heat Treatment on the Properties of Super Martensitic Stainless Steels. **International Journal of Engineering Technology and Scientific Research**. Volume 1, Issue 1, p. 6-9, 2013

SISTA, Vivekanand; NASH, Philip; SAHAY, Satyam. Accelerated bainitic transformation during cyclic austempering. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 9112–9115, 2007. DOI: 10.1007/s10853-007-2065-0.

SMITH, L., CELANT M. Martensitic stainless steels in context. In: **SUPERMARTENSITIC 2002**, Bruxelles, p. 14-20, 2002

SMOLJAN, Božo. An analysis of combined cyclic heat treatment performance. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 155–156, n. 1–3, p. 1704–1707, 2004. DOI: 10.1016/J.JMATPROTEC.2004.04.121.

SOLHEIM, Karl Gunnar; SOLBERG, Jan Ketil; WALMSLEY, John; ROSENQVIST, Fredrik; BJØRNÅ, Tor Henning. The role of retained austenite in hydrogen embrittlement of supermartensitic stainless steel. **Engineering Failure Analysis**, v. 34, p. 140–149, 2013. DOI: 10.1016/J.ENGFAILANAL.2013.07.025.

SONG, Yuanyuan; LI, X.; RONG, Lijian; LI, Yiyi. The influence of tempering temperature on the reversed austenite formation and tensile properties in Fe-13%Cr-4%Ni-Mo low carbon martensite stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 4075–4079, 2011. DOI: 10.1016/j.msea.2011.01.078.

TAVARES, S. S. M.; SILVA, M. R.; PARDAL, J. M.; SILVA, M. B.; DE MACEDO, M. C. S. 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. DOI: 10.1016/j.ctmat.2016.03.004.

TEIXEIRA, Wilson; TOLEDO, Maria Cristina Motta De; FAIRCHILD, Thomas R.; TAIOLI, Fabio. **Decifrando a Terra**. Oficina de Textos, 2000.

THELNING, Karl-Erik. Heat treatment—general. **Steel and its Heat Treatment**, p. 207–318, 1984. DOI: 10.1016/B978-0-408-01424-3.50009-1.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2nd. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TOTTEN, G.; NARAZAKI, M.; JARVIS, L. Failures Related to Heat Treating Operations. **Failure Analysis and Prevention**, Vol 11, ASM International, 2002, p 192–223, <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v11.a0003510>

UEDA, M.; Speller Award Lecture: Development of Corrosion-Resistance Alloys for the Oil and Gas Industry—Based on Spontaneous Passivity Mechanism. **CORROSION** 1; v. 62, n. 10, p. 856–867, 2006. doi: doi.org/10.5006/1.3279895.

VAN VLACK, Lawrence H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. 13a ed ed. São Paulo: Ltda, Editora Edgard Blucher, 2000.

VOORT, George Frederic Vander. Martensite and Retained Austenite. **Materials Characterization & Testing**, n. April, p. 51–54, 2009.

WANG, P.; LU, S. P.; XIAO, N. M.; LI, D. Z.; LI, Y. Y. 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. DOI: [10.1016/J.MSEA.2010.01.085](https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2010.01.085).

WANG, Pei; XIAO, Namin; LU, Shanping; LI, Dianzhong; LI, Yiyi. Investigation of the mechanical stability of reversed austenite in 13%Cr–4%Ni martensitic stainless steel during the uniaxial tensile test. **Materials Science and Engineering: A**, v. 586, p. 292–300, 2013. DOI: [10.1016/J.MSEA.2013.08.028](https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2013.08.028).

WINDEN, H.; TOUSSAINT, Patrick; COUDREUSE, L. Past, present and future of weldable supermartensitic alloys. **Proc. Supermartensitic Stainless Steels**, p. 9–13, 2002.

YANG, Hong-Seok; BHADESHIA, H. K. D. H. Austenite grain size and the martensite-start temperature. **Scripta Materialia**, v. 60, n. 7, p. 493–495, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.11.043>.

YE, D.; LI, J.; YONG, Q. L.; SU, J.; TAO, J. M.; ZHAO, K. Y. Microstructure and properties of super martensitic stainless steel microalloyed with tungsten and copper. **Materials Technology**, v. 27, n. 1, p. 88–91, 2012. DOI: [10.1179/175355511X13240279340886](https://doi.org/10.1179/175355511X13240279340886)

YEDDU, Hemantha Kumar. Phase-field modeling of austenite grain size effect on martensitic transformation in stainless steels. **Computational Materials Science**, [S. l.], v. 154, p. 75–83, 2018. DOI: [10.1016/j.commatsci.2018.07.040](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.07.040).

YUAN, Wu-hua; GONG, Xue-hui; SUN, Yong-qing; LIANG, Jian-xiong. 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. DOI: [10.1016/S1006-706X\(16\)30063-2](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(16)30063-2)

ZHANG, Yiwei; ZHANG, Chi; YUAN, Xiaomin; LI, Diankai; YIN, Yuande; LI, Shengzhi. Microstructure Evolution and Orientation Relationship of Reverted Austenite in 13Cr Supermartensitic Stainless Steel During the Tempering Process. **Materials**, v. 12, n. 4, 2019. DOI: [10.3390/ma12040589](https://doi.org/10.3390/ma12040589)

ZHAO, G. X.; ZHENG, M.; LV, X. H.; DONG, X. H.; LI, H. L. Effect of temperature on anodic behavior of 13Cr martensitic steel in CO₂ environment. **Metals and Materials International**, v. 11, n. 2, p. 135–140, 2005. DOI: 10.1007/BF03027457.

ZOU, De Ning; HAN, Ying; ZHANG, Wei; FANG, Xu Dong. 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. DOI: 10.1016/S1006-706X(10)60128-8.

ZOU, De-ning; LIU, Xiao-hua; HAN, Ying; ZHANG, Wei; LI, Jiao; WU, Kun. Influence of Heat Treatment Temperature on Microstructure and Property of 00Cr13Ni5Mo2 Supermartensitic Stainless Steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 364–368, 2014. DOI: 10.1016/S1006-706X(14)60056-X