

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

LEONARDO BRUNO HONÓRIO RAMOS

**EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE REVENIMENTO SIMPLES E
DUPLO NA MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL CA6NM**

Poços de Caldas/MG

2023

LEONARDO BRUNO HONÓRIO RAMOS

**EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE REVENIMENTO SIMPLES E
DUPLO NA MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL CA6NM**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais. Orientadora: Prof^a. Dr^a Neide Aparecida Mariano

POÇOS DE CALDAS/MG

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Ramos, Leonardo Bruno Honório.

Efeito dos tratamentos térmicos de revenimento simples e duplo na microestrutura e resistência à corrosão do aço inoxidável CA6NM / Leonardo Bruno Honório Ramos. - Poços de Caldas, MG, 2023.

88 f. : il. -

Orientador(a): Neide Aparecida Mariano.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2023.

Bibliografia.

1. CA6NM. 2. Revenimento. 3. Corrosão. 4. Tratamento térmico. I. Mariano, Neide Aparecida, orient. II. Título.

LEONARDO BRUNO HONÓRIO RAMOS

EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE REVENIMENTO SIMPLES E DUPLO NA MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA
À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL CA6NM

A Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 25 de agosto de 2023

Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano
Presidente da Banca Examinadora
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Erika Coaglia Trindade Ramos
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Renato Chaves Souza
Instituição: Instituto Federal de São Paulo



Documento assinado eletronicamente por **Neide Aparecida Mariano, Professor do Magistério Superior**, em 25/08/2023, às 17:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1028865** e o código CRC **78E3DC4C**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus, que em sua infinita bondade me deu forças e motivação para realizar esse trabalho.

Agradeço à minha família, minha mãe Adriana Honorio Ramos, meu pai Valdecir Ramos e meu irmão Guilherme Felipe Honorio Ramos por todo apoio e compreensão em mim depositados, e especialmente à minha esposa, Beatriz Caroline da Costa Ramos, parceira de trabalho, de pesquisa e de vida, por todo apoio, compreensão em momentos de ausência e companheirismo nas madrugadas a fora, que me fizeram seguir firme nesse objetivo, me ajudando e me suportando. Essa é mais uma vitória nossa.

Um agradecimento especial vai à minha brilhante orientadora, Neide Aparecida Mariano, que muitas vezes me deu o melhor conselho, o melhor direcionamento e que, sem seu apoio e paciência, não seria capaz de realizar esse trabalho.

Sou muito grato aos técnicos e funcionários do laboratório da UNIFAL-MG, em especial ao Cristiano Justino de Sousa, ao Mansueto Bartelega Pederiva e ao Marcel de Freitas Santos.

Ainda agradeço aos técnicos e funcionários do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da UFSCar.

Ao Spyridion Haritos Borges, por todos os ensinamentos, conselhos, ajudas nas interpretações de resultados e profissionalismo humano com o qual me suportou.

Por fim, agradeço à CAPES, FAPEMIG, CNPq, FINEP e à Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL/MG) pelo suporte educacional e financeiro.

E a todos aqueles que, pelas palavras, pelo apoio ou simplesmente pela presença em minha vida, me ajudaram e estimularam para que eu pudesse concretizar este trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

RESUMO

Os aços inoxidáveis martensíticos contêm entre 12-13% de cromo, 2-5% de níquel, 0,5-2,0% de molibdênio e menos que 0,06% de carbono, classificados segundo a ASTM (American Society for Testing and Materials). Os aços inoxidáveis martensíticos CA6NM são aplicados para ampliar as vantagens tecnológicas, associadas aos baixos custos, portanto são amplamente empregados em serviços que requerem boa resistência mecânica associada à resistência à corrosão, principalmente em equipamentos para a extração de petróleo. Os tratamentos térmicos empregados nos aços inoxidáveis CA6NM são essenciais na obtenção das propriedades mecânicas desejadas e o controle dos ciclos dos tratamentos térmicos pode influenciar na microestrutura e resistência a corrosão. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do tratamento térmico de têmpera revenimento. O aço foi temperado por 2 horas à 1000°C e resfriado ao ar, sendo posteriormente revenido a 670°C por 10 horas e resfriado ao ar e, após isso, foi realizado um segundo revenimento à 600°C, por 10 horas, e resfriado ao ar. Foi realizado a caracterização microestrutural, análise térmica, medidas de dureza e microdureza e ensaio de corrosão por polarização, em solução de 3,5% de NaCl. Os tratamentos térmicos de revenimento, tanto simples como duplo, promoveram uma microestrutura mais definida e homogênea, além de um aspecto de refino microestrutural. Os valores de dureza após o tratamento de revenimento simples e duplo estiveram dentro da norma ASTM A743 (máx. 30HRC), com valores de 28 e 26 HRC, nas condições de revenimento simples e duplo, respectivamente, indicando que os tratamentos térmicos promoveram um alívio de tensão, reduzindo a dureza do aço, mas sem diferenças significativas entre os tratamentos. Em relação à resistência à corrosão, obteve-se uma melhora nos parâmetros eletroquímicos nas condições revenidas em relação ao aço na condição de bruta fusão, porém não houve variação significativa entre as condições revenidas.

Palavras-chave: CA6NM; revenimento; corrosão; tratamento térmico.

ABSTRACT

Martensitic stainless steels contain between 12-13% chromium, 2-5% nickel, 0,5-2,0% molybdenum and less than 0,06% carbon, classified according to ASTM (American Society for Testing and Materials). CA6NM martensitic stainless steels are applied to expand the technological advantages, associated with low costs, therefore they are widely used in services that require good mechanical resistance associated with corrosion resistance, mainly in equipment for oil extraction. The heat treatments used in CA6NM stainless steels are essential to obtain the desired mechanical properties and the control of heat treatment cycles can influence the microstructure and resistance to corrosion. Thus, this work aimed to evaluate the effect of quenching and quenching heat treatment. The steel was quenched by 2 hours at 1000°C and cooled in air. Then, the steel was tempered at 670°C for 10 hours and cooled in air, and subsequently a second tempering was performed at 600°C for 10 hours and cooled in air. Microstructural characterization, thermal analysis, hardness and microhardness measurements and polarization corrosion test were carried out in a 3,5% NaCl solution. Tempering heat treatments, both single and double, promoted a more defined and homogeneous microstructure, in addition to a microstructural refining aspect. The hardness values after the single and double tempering treatment were within the ASTM A743 standard (max. 30HRC), with values of 28 and 26 HRC, under the single and double tempering conditions, respectively, indicating that the heat treatments promoted relief of tension, reducing the hardness of the steel, but without significant differences between the treatments. Regarding corrosion resistance, there was an improvement in the electrochemical parameters in the tempered conditions in comparison to the steel in the crude melting condition, but there was no significant variation between the tempered conditions.

Keywords: CA6NM; tempering; corrosion; thermal treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Efeito do cromo na resistência à corrosão de um aço inoxidável. (a) temperatura ambiente com atmosfera industrial por 10 anos; (b) temperatura de 1000 °C sem controle de atmosfera por 48h.....	17
Figura 2 - Diagrama de equilíbrio pseudobinário de uma liga Fe-Cr.	18
Figura 3 - Diagrama de Schaeffler indicando a composição química associada a fases nos diferentes grupos de aços inoxidáveis.....	20
Figura 4 - Estrutura típica do aço inoxidável martensítico a 700°C..	26
Figura 5 - Letras indicativas de acordo com os teores de cromo e níquel.	29
Figura 6 - Diagrama de Schaeffler.....	31
Figura 7 - Representação da morfologia martensítica.....	31
Figura 8 - Diagramas de equilíbrio Fe-Cr para diferentes percentuais de carbono: (a) 0,05%C (b) 0,1%C (c) 0,2%C (d) 0,4%C. Neste diagrama k_c , k_1 e k_2 são os carbetos $(Cr,Fe)_3C$, $(Cr,Fe)_{23}C_6$, e $(Cr,Fe)_7C_3$, respectivamente..	32
Figura 9 - Variação das temperaturas do eutetóide em função da concentração em peso dos elementos de liga Ti, Mo, Si, W, Cr, Mn, Ni.	33
Figura 10 - Localização aproximada do aço fundido CA6NM no diagrama de Schaeffler.	36
Figura 11 - Efeito do teor de carbono na temperatura de início de transformação martensítica e na morfologia da martensita.....	38
Figura 12 - Demonstração da ocorrência de corrosão por pite por meio do transporte de elétrons.	41
Figura 13 - Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciodinâmica para a determinação do potencial de pites E_p	46
Figura 14 - Esquema da curva típica de polarização dos aços inoxidáveis em meio ácido.....	47
Figura 15 - Curvas representativas da polarização potenciodinâmica cíclica, determinadas a 25°C na solução de 3,5% NaCl.	48
Figura 16 - Ciclo térmico para aço CA6NM.....	50
Figura 17 - Aço CA6NM conforme recebido.....	50
Figura 18 - Aparatos ensaios de corrosão: (a) potenciostato (b) célula eletroquímica. ECS = eletrodo de referência de calomelano saturado, EP = contraeletrodo de platina, ET= eletrodo de trabalho.....	53

Figura 19 - Diagrama de Schaeffler indicando o posicionamento do aço inoxidável martensítico (CA6NM) pesquisado na região que delimita as fases em função do Cr_{eq} e Ni_{eq}	57
Figura 20 - Microestrutura obtida por MO do aço CA6NM na condição de bruta fusão. (a-c) vista geral; (d) em detalhe. Região1: Cristalização completa do grão; Região 2: Cristalização parcial do grão; Região 3: Martensita; Região 4: Ferrita; Região 5: Precipitado de carbeto	58
Figura 21 - Liga CA6NM de bruta fusão.....	59
Figura 22 - Microestrutura obtida por MO do aço CA6NM na condição de revenido (a-b) revenido simples; (c-d) revenido duplo.....	60
Figura 23 - Espectro de difração de raios-X do aço CA6NM. (a) na condição de bruta fusão; (b) revenido simples; (c) revenido duplo; (d) comparativo das condições.....	62
Figura 24 - Resultados de análise térmica para o aço CA6NM. (a) Curva de DSC. (b) Curva de TG.....	66
Figura 25 - Evolução do potencial em circuito aberto (OCP) das condições estudadas, bruta fusão, revenido simples e revenido duplo.....	67
Figura 26 - Curvas de PPC do aço inoxidável CA6NM em solução de 3,5% de NaCl, nas condições de bruta fusão revenido simples e revenido duplo.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química dos principais aços inoxidáveis martensíticos (% em peso).....	26
Tabela 2 - Principais propriedades mecânicas do aço inoxidável fundido CA6NM....	30
Tabela 3 - Efeito da composição química na resistência à corrosão por pite.....	44
Tabela 4 - Efeito da adição de cromo.....	44
Tabela 5 - Composição da liga 13Cr4Ni0,02C (em % peso).....	55
Tabela 6 - Resultados calculados de Cr_{eq} e Ni_{eq}	56
Tabela 7 - Resultados da Dureza (HRC).....	63
Tabela 8 - Valores médio de microdureza (HV).....	64
Tabela 9 - Valores do potencial de circuito aberto obtidos do aço inoxidável martensítico CA6NM nas condições de bruta fusão, revenido simples e revenido duplo, em solução de 3,5% de NaCl.....	68
Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos obtidos através da curva de PPC do aço inoxidável martensítico CA6NM nas condições de bruta fusão, revenido simples e revenido duplo, em solução de 3,5% de NaCl.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%	Porcentagem
Nm	Nanômetro
°C	Graus Celsius
δ	Ferrita delta
γ	Fase austenita
ACI	Alloy Casting Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	Carbono
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de raios X
Cr	Cromo
C_{req}	Cromo equivalente
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{pite}	Potencial de pite
CCC	Estrutura cristalina de corpo centrado
TCC	Estrutura tetragonal de corpo centrado
FeCr	Ferrocromo
HCl	Ácido Clorídrico
MO	Microscopia ótica
mA	Miliampere
mV	Milivolt
NaCl	Cloreto de Sódio
Ni	Níquel
Ni_{eq}	Níquel equivalente
OCP	Potencial de circuito aberto
PPC	Polarização potenciodinâmica cíclica
E_{rp}	Potencial de repassivação
TG	Termogravimetria (TG)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1	AÇOS INOXIDÁVEIS.....	16
3.1.1	Classificação dos aços inoxidáveis.....	20
3.1.2	Aços inoxidáveis martensíticos.....	25
3.1.3	Aço inoxidável martensítico ca6nm.....	28
3.2	METALURGIA DO CA6NM.....	30
3.3	FASES OBTIDAS APÓS A SOLIFICAÇÃO.....	35
3.4	TRATAMENTO TÉRMICO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS CA6NM.....	37
3.4.1	Corrosão dos aços inoxidáveis.....	39
3.4.2	Corrosão Localizada.....	40
3.5	FATORES QUE AFETAM O PROCESSO CORROSIVO.....	43
3.6	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1	TRATAMENTO TÉRMICO.....	49
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA.....	51
4.2.1	Preparação das amostras.....	51
4.2.2	Microscopia Ótica (MO).....	51
4.2.3	Difração de Raios X (DRX).....	51
4.2.4	Medidas de dureza.....	52
4.2.5	Medidas de Microdureza.....	52
4.3	ANÁLISE TÉRMICA.....	52
4.4	ENSAIO DE CORROSÃO.....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
5.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA.....	55
5.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA.....	58
5.2.1	Microscopia Ótica - Bruta Fusão.....	58
5.2.2	Microscopia Ótica - Revenido Simples e Duplo.....	60

5.2.3	Difração de Raios X.....	61
5.2.4	Caracterização Mecânica.....	63
5.2.4.1	Dureza.....	63
5.2.4.2	Microdureza.....	64
5.3	ANÁLISE TÉRMICA.....	65
5.4	ENSAIOS DE CORROSÃO.....	67
5.4.1	Polarização Potenciodinâmica Cíclica.....	67
6	CONCLUSÃO.....	73
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
	REFERÊNCIAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

As perdas causadas pela deterioração dos materiais através da corrosão, podem ser diretas quando estão ligadas aos custos de reposição de equipamentos, máquinas, estruturas ou peças danificadas, bem como os riscos causados à sociedade e ao meio ambiente, sendo ainda acrescentados a esses custos os valores empregados em pesquisas de materiais mais resistentes a corrosão e métodos de proteção mais efetivos (NÚÑEZ *et al.* 2005).

Já as indiretas são as consequências dos danos da corrosão a partes não danificadas diretamente, como a interrupção na operação de plantas industriais, superdimensionamento de estruturas e equipamentos e principalmente as perdas impostas à sociedade e ao meio ambiente, devido a acidentes ou vazamentos de produtos tóxicos ou inflamáveis (FELIPE *et al.*, 2018).

As pesquisas sobre os processos corrosivos não consistem em analisar e responder somente porque os mesmos ocorrem, mas também necessitam de recursos com o objetivo de desenvolver novos materiais e métodos que aumentem a resistência à corrosão (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

Segundo a classificação do Alloy Casting Institute (ACI), os aços inoxidáveis martensíticos, são classificados de acordo com a utilização e composição química. Sendo assim, o aço inoxidável martensítico, CA6NM, é um aço resistente à corrosão com 13% (em peso) de cromo, ligado ao níquel e molibdênio e com no máximo 0,06% (em peso) de carbono. Devido a estas características encontrou rápida aceitação na fabricação de componentes industriais como: rotores de turbinas hidráulicas, componentes na indústria química e de petróleo, bombas e compressores devido as excelentes combinações das propriedades mecânicas (GONÇALVES, 2014).

Após receber tratamentos térmicos de têmpera e de revenimento, o aço CA6NM, apresenta boas combinações de propriedades mecânicas, tais como resistência à deformação e à erosão por cavitação, ótima tenacidade inclusive à baixas temperaturas, além de alto desempenho das propriedades mecânicas associadas a boa resistência a corrosão (FELIPE *et al.*, 2018). Devido às transformações de fases que podem ocorrer durante os tratamentos térmicos de têmpera e de revenimento torna-se fundamental o controle da temperatura, tempo e forma de resfriamento (NALBONE, 2019).

O tratamento térmico de revenimento deve promover a formação de uma

austenita estável e finamente dispersa sobre a matriz martensítica de forma a conferir aos aços CA6NM, uma boa tenacidade e resistência mecânica (SANTOFIMIA; ZHAO; SIETSMA, 2011).

Dessa forma, se faz necessário um estudo para definir as temperaturas dos tratamentos térmicos que promovam o melhor desempenho do aço.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar os efeitos dos tratamentos térmicos nas características de microestrutura, dureza e resistência à corrosão em um aço inoxidável martensítico do tipo CA6NM e obter a melhor condição de tratamento térmico que atenda às exigências de aplicação do mercado industrial, como boa resistência à corrosão, ductilidade e boa soldabilidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- a) Caracterizar o aço inoxidável martensítico após os tratamentos térmicos pelas técnicas de microscopia ótica, difratometria de raios X, dureza e microdureza e realizar análises térmicas.
- b) Avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico grau CA6NM, após os tratamentos térmicos, em meios de 3,5% de NaCl.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

A maioria das ligas ferrosas utilizadas são aços-carbono (0,05-2 % em peso de carbono) e aços de baixa liga, que, além do carbono, apresentam em sua composição outros elementos chamados elementos liga, em concentração inferior a 5%. Isso pode ser justificado por apresentarem menores custos, devido à ausência de grandes quantidades de elementos liga, e por serem suficientemente dúcteis, resistentes e por poderem ser prontamente formados. A fim de obterem propriedades específicas, diferentes elementos de liga são adicionados ao aço, dando origem aos aços de alta liga (com teor maior que 10% em peso de elementos de liga). No entanto, a adição desses elementos deve ser feita com cautela, já que estes apresentam elevados custos (SHACKELFORD, 2019).

Aços inoxidáveis são classificados como aços de alta liga e são altamente resistentes à corrosão (sofrem apenas oxidação superficial) em vários ambientes, especialmente na atmosfera. É uma liga a base de ferro, cuja característica anticorrosiva é resultante do elemento liga predominante cromo (10,5- 26 % em massa), além da presença de até 22% de Ni em massa. A adição de molibdênio (Mo) também melhora a resistência à corrosão (TELLES, 2019; PECKNER; BERNSTEIN, 1977).

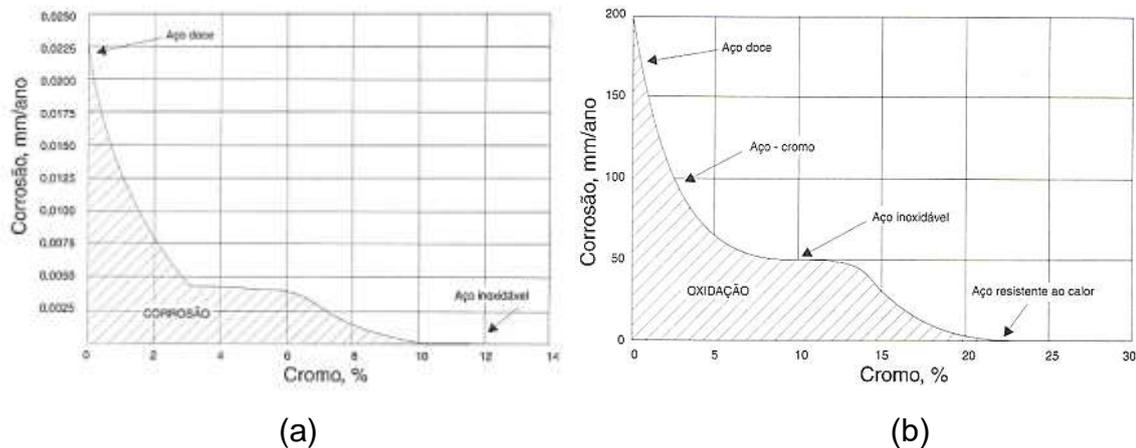
O primeiro registro documentado da resistência à oxidação de ligas de FeCr data de 1821, na aplicação de materiais anticorrosivos em talheres, pelo metalurgista francês Pierre Berthier (ELLIS, 2015). No entanto, só após quase um século, em 1912, foi possível obter ligas de alto cromo e baixo teor de carbono com aplicação prática, caracterizando a primeira patente industrial de aço inoxidável (TELLES, 2019).

Segundo Holmberg (2008) classifica-se como aço inoxidável a liga que contenha ao menos 12% de Cr em massa em sua composição. Essa quantidade de cromo, quando em contato com o oxigênio, leva à geração de uma fina película de óxido de cromo (30 – 50 Å) que proporciona propriedades anticorrosivas a liga, sendo impermeável e insolúvel.

A esse fenômeno dá-se o nome de passividade e ao filme formado de filme passivador (BROOKS; BROOKS; EHRENSBERGER, 2017). Na Figura 1 é possível observar o efeito do cromo na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis expostos

à temperatura ambiente em uma atmosfera classificada como industrial, e a 1000°C sem controle de atmosfera por 48 horas (CHIAVERINI, 2012).

Figura 1 – Efeito do cromo na resistência à corrosão de um aço inoxidável. (a) temperatura ambiente com atmosfera industrial por 10 anos; (b) temperatura de 1000 °C sem controle de atmosfera por 48h



Fonte: CHIAVERINI *et al* (2012, p.23)

Nota-se pela Figura 1a, que a corrosão diminui com o aumento do teor de cromo e que a partir de 10 % de cromo, não mais se observa a ocorrência de corrosão. A Figura 1b, que se refere aos aços inoxidáveis submetidos a 1000°C e sem controle de atmosfera, nota-se a diminuição progressiva da taxa de corrosão com o aumento do teor de cromo, porém, a partir de 20% Cr em massa o fenômeno da corrosão já não é observado (CHIAVERINI, 2012).

Kashiwar (2012) também cita a adição de outros elementos de liga como níquel, molibdênio, titânio, nióbio, cobre, alumínio e nitrogênio à estrutura dos aços inoxidáveis para obtenção de propriedades específicas, além de ressaltarem a baixa presença de carbono, de 0,03-1,0% em massa como uma característica desses aços.

Além de apresentarem resistência à corrosão, os aços inoxidáveis apresentam outras propriedades como tenacidade e resistência mecânica, mesmo em altas temperaturas, sendo a sua microestrutura um fator determinante para o desempenho da liga, a qual está intimamente ligada à sua composição química e ao tratamento térmico ao qual a liga é submetida (RENEWICK, 2018).

Assim, tanto as propriedades mecânicas quanto a resistência à corrosão, são influenciadas tanto pela adição de elementos de liga como pelo tratamento térmico

empregado, promovendo características distintas, que definirão suas aplicações (SHACKELFORD, 2019).

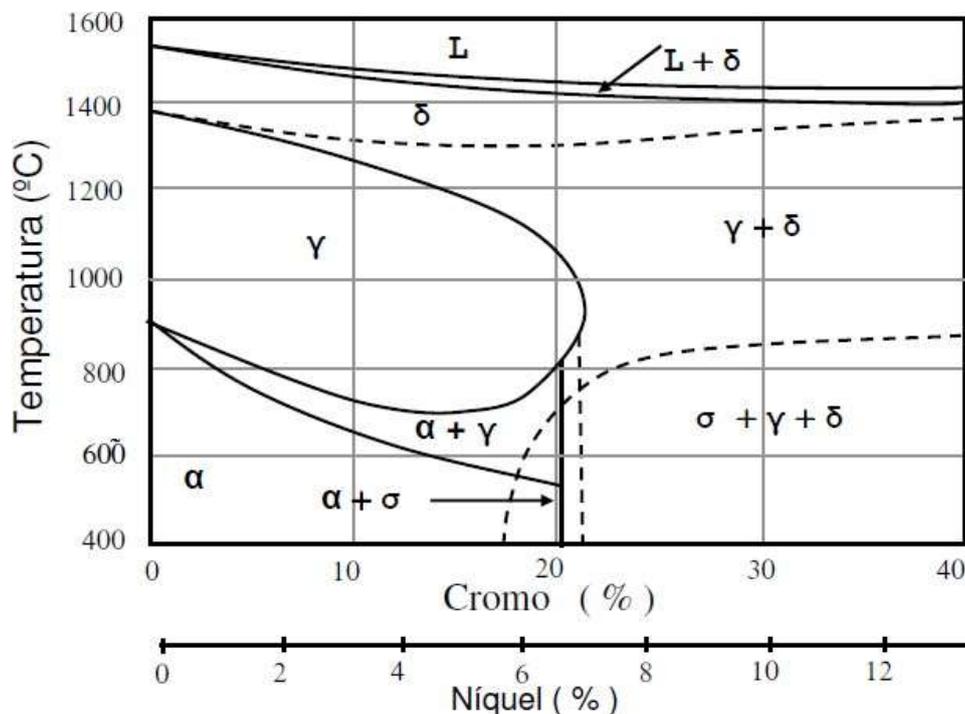
Vale ressaltar a influência da velocidade de resfriamento no desenvolvimento da microestrutura e conseqüentemente das fases presentes, uma vez que durante o resfriamento ocorrem transformações por difusão no estado sólido, podendo levar à formação de fases como austenita e sigma (SHACKELFORD, 2019).

Tendo em vista a complexidade dos sistemas envolvidos na determinação da microestrutura desses aços, algumas representações simplificadas são utilizadas para relacionar as fases em função da composição química (SILVA *et al.*, 2021).

A Figura 2 mostra o equilíbrio pseudobinário Fe-Cr que representa as relações entre temperatura, composição e regiões de estabilidade das fases obtidas na solidificação dos aços inoxidáveis.

É importante ressaltar que o uso do diagrama (Figura 2) é limitado, uma vez que, em geral, a solidificação ocorre sob condições fora do equilíbrio devido à difusão dos elementos de liga, e por não considerar a adição de outros elementos além do cromo e níquel (STROBEL, 2005).

Figura 2 - Diagrama de equilíbrio pseudobinário de uma liga Fe-Cr



A ausência de elementos como C, Mo, Ti, Ni, Al, S, Cu e N no diagrama restringe a análise de outras fases que poderiam ser formadas e cujas influências nas propriedades do aço são significativas. Ainda, as principais microestruturas obtidas após o resfriamento não são observadas no diagrama (GRACIOSO, 2003).

Para avaliar a influência dos elementos de liga que compõem o aço inoxidável, algumas expressões foram propostas de acordo com seus efeitos (COLPAERT, 2008). O conceito de cromo equivalente (Cr_{eq}) foi proposto por Shaeffler para avaliação dos efeitos dos elementos alfacênicos ou ferritizantes nos aços inoxidáveis, enquanto o conceito de níquel equivalente (Ni_{eq}) foi proposto para se avaliar o efeito dos elementos austenitizantes ou gamagênicos nesses aços. As equações (1) e (2) representam, respectivamente, o Ni_{eq} e o Cr_{eq} (COLPAERT, 2008; SHAEFFLER, 1949):

$$Ni_{eq} = \%Ni + A(\%Mn) + B(\%C) + C(\%N) + D(\%Cu) + E(\%Co) \quad (1)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + F(\%Si) + G(\%Mo) + H(\%Al) + I(Nb) + J(Ti) + K(\%W) + (\%V) \quad (2)$$

Em que: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L são constantes para um elemento específico, dependendo da composição química e a forma de resfriamento empregado.

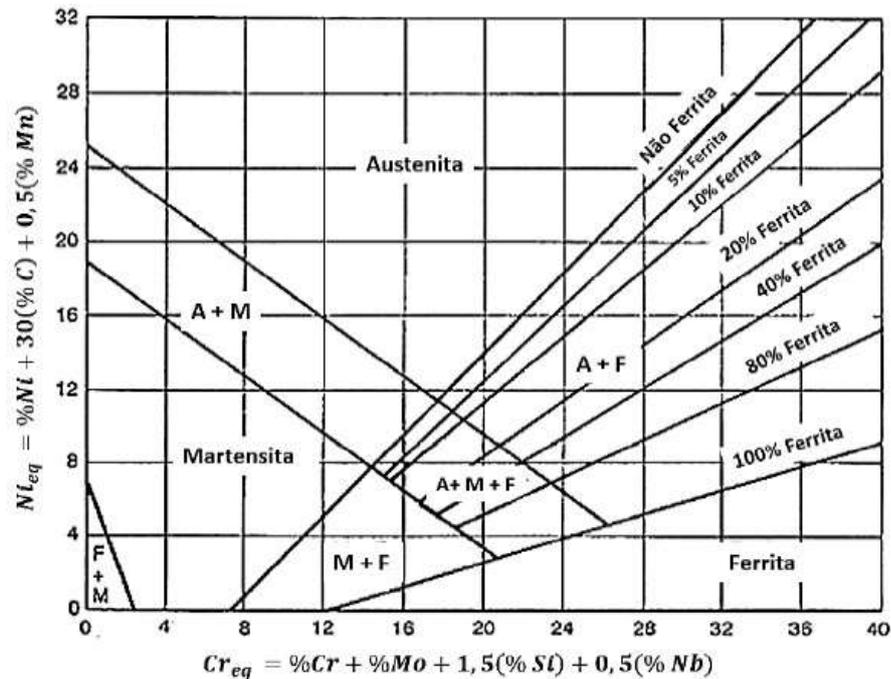
Utilizando as equações (1) e (2) foi desenvolvido o diagrama de Schaeffler, apresentado na Figura 3, onde se observa a composição química associada a formação de fases (COLPAERT, 2008).

De acordo com diagrama de Schaeffler pode-se identificar as fases presentes na microestrutura de cada tipo de aço inoxidável. As linhas referem-se ao limite de composição da ferrita, austenita e martensita à temperatura ambiente, e estão em função dos teores de cromo e níquel equivalente, entretanto, não foram considerados a influência da taxa de resfriamento e subsequentes tratamentos térmicos (SHAN, 2019). Ainda, durante o resfriamento ocorrem diversas transformações por difusão no estado sólido, podendo-se formar novas fases como a austenita, ferrita delta e a sigma (COLPAERT, 2008).

Existe uma grande variedade de tipos de aços inoxidáveis (TELLES, 2019). De acordo com a AISI (American Iron and Steel Institute), aços inoxidáveis podem ser

divididos em cinco categorias, a depender de suas microestruturas, composição química, propriedades mecânicas e resistência a corrosão, sendo eles: austenítico, ferrítico, martensítico, endurecíveis por precipitação e duplex (CAETANO, 2016).

Figura 3 - Diagrama de Schaeffler indicando a composição química associada a fases nos diferentes grupos de aços inoxidáveis



Fonte: COLPAERT (2008, p. 256).

3.1.1 CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

A classificação dos aços inoxidáveis baseia-se na fase constituinte predominante de sua estrutura cristalina em temperatura ambiente e no seu mecanismo de endurecimento (SILVA *et al.*, 2021)

A princípio, nomeavam-se os diferentes tipos de aços inoxidáveis com base na composição de níquel e cromo da liga, por exemplo, aço inoxidável 18-8 (18%Cr e 8%Ni), atualmente conhecido como tipo 304. Porém, com o desenvolvimento de novas ligas, a nomenclatura inicial se tornou inadequada, criando-se a classificação do AISI (American Iron and Steel Institute) em cinco diferentes categorias de aços inoxidáveis: ferríticos, martensíticos, austeníticos, duplex e endurecíveis por precipitação (TEBECHERANI, 1999).

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas de Fe-Cr, que contêm de 15% até 30%

em peso de Cr, além de outros elementos de liga como o Mo, Si, Al que atuam como estabilizadores da fase ferrita (SILVA *et al.*, 2021).

Segundo Pardini (2008) o nitrogênio presente na composição desses aços contribui para a estabilização da fase austenita e, por esse motivo, deve ter sua adição limitada, assim como o carbono, de forma a manter a estrutura totalmente ferrítica. A adição de formadores de carbeto como o nióbio e o titânio, formam precipitados estáveis que resultam em um menor efeito austenizante e, por conseguinte, previnem a formação da austenita (KHORRAMI *et al.*, 2014).

A estabilização adequada é fundamental para que esses aços mantenham uma estrutura completamente ferrítica a qualquer temperatura. Esses aços são magnéticos e não podem ser tratados termicamente e apresentam baixo custo relativo, por não possuírem conteúdo significativo de níquel (PARDINI, 2008).

A alta concentração de cromo confere excelente resistência à corrosão e baixa resistência mecânica devido ao baixo teor de carbono, no entanto tal característica pode ser melhorada realizando endurecimento por deformação (SILVA *et al.*, 2017).

Na temperatura ambiente, o aço é composto por uma solução sólida de fase ferrita com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), rica em cromo e com baixo teor de carbono dissolvido (menor que 0,12%C). Devido o carbono possuir baixo valor de solubilidade na ferrita, sua maior parte está presente na forma de carbeto de cromo (SILVA *et al.*, 2017).

Irani e Ghazani (2020), realizaram estudos sobre o efeito do refinamento de grão nas propriedades de tração e comportamento eletroquímico do aço ferrítico Fe-18,5%Cr através de testes de tração, polarização potenciodinâmica e eletroquímica.

Os principais resultados obtidos foram que tanto as amostras de granulação grossa quanto às de granulação fina exibiram comportamento de encruamento sob deformação por tração, sendo que para as amostras de grão fino, observou-se a formação de precipitados de carbeto nos contornos de grão (SILVA *et al.*, 2017)

As curvas de polarização potenciodinâmica indicaram que o refinamento de grão reduziu a densidade de corrosão e aumentou o potencial de corrosão (SILVA *et al.*, 2017).

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (ou PH – *Precipitation Hardenable*) são ligas de Fe-Cr-Ni contendo elementos de liga como Al, Ti, Nb, Cu e Mo os quais são caracterizados pelo endurecimento do material através da

precipitação de componentes metálicos, o que conseqüentemente aumenta a resistência mecânica da liga (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Estudo realizados por Askeland e Phulé (2008), mostram que o endurecimento pode acontecer por meio de mecanismos de solução sólida, deformação, envelhecimento e/ou transformação martensítica.

Marinho (2003) ressalta que dentre as principais características desse aço tem-se o ajuste adequado de propriedades mecânicas, como boa ductilidade e tenacidade, com moderada à boa resistência à corrosão, mesmo sob tensão, e esse é o aspecto que faz com que esse aço se destaque com relação aos demais tipos, além de apresentarem, em alguns casos, um menor custo.

Ainda segundo Marinho (2003), devido aos altos teores de cromo, níquel e molibdênio e baixo teor de carbono dessas ligas a melhor combinação de resistência mecânica e à corrosão dos aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são alcançadas com ligas martensíticas.

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas Fe-Cr-C, contendo entre 12 -18% de cromo e entre 1-0,5% de carbono e apresentam estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, sendo assim denominados devido aos elementos de liga presentes em concentrações que permitem a transformação de austenita para martensita, sendo este seu principal microconstituente, e que ocorre em quase todas as velocidades de resfriamento (ALLENSTEIN, 2007).

A combinação dos elementos de liga (Cr, Mo e Mn) presentes na sua composição e o tratamento térmico ao qual é submetido esses aços são responsáveis pela sua estrutura cristalina (TRUDEL; LÉVESQUE; BROCHU, 2014)

Dentre as várias características apresentadas pelos aços inoxidáveis martensíticos, destaca-se o caráter de ligas magnéticas, a combinação de dureza, moderada resistência à corrosão até temperaturas próximas de 600°C, ampla faixa de resistência mecânica e custo relativamente baixo. Além de poderem ser tratados termicamente, apresentam menor resistência à corrosão que os aços inoxidáveis ferríticos, sendo frequentemente empregados em aplicações onde se exige boa resistência ao desgaste e corrosão quando expostos ao tempo e à ação da água e de certas substâncias químicas, embora a resistência à corrosão decaia à medida que se aumenta o teor de carbono, o que é compensado pelo alto teor de Cr (TRUDEL; LÉVESQUE; BROCHU, 2014).

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas constituídas de uma solução sólida

de austenita com estrutura cúbica de corpo centrado, rica em cromo e níquel, podendo conter elementos como o nióbio, manganês e molibdênio e que possuem altos teores de elementos estabilizadores de austenita, de maneira a possibilitar a consolidação deste microconstituente à temperatura ambiente, como é o caso da adição de níquel, o que, no entanto, eleva muito o custo desses aços (RAMOS, 2009). Sua matriz é constituída de uma concentração mínima de 16% de Cr, 8% de Ni e entre 0,02 e 0,15% de C (CUBAKOVIC, 2000).

Dentre as principais características desse aço, destacam-se a excelente ductilidade, conformabilidade, resistência à corrosão, a qual pode ser aumentada com maiores teores de cromo e molibdênio, excelente tenacidade em baixas temperaturas e grande capacidade de encruamento (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Estes aços apresentam baixo limite de escoamento, alta resistência a tração e bom alongamento, oferecendo as melhores propriedades para o trabalho a frio.

A corrosão intergranular pode ocorrer, embora esses aços sejam inoxidáveis, devido a sensitização em uma faixa de temperatura que varia de 480 - 860°C, pode ocorrer a precipitação de carbeto de cromo nos contornos e não no interior do grão, além de apresentarem a incapacidade de endurecê-los por tratamento térmico (CHAN, 2014).

Devido a sua característica de alta plasticidade, estes aços podem ser empregados para a fabricação de alguns componentes metálicos em que se exige alta deformação plástica (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Chinizadeh e Kiahosseini (2017), realizaram estudos sobre os efeitos do gradiente térmico causados por feixes de laser na deformação do aço inoxidável AISI 316 em resfriamento natural e forçado na deformação, microestrutura, dureza e corrosão por pite, onde verificou-se que forçar o resfriamento durante a dobra de metais por laser leva a um gradiente de temperatura, que aumenta o ângulo de flexão em comparação com o resfriamento natural. Uma passagem do laser resulta no menor tamanho de grão na zona irradiada por laser do que na zona afetada pelo calor.

Este resultado indica a recristalização no aço, e o aumento do número de passes de laser fornece condições para o crescimento de grãos devido à baixa taxa de transferência térmica do calor sob o modo de resfriamento natural, aumentando o tamanho do grão com o número de passagens do laser (CHINIZADEH; KIAHOSSEINI, 2017).

No entanto, sob modo de resfriamento forçado, a energia resultante na

superfície do aço leva a fenômenos de alívio de tensão e recristalização devido a taxa de resfriamento ser maior e mais rápida. Assim, o tamanho do grão torna-se mais fino com o aumento do número de passagens do laser (CHINIZADEH; KIAHOSSEINI, 2017).

Sob resfriamento natural, a dureza do aço inoxidável AISI 316, diminui com o aumento do número de passes de laser e crescimento de grãos. Sob resfriamento forçado, a dureza aumenta com o número de passagens do laser devido ao menor tamanho de grão e à tensão residual compressiva causada pela maior taxa de resfriamento. Os resultados da polarização potenciodinâmica em HCl 1M mostram que o potencial de pite aumentou com a número de passagens do laser. Esse comportamento se deve a dissolução de carbeto de cromo e aumento de cromo na liga. Assim, a camada protetora de óxido apresentou maior resistência à corrosão por pite (CHINIZADEH; KIAHOSSEINI, 2017).

Kiahosseini (2018) realizou estudos do aço inoxidável AISI 316 como forjado multiaxialmente e tratado termicamente. E foi observado que o grau de sensitização das amostras tratadas termicamente foi reduzido com o recozimento e variações de tempo, em contrapartida o grau de sensitização foi aumentado nas amostras forjadas multiaxialmente com incrementos cumulativos de deformação.

Portanto, as bandas de deslizamento das discordâncias foram nos locais de deposição de carbeto de Cr e as zonas com depleção de Cr são reduzidas. Além disso, a resistência à corrosão em 3,5% em peso de NaCl foi aumentada como aumento da deformação, devido à proteção uniforme causada pela formação do filme de óxido (TRUDEL; LÉVESQUE; BROCHU, 2014)

Pardo (2000), analisou que tanto para superaustenítico quanto superduplex, a presença de ânions de fluoretos e de cloretos, no meio agressivo favorece o ataque local.

Os aços inoxidáveis duplex possuem uma microestrutura bifásica, ou seja, uma estrutura mista de ferrita e austenita, frequentemente com frações volumétricas aproximadamente similares, de tal maneira que suas características estão intimamente relacionadas com as características de ambas as fases (LOUREIRO, 2010).

Essa proporção é alcançada principalmente pelo balanceamento dos elementos de liga estabilizadores da austenita ou gamagênicos (carbono, níquel, nitrogênio, cobre e manganês) e os estabilizadores de ferrita ou alfa-gênicos (cromo,

molibdênio, tungstênio, nióbio, titânio e silício) (PADILHA; PLAUT, 2009).

O tratamento termomecânico é, usualmente, realizado em temperaturas entre 1000°C e 1250°C. Nessa faixa de temperatura, os aços inoxidáveis mostram um comportamento bem próximo do equilíbrio estável e metaestável, produzindo uma estrutura lamelar com grãos alongados na direção de laminação e composta por uma matriz ferrítica com ilhas de austenita, sendo de aproximadamente 35-55% de ferrita e 45-65% de austenita (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

Os aços inoxidáveis dúplex apresentam elevado limite de escoamento, na ordem de duas vezes o valor dos aços austeníticos. Além disso, apresentam um alongamento mínimo em torno de 25%. A resistência à corrosão é determinada pela capacidade que o aço tem de se passivar e permanecer nesse estado no ambiente a que estiver exposto. Essa propriedade está relacionada, principalmente, aos elementos de liga presentes na composição química do aço, embora outros fatores como tamanho de grão, distribuição e morfologia de inclusões, precipitação de fases e qualidade da superfície também exerçam influência (LIPPOLD; KOTECHI, 2005).

Porém, devido às exigências de aplicações específicas como elevada resistência mecânica associada à boa resistência a corrosão, foram desenvolvidos aços especiais, com composições químicas melhoradas, como os aços inoxidáveis: super ferríticos, super austeníticos, super duplex, super martensíticos, martensíticos soldáveis de baixo carbono e aços austeníticos endurecíveis por precipitação (KANGAS; KARLSSON; WILSON, 2016).

3.1.2 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

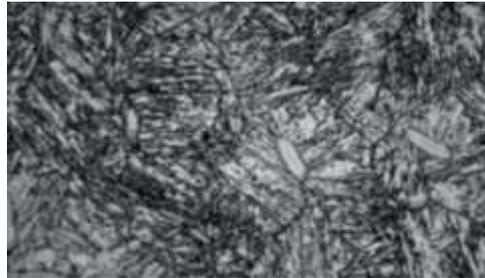
Os aços inoxidáveis martensíticos podem ser utilizados em diversas aplicações, nas quais, além da elevada resistência à corrosão, seja necessária elevada resistência mecânica e dureza, como em componentes de turbinas a vapor, componentes de bombas de líquidos corrosivos, componentes de aeronaves, instrumental cirúrgico e indústrias química e petroquímica (MAGUALHÃES *et al.*, 2019).

Essas ligas apresentam estrutura cristalográfica tetragonal de corpo centrado (TCC), sendo fundamentalmente ligas de Fe-Cr-C, com concentrações entre 12-18% de cromo e o teor de carbono pode exceder 1,2%. Essas quantidades são balanceadas para garantir a estrutura martensítica depois do endurecimento

(OUTOKUMPU, 2013), conforme Figura 4 (MAGUALHÃES *et al.*, 2019).

Os tratamentos térmicos comumente realizados nos aços inoxidáveis martensíticos são a têmpera e revenimento (MAGUALHÃES *et al.*, 2019).

Figura 4 - Estrutura típica do aço inoxidável martensítico a 700°C



Fonte: MENDONÇA *et al.* (2016, p.20)

A microestrutura martensítica é obtida pelo tratamento térmico de têmpera a partir da austenita com resfriamento suficientemente rápido para impedir a formação de ferrita e carbeto. O resfriamento em óleo ou mesmo ao ar de peças pequenas é suficiente para provocar o endurecimento por transformação martensítica. Por outro lado, o resfriamento em água pode provocar o trincamento da peça, dependendo da dureza da martensita gerada. A têmpera é composta pela austenitização em altas temperaturas na faixa de 950°C-1000°C seguidas de resfriamento rápido em água ou óleo (CARVALHO; MACHADO, 2020).

A Tabela 1 mostra a composição química (% em peso), dos principais aços inoxidáveis martensíticos.

Tabela 1 - Composição química dos principais aços inoxidáveis martensíticos (% em peso).

AISI	C	Mn	Si	Cr	Ni	Outros
410	0,15	2,0	1,0	11 -12	-	-
420	0,35	1,0	1,0	12 -14	0,6	-
440A	0,75	1,0	1,0	16 -18	0,75	-
440B	0,95	1,0	1,0	16 -18	0,75	-
440C	1,20	1,0	1,0	16 -18	0,75	-
431	0,20	1,0	1,0	15 -17	1,25 - 2,50	0,3 Mo

Fonte: ASTM A240 (2022)

Quando a taxa de resfriamento é muito alta, em média 40°C/min, a transformação martensítica é difusional e o produto final é uma estrutura estável

formada de uma solução sólida supersaturada de carbono na ferrita alfa (VAZ, 2004). A taxa de resfriamento também influencia a taxa de transformação martensítica. Segundo Gao *et al.* (2012), com o aumento da taxa de resfriamento ocorre um aumento da derivada com relação à temperatura da diferença de energia livre entre as fases austenita e martensita, acarretando num aumento da taxa de nucleação martensítica.

A fase inicial da transformação martensítica ocorre em uma temperatura chamada de temperatura de início da transformação martensítica (M_s), sendo que a transformação total se dá em uma temperatura final da transformação martensítica (M_f) (GOUVEIA, 2008).

O revenimento nos aços inoxidáveis martensíticos de médio e baixo carbono geralmente é realizado a 650°C , para garantir boa tenacidade e resistência mecânica, já que na faixa de 400 a 600°C , pode provocar queda acentuada de tenacidade (fragilidade do revenido) e de resistência à corrosão, enquanto os aços de alto carbono deve ser tratados na faixa de 250°C a 375°C (MAGUALHÃES *et al.*, 2019).

Quando a transformação é completa, a estrutura cristalina desse aço é transformada de cúbica de face centrada para tetragonal de corpo centrado. Esta tetragonalidade cresce com o teor de carbono (ZHANG *et al.*, 2017).

A martensita é uma fase dura e frágil, cuja fragilidade aumenta com o teor de carbono. A presença desse constituinte promove tensões residuais, concentradores de tensão e hidrogênio em solução, que levam à formação de trincas (GUNN, 2003).

Os aços inoxidáveis martensíticos são de difícil soldabilidade, devido as suas respostas aos ciclos térmicos de soldagem, que podem levar a formação de trincas (MODENESI, 2011).

Dessa forma, desenvolveu-se os aços inoxidáveis martensíticos macios (AIMM), como por exemplo, os aços CA6NM, para minimizar as segregações, formação de trincas a quente e micro rechupes e melhorar a soldabilidade e resistência à corrosão (VAZ, 2004).

Estudos realizados por Mariano (2007) sobre a caracterização da temperabilidade e das curvas de transformação de fases de aços inoxidáveis martensíticos do tipo Fe-Cr-Ni, demonstraram que a determinação das temperaturas de transformações das fases possibilita a seleção dos parâmetros dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. Esses parâmetros possibilitaram a obtenção dos valores de resistência mecânica máxima e de dureza dentro das especificações da

classe do aço, proporcionando melhor desempenho nas condições de serviço.

O elemento de liga Ni nesses aços evidencia um efeito retardador no processo de difusão do carbono e, conseqüentemente, na precipitação de carbeto, deslocando o início da curva TTT para tempos maiores (YULONG *et al.*, 2015).

Segundo Fernandes *et al.* (2014) é possível notar a influência da temperatura do tratamento térmico de revenimento, tanto na microestrutura como no potencial de corrosão por pite nos aços martensíticos. Seus estudos comparativos entre dois aços com diferentes teores de níquel, mostram que a matriz martensítica do aço 13Cr4Ni0,02C se mostra cada vez mais refinada com o aumento da temperatura de revenimento, oposto ao que ocorre na matriz martensítica do aço 13Cr1Ni0,15C. O potencial de corrosão foi maior para o aço com menor teor de níquel, mas a resistência à corrosão por pite aumentou com o teor de níquel, demonstrando que esse é um elemento influenciador quando ele é revenido.

3.1.3 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6NM

O aço inoxidável martensítico fundido CA6NM foi desenvolvido na Suíça nos anos 60, a fim de melhorar a soldabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos convencionais e garantir excelentes combinações de propriedades mecânicas, resistência à corrosão sob tensão e ao desgaste abrasivo, além de ótima tenacidade à baixa temperatura (GRACIOSO, 2003).

São ligas altamente temperáveis e completamente martensíticas, sendo desta forma facilmente endurecíveis por tratamento térmico (GRACIOSO, 2003).

O aço CA6NM, pertence ao sistema Fe-Cr-Ni-Mo, com baixo teor de carbono, o que leva a um estreitamento do campo austenítico fazendo com que a ferrita delta, que é prejudicial às propriedades mecânicas, seja estável em temperaturas mais baixas (TOALDO, 2019).

Uma das aplicações desse aço é na construção de pás de turbinas hidráulicas e a gás, indústrias petroquímicas, corpos de válvulas, componentes de compressores e uma infinidade de elementos estruturais de aviões e motores. (BILMES; LLORENTE; IPIÑA 2000).

Essas ligas continuam em constante evolução uma vez que cada vez mais o mercado necessita de aços com propriedades mecânicas e de corrosão superiores, associados a boa usinabilidade e soldagem, de forma a diminuir as paradas para

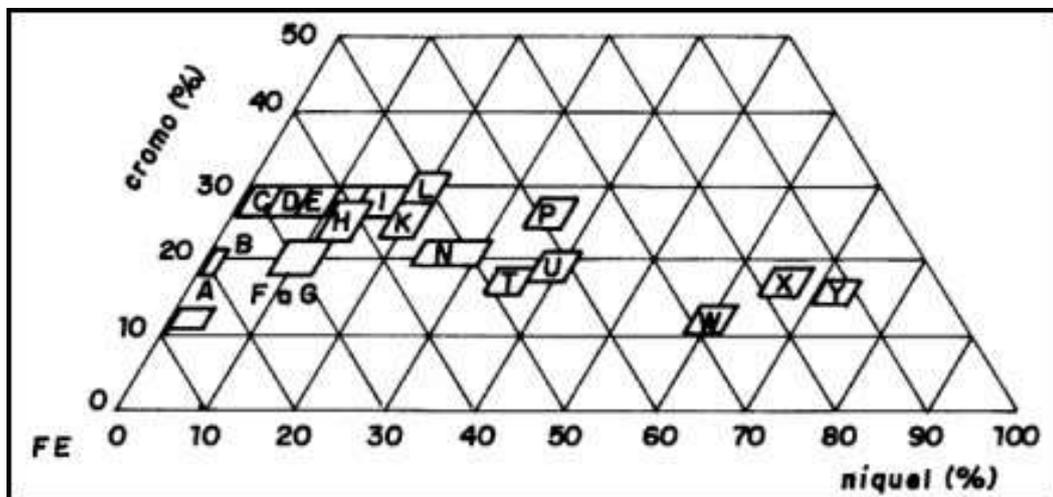
manutenção, buscando-se sempre aumentar a vida útil das peças (WANG, 2019).

O controle dos ciclos térmicos nos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento é essencial para se obter boa resistência mecânica associada à resistência à corrosão, principalmente em equipamentos para a extração de petróleo. O revenimento aumenta, substancialmente, a tenacidade e a ductilidade e em alguns casos sem redução substancial da resistência mecânica. (STROBEL, 2005).

Os aços inoxidáveis fundidos são classificados pelo *Alloy Casting Institute* (ACI) de acordo com sua utilização e composição química. A primeira letra da denominação do aço CA6NM refere-se a sua resistência em meios corrosivos (C). A segunda letra indica nominalmente os teores de cromo e níquel. Com o correspondente aumento do teor de níquel, a designação é alterada de A à Z (GRACIOSO,2003).

Os números que seguem as duas primeiras letras indicam o teor máximo de carbono ($\% \times 100$). Por último, as letras subseqüentes, correspondem à primeira letra dos elementos de liga presentes no material, neste caso, níquel (N) e molibdênio (M), (GRACIOSO,2003), conforme Figura 5.

Figura 5 - Letras indicativas de acordo com os teores de cromo e níquel



Fonte: GOUVEIA (2008, p. 125)

Algumas propriedades físicas e mecânicas típicas deste aço, podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais propriedades mecânicas do aço inoxidável fundido CA6NM.

Propriedades Mecânicas	Valores típicos	Mínimos requeridos
Limite de resistência à tração (MPa)	830	755
Limite de escoamento (0,2%, MPa)	690	550
Alongamento em 2 in (%)	24	15
Redução de área (%)	60	35
Dureza Brinell (HB)	268	285 (máximo)

Fonte: Adaptado de GOUVEIA (2008).

A alta tenacidade desse aço está relacionada à microestrutura martensita estável que é formada a partir do tratamento térmico de têmpera (STROBEL, 2005). Esta estabilidade favorece que uma maior fração de ferrita delta fique retida na matriz martensita após têmpera (TRUDEL; LÉVESQUE; BROCHU, 2014). E o baixo teor de carbono melhora a soldabilidade e reduz a possibilidade de trincas. A presença de Ni compensa o efeito do baixo teor de carbono, fazendo com que o campo austenítico seja expandido, o que possibilita que a austenitização seja completa. (GOUVEIA, 2008).

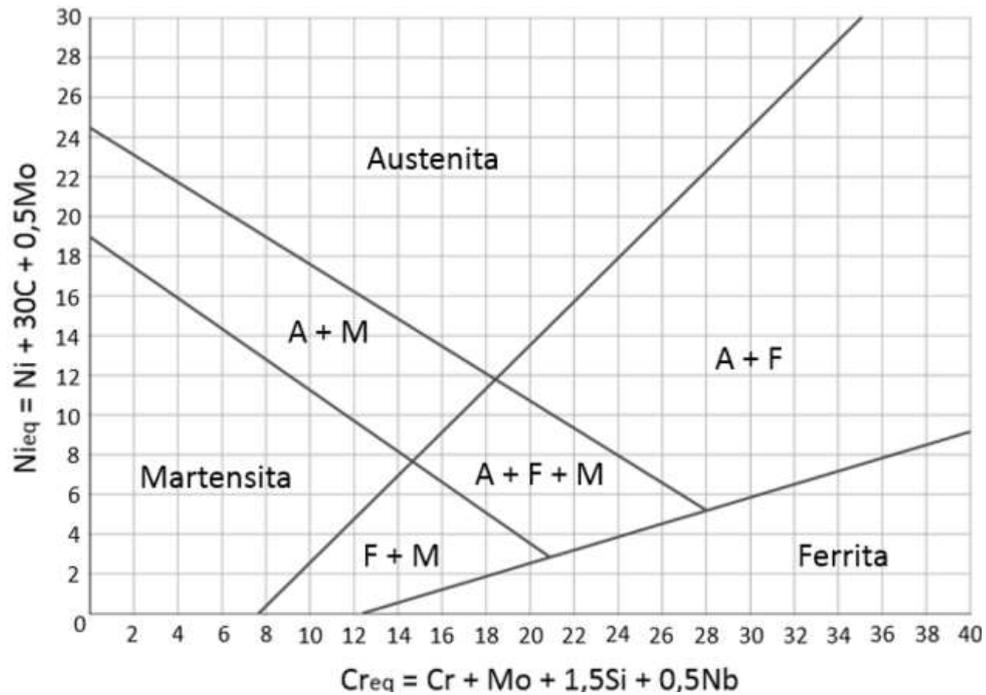
3.2 METALURGIA DO CA6NM

O CA6NM é um aço inoxidável martensítico macio que apresenta os valores de cromo e níquel equivalentes 13,23% e 4,76%, respectivamente, conforme as equações (1) e (2), e está localizado no campo bifásico martensítico/ferrítico como ilustrado na Figura 6.

A martensita é uma fase metaestável, não prevista pelo diagrama de equilíbrio, a qual é formada pelos átomos do carbono ocupando os retículos do arranjo atômico austenítico (MODENESI, 2011).

As principais morfologias da martensita são ripas e placas, como apresentado na Figura 7. No caso do aço CA6NM, a estrutura martensítica se apresenta em forma de ripas paralelas entre si, com mesma orientação cristalográfica, formando blocos (ALMEIDA, 2015).

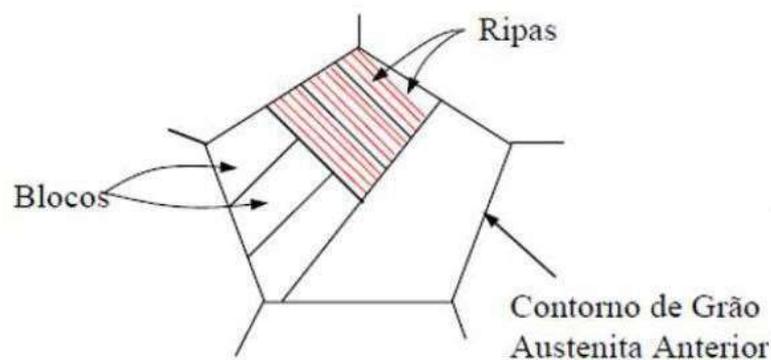
Figura 6 – Diagrama de Schaeffler



Fonte: Adaptado de LIPPOLD; KOTECKI (2005, p. 34)

A partir da análise dos diagramas de equilíbrio Fe-Cr apresentados na Figura 8, observa-se o efeito austenitizante do carbono, que amplia o campo austenítico. Esse efeito permite que maiores teores de cromo (ferritizante) possam ser adicionados à liga (SMITH, 1993).

Figura 7 - Representação da morfologia martensítica



Fonte: ALMEIDA (2015, p. 12).

Para um teor de 0,1%C (em porcentagem em peso), o cromo não pode estar

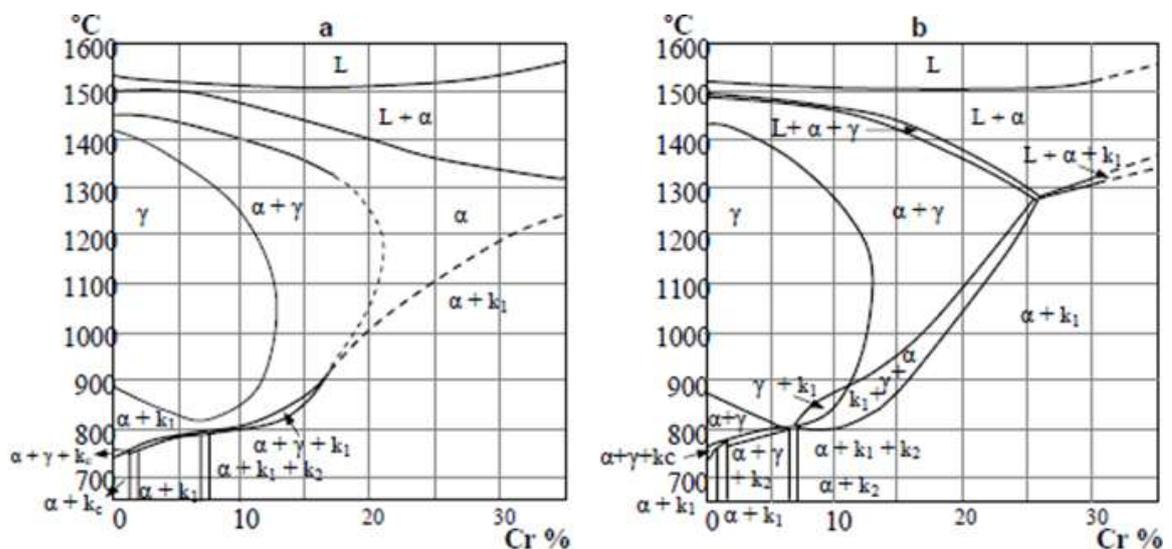
presente em quantidades superiores à 13% para que seja temperável. Se o teor de carbono for aumentado para 0,4%C, o laço da fase gama é expandido, de tal modo que ligas com até 18%Cr, possam sofrer transformação martensítica (SMITH, 1993).

A redução da quantidade de carbono e a presença de cromo nos aços CA6NM, além de levar ao estreitamento do campo austenítico, também tornam a ferrita delta estável em temperaturas inferiores, o que leva à redução da tenacidade (SMITH, 1993).

Assim, adiciona-se níquel para expandir o campo austenítico, melhorando as propriedades mecânicas e mantendo o potencial para ocorrência da austenitização completa, para que com a têmpera ocorra a formação da martensita (LESLIE, 1996).

A presença de níquel estreita o campo da ferrita delta, restringindo-o as temperaturas elevadas abaixando consideravelmente as temperaturas de início (Ms) e de fim (Mf) da transformação martensítica. Desse modo, utiliza-se um teor máximo de 5.5% de níquel (STROBEL, 2005).

Figura 8 - Diagramas de equilíbrio Fe-Cr para diferentes percentuais de carbono: (a) 0,05%C (b) 0,1%C (c) 0,2%C (d) 0,4%C. Neste diagrama k_c , k_1 e k_2 são os carbeto $(Cr,Fe)_3C$, $(Cr,Fe)_{23}C_6$, e $(Cr,Fe)_7C_3$, respectivamente



A elevada temperabilidade dos aços CA6NM é resultado da presença de níquel e cromo (CALISTER, 2013) e essa característica permite que peças de grandes secções, de até 1,0 metro de diâmetro, possam formar martensita em seu núcleo com resfriamento ao ar (HAYS; PATRICK, 2013).

Vale ressaltar que a limitação do uso do diagrama de equilíbrio pseudobinário no uso direto para o aço CA6NM é proveniente de dois fatores, sendo o primeiro a exclusão de elementos de liga como C, Mo, P, S, Cu e N, no diagrama, que poderiam resultar em novas fases, ainda que presentes em pequenas quantidades e que poderiam exercer grandes influências nas propriedades mecânicas. Assim, as principais microestruturas obtidas após o resfriamento do aço CA6NM também não são observadas no diagrama (CALISTER, 2013).

O segundo fator é o resultado das variações das temperaturas de transformações das fases, que também são afetadas pela presença de outros elementos de liga. No aço CA6NM, essa influência pode ser observada pela variação dos limites da faixa de temperatura onde a ferrita delta é estável e também pela variação de Ac1 e Ac3.

Em relação à primeira variação, observa-se que a presença de elementos de liga como o cromo, o silício e o molibdênio, leva à uma diminuição da faixa de temperatura onde a ferrita delta é estável, enquanto os elementos de liga como o Ni e Mn fazem com que estas aumentem. A proporção destes elementos, nos aços CA6NM, ocorre de tal forma que, em condição de equilíbrio, o início e término da transformação da ferrita $\delta \rightarrow$ austenita, esteja localizada em aproximadamente 1300 e 1200°C, respectivamente (BILMES, 2001).

A diminuição do campo da ferrita delta para temperaturas mais baixas, e sobretudo, devido à cinética de transformação (principalmente dos elementos alfacênicos), é propício para que maiores teores de ferrita delta não se convertam em austenita e permaneçam retidas após resfriamento à temperatura ambiente. Tais variações de temperatura de transformação podem atingir cerca de 100°C. As temperaturas Ac1 e Ac3 podem variar desde 630 e 720°C até 500°C e 820°C (HUTH, 2005), respectivamente.

A temperatura de início (Ms) e de fim (Mf) da transformação martensítica é de aproximadamente 275°C e 100°C, respectivamente. Porém, estas temperaturas sofrem influência dos elementos de liga como Cu, Mn e Co em solução sólida na austenita e podem ser relacionadas, como sugerido por Folkhard (1988), para aços

inoxidáveis martensíticos macios, pelas equações 3 e 4:

$$M_s = 492 - 12 \times \%C - 65,5 \times \%Mn - 10 \times \%Cr - 29 \times \%N \quad (3)$$

$$M_f = M_s - 150^\circ C \quad (4)$$

Desse modo, M_s é dependente tanto dos elementos de liga solubilizados na austenita como da temperatura de austenitização, já que esta variável influencia na dissolução de precipitados e na concentração de elementos de liga em solução (HAYS; PATRICK, 2013).

3.3 FASES OBTIDAS APÓS A SOLIFICAÇÃO

A avaliação do efeito dos elementos de liga na microestrutura dos aços inoxidáveis, obtida após solidificação, que os agrupam conforme seus efeitos ferritizante e austenitizante, denominados, respectivamente, por cromo equivalente (Cr_{eqv}) e níquel equivalente (Ni_{eqv}), podem ser determinadas através de expressões, dentre os quais o mais conhecido é o diagrama de Schaeffler (CARROUGE, 2002).

Este diagrama agrupa diferentes aços ligados ao cromo e níquel através de expressões de Cr_{eqv} e Ni_{eqv} , relacionando-os com a formação das principais fases após soldagem (TAILLON *et al.*, 2016).

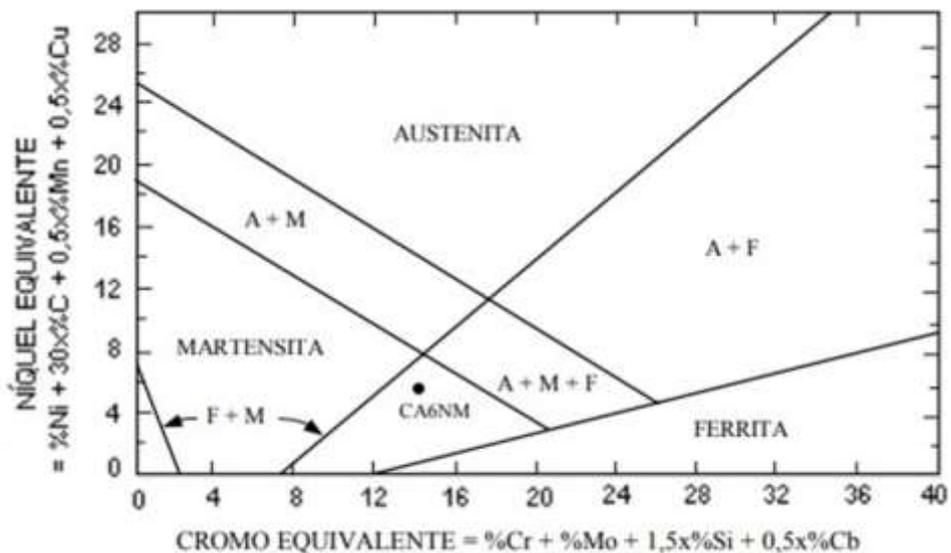
Inicialmente, este diagrama foi desenvolvido para ser utilizado em metais sob rápida velocidade de solidificação (soldagem), porém também mostra grande eficácia quando utilizado em situações mais lentas de resfriamento, como é o caso do material fundido, desde que se reconheça que os limites de transformações podem ser de alguma forma deslocados (HOLZMANN *et al.*, 2022).

Para os aços inoxidáveis martensíticos o diagrama de Schaeffler é relativamente preciso e prevê percentualmente a quantidade das principais fases (austenita, ferrita e martensita) que farão parte da composição dos aços após solidificação à temperatura ambiente. (TAILLON *et al.*, 2016)

Na Figura 10 observa-se que o aço CA6NM se localiza no campo bifásico (martensita + ferrita) próximo da linha 100% martensita. O efeito da austenita retida é maior após o aço ser revenido, pois se apresenta em maiores proporções finamente dispersa na matriz martensítica, afetando as propriedades mecânicas. A austenita

retida é uma fase desejável, já que esta leva a uma melhor dissolução de carbeto na microestrutura levando a um enriquecimento de cromo disponível na matriz, além de ter propriedades de aumento de tenacidade e ductilidade no aço (TAILLON *et al.*, 2016).

Figura 10 - Localização aproximada do aço fundido CA6NM no diagrama de Schaeffler



Estudos realizados por Pereira (2020), sobre aços inoxidáveis CA6NM soldados, mostraram que a redução do teor da ferrita delta em menores velocidades de resfriamento ocorre devido a tempos mais longos para difusão e, tendo assim maior tendência para que a transformação peritética se complete.

Após a solidificação ser completada, a microestrutura destes aços é constituída principalmente de martensita macia com pequenas quantidades de ferrita delta e austenita super-resfriadas (HOLZMANN *et al.*, 2022)

Tem-se em menores proporções outras fases, principalmente carbeto e carbonitretos, que podem se precipitar tanto durante a solidificação quanto a partir de tratamentos termomecânicos, no qual o material possa ter sido submetido. Normalmente, essas fases, nos aços CA6NM, não aumentam significativamente a resistência mecânica e a dureza da martensita e podem contribuir para sua fragilização (HOLZMANN *et al.*, 2022).

Tani (1988), que não menciona a presença de carbeto nem impurezas, associa a baixa tenacidade e ductilidade à presença de ferrita delta, devido à baixa energia de

coesão da matriz com esta fase.

Assim, menores valores de tenacidade estão associados a presença de ferrita delta, nos aços inoxidáveis, que, apesar de ser dúctil e tenaz, ela quase não dissolve carbono em sua matriz e durante um resfriamento mais lento pode formar precipitados em seu contorno, o que leva a baixar a tenacidade do material. Diminuindo-se a quantidade de ferrita delta, melhora-se tais propriedades (SREEDHAR; ALBERT; PANDIT, 2015).

Por outro lado, o efeito da ferrita delta pode ser benéfico como, por exemplo, na prevenção do crescimento de grão em altas temperaturas, numa porcentagem de 1 a 5%, e na redução da tendência de trinca a quente na soldagem, quando esta se apresenta na ordem de 5 a 10% (PEREIRA, 2020).

3.4 TRATAMENTO TÉRMICO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS - CA6NM

Para se obter as microestruturas e propriedades mecânicas desejadas é fundamental a utilização de tratamentos térmicos nos aços CA6NM. Assim, através da otimização dos tratamentos térmicos (têmpera e revenimento) tem-se um melhor desempenho das propriedades mecânicas, para uma mesma composição química e processo de fabricação, sendo que os principais parâmetros a serem verificados são, a velocidade de aquecimento e resfriamento, temperatura e tempo de encharque (GONÇALVES, 2014).

O processo de têmpera nos aços se caracteriza pelo aquecimento dentro do campo austenítico, seguido de resfriamento rápido até uma temperatura abaixo da temperatura M_s , para obtenção de martensita (GONÇALVES, 2014).

A austenização dos aços CA6NM normalmente ocorrem em temperaturas entre 950 - 1050°C, na qual, ocorre a homogeneização dos elementos segregados, a dissolução de carbeto e decomposição da ferrita delta oriunda do aço na condição bruta de solidificação.

Durante o tratamento de austenitização, a dissolução de carbeto na austenita, principalmente de carbeto finos, que atuam como barreiras ou âncoras para movimentação dos contornos, deixam de ser efetivos em retardar o crescimento da austenita, resultando em grãos grosseiros, prejudicando as propriedades mecânicas (HONG *et al.*, 2016; THIBAUT, 2011)

A dissolução destes carbeto muitas vezes é complexa, e é dependente de sua

estabilidade termodinâmica e da cinética, simultaneamente (HONG *et al.*, 2016).

Se termodinamicamente a dissolução de determinado carbeto é possível para uma determinada temperatura de austenitização, então sob ponto de vista termodinâmico a dissolução será função apenas da diferença entre a temperatura de início da solubilização do precipitado e a temperatura de austenitização em que foi aquecido o material ($T_{solub} - T_{aust}$) (FIGUEIREDO, 2015).

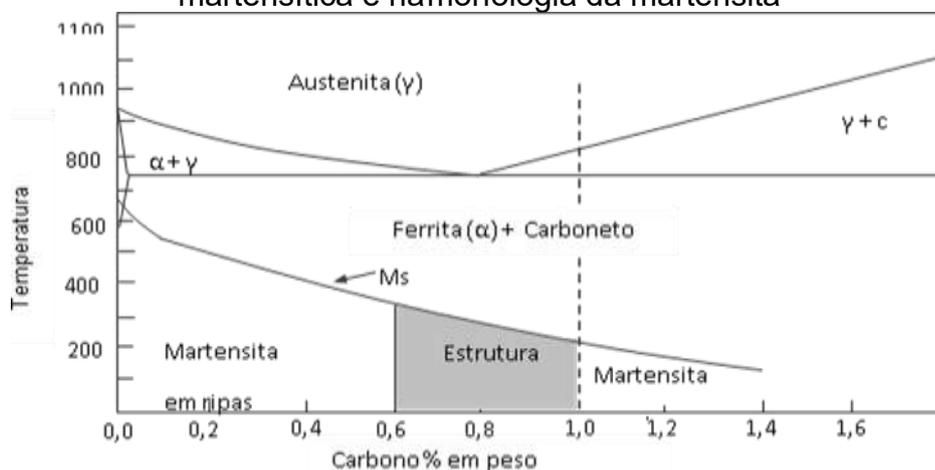
O resfriamento rápido da têmpera além da temperatura de austenitização, também é um fator importante nos aços CA6NM que deve ser considerado, de maneira a evitar a precipitação de carbetos (BALAGNA; SPRIANO; FAGA, 2012).

De maneira oposta, resfriamentos bruscos podem induzir altas tensões internas na peça, podendo causar defeitos macroscópicos como trincas e o empenamento. Assim, devido à alta temperabilidade destes aços, normalmente em peças de grandes secções e geometrias complexas emprega-se resfriamento a ar (GYSEL, 1982).

A energia envolvida na transformação martensítica é a de deformação, proveniente de deslocamentos cisalhantes. A transformação martensítica pode ser considerada como sendo uma mudança estrutural no estado sólido, onde há uma movimentação coordenada dos átomos que se movem de maneira organizada com relação aos seus vizinhos (THIBAULT, 2011).

O resultado é uma solução sólida supersaturada de carbono, de estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) que é uma forma distorcida do ferro α , onde o carbono ocupa os interstícios octaédricos (THIBAULT, 2011). A Figura 11 mostra o efeito do teor de carbono na morfologia da martensita (GYSEL, 1982).

Figura 11 - Efeito do teor de carbono na temperatura de início de transformação martensítica e na morfologia da martensita



Fonte: GYSEL (1982).

A subestrutura indica o modo com que ocorreu a acomodação plástica do sistema, com a finalidade de diminuir a energia gerada pela transformação martensítica. Nos aços CA6NM a estrutura é martensítica em forma de ripas, paralelas entre si, com mesma orientação cristalográfica, formando blocos

3.4.1 Corrosão dos aços inoxidáveis

As diversas formas de corrosão podem ser classificadas considerando-se as diferentes causas, mecanismos, aparência ou forma de ataque. Os principais tipos de corrosão a que os aços inoxidáveis são susceptíveis são: corrosão por pite, por frestas, intergranular, sob tensão e por hidrogênio (GENTIL, 2022).

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está diretamente ligada a formação de um filme fino de Cr_2O_3 da ordem de 10-50 nm. Quando ocorre a quebra e remoção uniforme ou localizada do filme, tem-se a ocorrência da corrosão, uma vez que o material fica exposto ao meio agressivo proporcionando assim a ocorrência de várias reações químicas e eletroquímicas (GENTIL, 2022).

A disposição à corrosão depende da estabilidade do filme passivo que é influenciado pela composição química, microestrutura e com as características do ambiente (pH, temperatura, etc.) (DELFINO, 2019).

O cromo é o principal elemento de liga nos aços inoxidáveis e quando entra em contato com o oxigênio (do ar atmosférico), forma uma película passiva, contínua, não porosa e geralmente auto regenerativa (DELFINO, 2019).

A camada passiva presente em aços inoxidáveis pode ser definida como um filme de óxido estável e muito aderente, que auxilia a proteção da superfície da ação de agentes corrosivos (atmosfera, meios aquosos com presença de íons ou orgânicos). Esta possui apenas alguns nanômetros de espessura e tem a sua resistência aumentada à medida que se adiciona cromo a liga (PARDO *et al.*, 2008).

O aumento percentual de cromo resulta em um aumento significativo da resistência à corrosão, assim a adição de cromo bem como de níquel tem como objetivo minimizar a formação da delta-ferrita (δ), responsável pela diminuição da resistência à corrosão por pite (KIM, *et al.*, 2009).

A presença de halogenetos em solução, particularmente de íons cloreto, tendem a desestabilizar o filme passivo. Sendo que em meios ácidos ou em meios que apresentam elevada concentração destes íons (Cl^-) ocorre a dissolução de sais

de cloretos que impedem a passivação do material (MANTEL, 2000).

Com a utilização da espectroscopia Auger e espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X detectou-se que o cromo age como o principal elemento formador da camada passiva (SOURISSEAU *et al.*, 2005).

A adição de elementos como molibdênio, níquel e nitrogênio, assim como uma fonte de oxigênio por toda a superfície do aço, aumenta a resistência a corrosão e mantém a camada passiva, que auxilia a impedir diferentes formas de corrosão. Dessa forma tanto as propriedades de resistência à corrosão como as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis estão diretamente ligadas com a sua composição, suas propriedades superficiais, microestrutura e morfologia (GRAYELI, 2012).

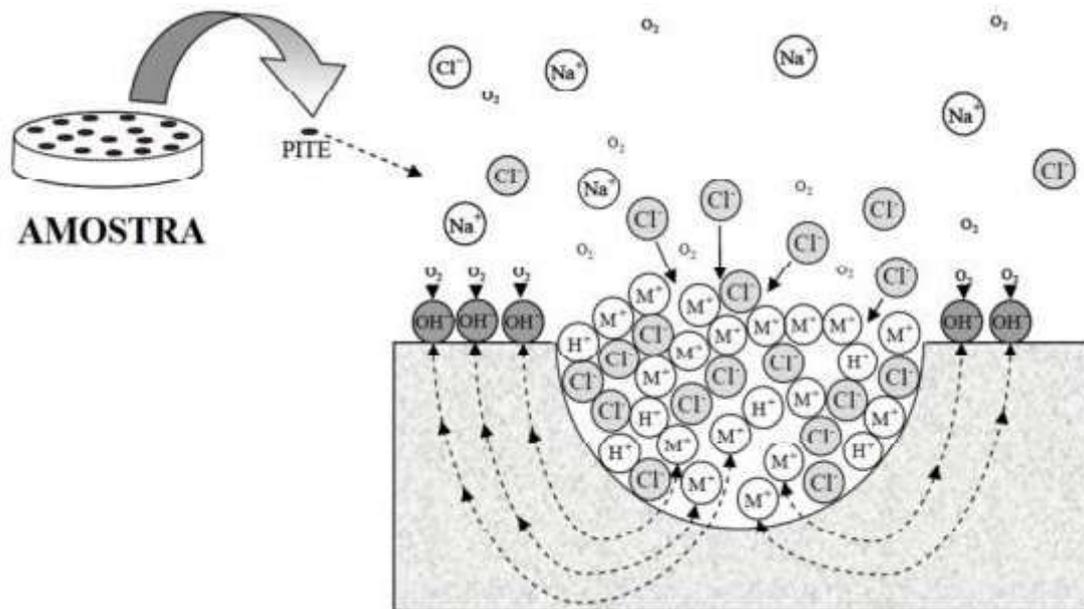
Chiaverini (2012) também destaca que entre os principais mecanismos de proteção contra a corrosão nos aços inoxidáveis, há o fenômeno da passivação, uma reação química que ocorre entre alguns componentes dos aços inox e o meio, gerando uma camada aderente e com características protetoras. Os elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis, principalmente o níquel e o cromo, são os principais responsáveis pela formação desta camada, pois reagem muito facilmente com o meio, formando filmes finos e aderentes que protegem o material de ataques corrosivos.

Os aços inoxidáveis podem sofrer corrosão uniforme quando submetidos em meio ácido, (HCl, H₂SO₄), e a camada passiva pode ser atacada uniformemente dependendo da concentração e temperatura e a perda de metal é distribuída por toda a superfície do aço (BASTOS *et al.*, 2004).

3.4.2 Corrosão Localizada

A corrosão por pite, é um tipo de corrosão localizada que se caracteriza por gerar cavidades em pontos ou em pequenas áreas da superfície metálica conforme observado na Figura 12.

Figura 12 - Demonstração da ocorrência de corrosão por pite por meio do transporte de elétrons



Fonte: BOTTON (2008, p. 23)

Nesse tipo de corrosão o ataque acontece apenas em áreas específicas, enquanto outras regiões do metal seguem praticamente inalteradas, dando origem a cavidades pontiagudas com profundidade maior que o diâmetro. Essa alteração dá origem à concentradores de tensão, sendo esse tipo de corrosão uma das mais prejudiciais em metais (MUNGER, 2016).

Na área atacada, ocorre o processo de nucleação e crescimento do pite, porém, apenas em determinadas condições eletroquímicas, como na presença dos halogênios (como Cl, Br, I e F) e potenciais maiores que determinado valor crítico (BOTTON, 2008).

De acordo com Botton (2008), os pites se iniciam com a interrupção da passividade através da nucleação favorecida sobre toda a superfície metálica. Tal interrupção da passividade se dá por meio de condições especiais, de forma espontânea ou induzida, gerada por um aumento da condutividade e pela adsorção de íons agressivos através dos filmes passivos.

A interrupção da passividade, gera a formação de uma célula eletrolítica em que o ânodo é uma pequena área ativa do metal e o cátodo uma grande área passiva do metal. Essa célula ativa-passiva apresenta uma grande diferença de potencial, que causa considerável fluxo de corrente com corrosão na pequena região do anodo (REVIE, 2008).

Segundo Frenkel (2003) e Gemelli (2001), o pite pode ser considerado de natureza autocatalítica, uma vez que os produtos de corrosão no interior do pite produzem condições necessárias para a continuação da sua atividade.

De acordo com Revie (2008) o desenvolvimento dos pites se dá nos sítios onde o oxigênio adsorvido é substituído pelos íons cloreto. A partir desses conceitos, tem-se que acima de um potencial crítico, denominado potencial de Pite (E_p), a adsorção de cloreto é favorecida e leva à quebra da película passiva, de modo que E_p é o potencial acima do qual ocorre a nucleação e desenvolvimento dos pites.

O desenvolvimento do pite, de acordo com Frenkel (2003), pode ser controlado pela taxa de despolarização das áreas catódicas e quando em água do mar, pela quantidade de oxigênio dissolvida na água.

Frenkel (2003) ainda afirma que a propagação de pites envolve a dissolução do metal pela reação anódica no fundo do pite e balanceado pela reação catódica na superfície adjacente esgotando o reagente catódico (por exemplo o oxigênio) no interior do pite. Para manter a neutralidade dentro do pite ocasionada pelo aumento de cátions metálicos, ocorre a migração de ânions (por exemplo Cl^-) para dentro do pite formando o cloreto metálico. Este cloreto é hidrolisado pela água, formando hidróxido metálico e ácido livre responsável pela diminuição do pH no interior do pite.

Frenkel (2003), destaca quatro etapas (ou estágios) da corrosão por pite:

1. O processo que ocorre sobre o filme passivo, na interface filme/solução;
2. O processo que ocorre dentro do filme passivo, quando nenhuma mudança visível microscópica ocorre no filme;
3. Formação de pites metaestáveis, os quais iniciam e crescem por um curto período abaixo do potencial crítico de pite e então repassiva (etapa dita intermediária ao pite);
4. Crescimento de pites estáveis, acima de um certo potencial denominado potencial crítico de pite.

Os dois primeiros estágios são dependentes da composição e estrutura do filme de óxido (composição do material, presença de defeitos (como inclusões), estrutura cristalina, composição do eletrólito, potencial e temperatura).

Segundo Frenkel (2003) os filmes semicondutores formados sobre aços inoxidáveis são compostos por uma camada interna tipo "n" e uma camada externa tipo "p" e a junção n-p controla as estruturas eletrônicas do filme passivo. A passagem

de uma corrente elétrica promove a ruptura do filme, e ocorre por dois mecanismos: avalanche de ionização da corrente elétrica e pelo campo de emissão de Zener, também conhecido como tunelamento de elétrons.

A presença de certos ânions, como por exemplo cloretos, adsorvidos na superfície ou incorporados no filme passivo pode causar a desestabilização do filme e iniciar a corrosão por pites, indicando que o início do pite não depende somente da propriedade do filme, mas também da interface óxido/solução (MUNGER, 2016)

As oscilações da corrente anódica das curvas de polarização a um potencial constante e abaixo do potencial de pite, para diferentes metais e ligas em solução contendo cloretos, ocorre devido a consecutiva formação e repassivação de pites microscópicos, chamados de pites metaestáveis, que crescem e repassivam em poucos segundos (MUNGER, 2016).

Quando os pites metaestáveis ocorrem, a corrente aumenta, e é quando os pites nucleiam e começam a crescer e depois diminui após um curto tempo. Este tipo de pite pode se formar em potenciais abaixo do potencial de pite (E_p) e durante o tempo de incubação dos pites estáveis, acima do E_p (MUNGER, 2016).

Szklarska-Smialowska (2002) destaca que a densidade de corrente do pite metaestável tende a aumentar com o aumento do potencial e seu crescimento é controlado por queda ôhmica devido a uma cobertura porosa de sal metálico. Quando ocorre a ruptura deste sal metálico poroso, ocorre a repassivação ocasionada pela diluição da solução do pite.

De acordo com Frenkel (2003) o entendimento do processo que ocorre durante a formação e repassivação dos pites metaestáveis é útil no entendimento do processo que determina a estabilidade, crescimento dos pites e os fatores que conduzem a transição para pites estáveis. A estabilidade do pite depende do tamanho do pite, da duração do potencial em circuito aberto e da proximidade do potencial aplicado.

3.5 FATORES QUE AFETAM O PROCESSO CORROSIVO

Vários são os fatores que podem alterar ou afetar um processo de corrosão num sistema como a composição química do material, pH, aeração do meio e morfologia do produto de corrosão.

Ernst (2002), cita o efeito da composição química na resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis bem como o efeito dos elementos de liga, conforme

apresentado na Tabela 3:

Tabela 3 - Efeito da composição química na resistência à corrosão por pite.

Elemento	Efeito sobre a resistência à corrosão por pite
Cromo	Aumenta
Níquel	Aumenta
Molibdênio	Aumenta
Nitrogênio	Aumenta
Silício	Diminui
Enxofre	Diminui
Carbono	Diminui

Fonte: ERNST (2002)

O cromo é adicionado com o objetivo de melhorar as propriedades a altas temperaturas (acima de 400 °C) e também aumenta a resistência à corrosão em meios oxidantes, conforme mostrado na Tabela 4.

O Níquel é o outro elemento de liga, adicionado à composição química do aço com o objetivo de melhorar as propriedades deste em baixas temperaturas (abaixo de 15°C). Entretanto também melhora a resistência à corrosão dos aços em meios oxidantes em qualquer temperatura (PINHEIRO; AMARANTE, 2018).

Tabela 4 - Efeito da adição de cromo.

Teor de cromo em aço em % (peso)	Temperatura máxima indicada para resistência à corrosão em °C
0,75 a 1	540
2 a 3	600
4 a 6	650
7 a 9	700
9 a 13	750
14 a 17	850
18 a 21	1000
22 a 25	1100

Fonte: ERNST (2002)

Esse aumento da resistência à corrosão concedida pelo níquel aos aços, é explicado pela melhora que ele proporciona ao óxido de ferro, produto de corrosão formado na corrosão do aço em meios oxidante (PINHEIRO; AMARANTE, 2018).

A melhora consiste num aumento da aderência e plasticidade do óxido de ferro à superfície metálica, bem como uma redução da sua dureza e porosidade, melhorando as características do produto de corrosão que passa a ser protetor, assim a taxa de corrosão é reduzida (REVIE, 2008).

Molibdênio e o cobre têm o efeito de aumentar a resistência à corrosão por pite. Já que dificultam a nucleação do pite devido sua participação na película passiva no eletrólito, resultante de dissolução de aço, com uma ação de inibir o crescimento do pite (REVIE, 2008).

Nióbio e titânio atuam como estabilizadores de carbono, ou seja, combinam com o carbono evitando assim a formação de carbetos de cromo e a corrosão intergranular, e evitam um fenômeno chamado de sensitização, que consiste na precipitação de carbetos de cromo nos contornos de grão na faixa de 550°C - 650°C (REVIE, 2008).

Mangans e nitrogênio agem como estabilizadores da austenita, substituindo parcialmente o níquel. Existem ainda outros elementos que modificam e melhoram as características básicas dos aços inoxidáveis, como o cobalto, o boro e as terras raras, porém são muito específicos (REVIE, 2008).

3.6 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Para determinar o potencial de pite, são utilizadas várias técnicas de polarização eletroquímica distintas, sendo as técnicas potenciodinâmica e potencioestática, as mais utilizadas (DELLA ROVERE, 2013).

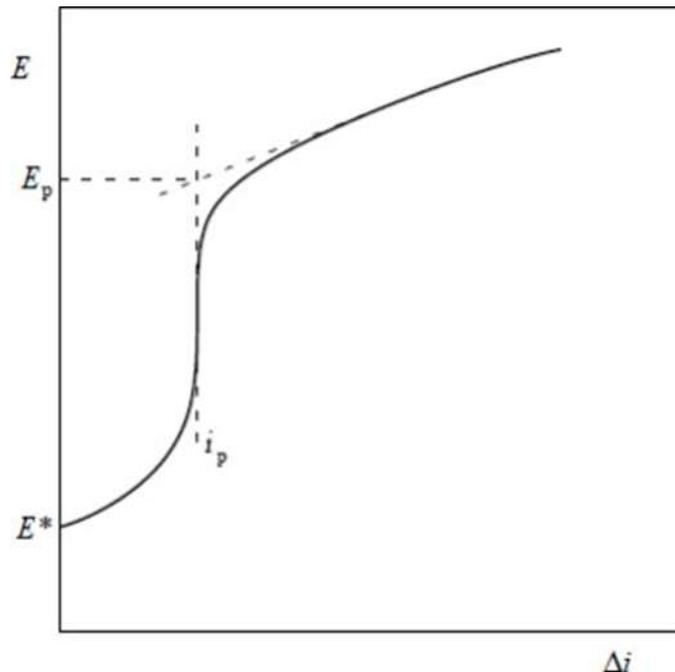
A técnica potenciodinâmica possibilita a obtenção da curva de polarização do metal imerso em uma solução eletrolítica na direção anódica, a partir do potencial de corrosão, fazendo-se o uso de uma velocidade de varredura padronizada (DENG *et al.*, 2009).

Inicia-se a varredura ou no potencial de corrosão (Potencial de Circuito Aberto), estabelecido ao inserir o material na solução, ou em potenciais onde há predominância de reações catódicas, com valores menores que o potencial de corrosão. Na região passiva, os valores de densidade de corrente (I), são muito

pequenos (da ordem de 10^{-7} a 10^{-5} A/ cm²) e a mesma varia muito pouco com o aumento de potencial (HIGA, 2016).

Quando se atinge o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente, conforme a Figura 13:

Figura 13 - Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciodinâmica para a determinação do potencial de pites E_p



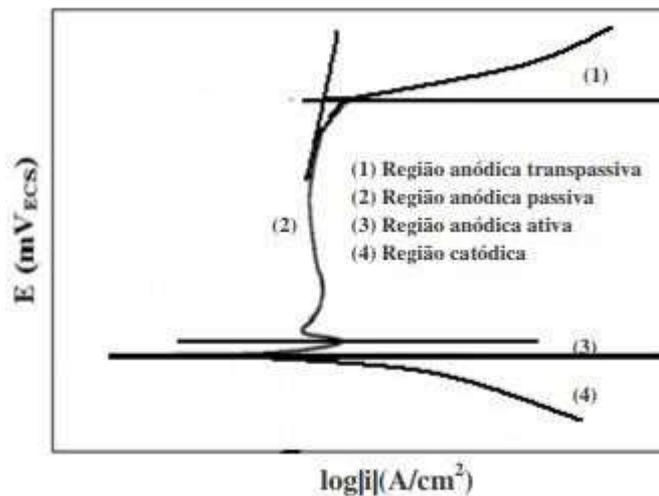
Fonte: Adaptado de WOLYNEC (2003, p. 13)

O potencial de pite (E_p), trata-se da intersecção da reta tangente à curva antes do aumento repentino da densidade de corrente com a reta definida pela curva após essa variação, conforme indicado na Figura 13.

Quando há uma mudança clara de direção na curva de polarização, a determinação do potencial de pite torna-se simples. Ao contrário, em alguns casos em que a mudança nos valores da densidade de corrente se mostra menos acentuada, tem-se a dificuldade no emprego dessa técnica para a determinação do potencial de pite ou de transpassivação (WOLYNEC, 2003).

A Figura 14 mostra um esquema da curva de polarização típica para o aço inoxidável, submetido a meio ácido.

Figura 14 – Esquema da curva típica de polarização dos aços inoxidáveis em meio ácido



Fonte: MAGNABOSCO (2001, p. 27)

Na região anódica ativa, a densidade de corrente cresce exponencialmente com o potencial, caracterizando uma faixa onde há ocorrência de corrosão. Observa-se uma redução da densidade da corrente em alguns metais ao se atingir um valor máximo de corrente em decorrência da formação de películas aderentes ou estabilização de equilíbrio. Este ponto indica o início da região anódica passiva, em que, no caso dos aços inoxidáveis, ocorre a partir do potencial indicado por E_{pass} , e é caracterizada por baixa corrente e, assim, pouca ou praticamente nenhuma corrosão. Tal efeito só é possível devido a formação da película passiva (MAGNABOSCO, 2001).

Outra técnica eletroquímica também muito utilizada é a polarização potenciodinâmica cíclica, especificada pela norma ASTM G 61 (2018), através do qual é possível determinar além do potencial de pite (E_{pite}), o potencial de repassivação (E_{rp}).

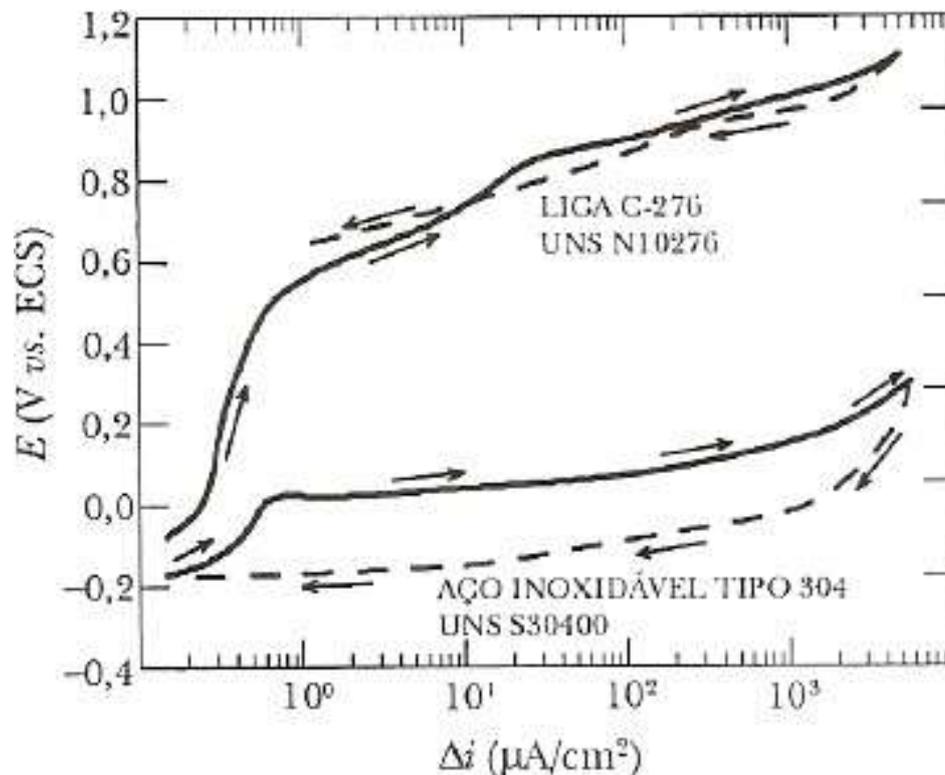
Nesta técnica, faz-se o uso de uma polarização potenciodinâmica do metal na direção anódica até o ponto onde se tem um aumento abrupto da corrente, indicando o potencial de pite e, em seguida, é feita uma reversão da direção de varredura. Assim, a densidade da corrente diminui até que ocorre a intersecção da curva traçada no sentido anódico com a curva traçada no sentido catódico, indicando o potencial de repassivação ou potencial de proteção (E_{prot}).

O potencial de proteção é o potencial na curva de polarização onde abaixo do seu valor, não se formam novos pites e os pites já existentes permanecerão

inativos (WOLYNEC, 2003; ASTM G 61, 2018).

Na Figura 15 tem-se uma comparação no comportamento do aço inoxidável austenítico AISI304 e uma liga de níquel, considerando-se a polarização cíclica.

Figura 15 – Curvas representativas da polarização potenciodinâmica cíclica, determinadas a 25°C em solução de 3,5% NaCl



Fonte: ASTM G 61 (2018).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

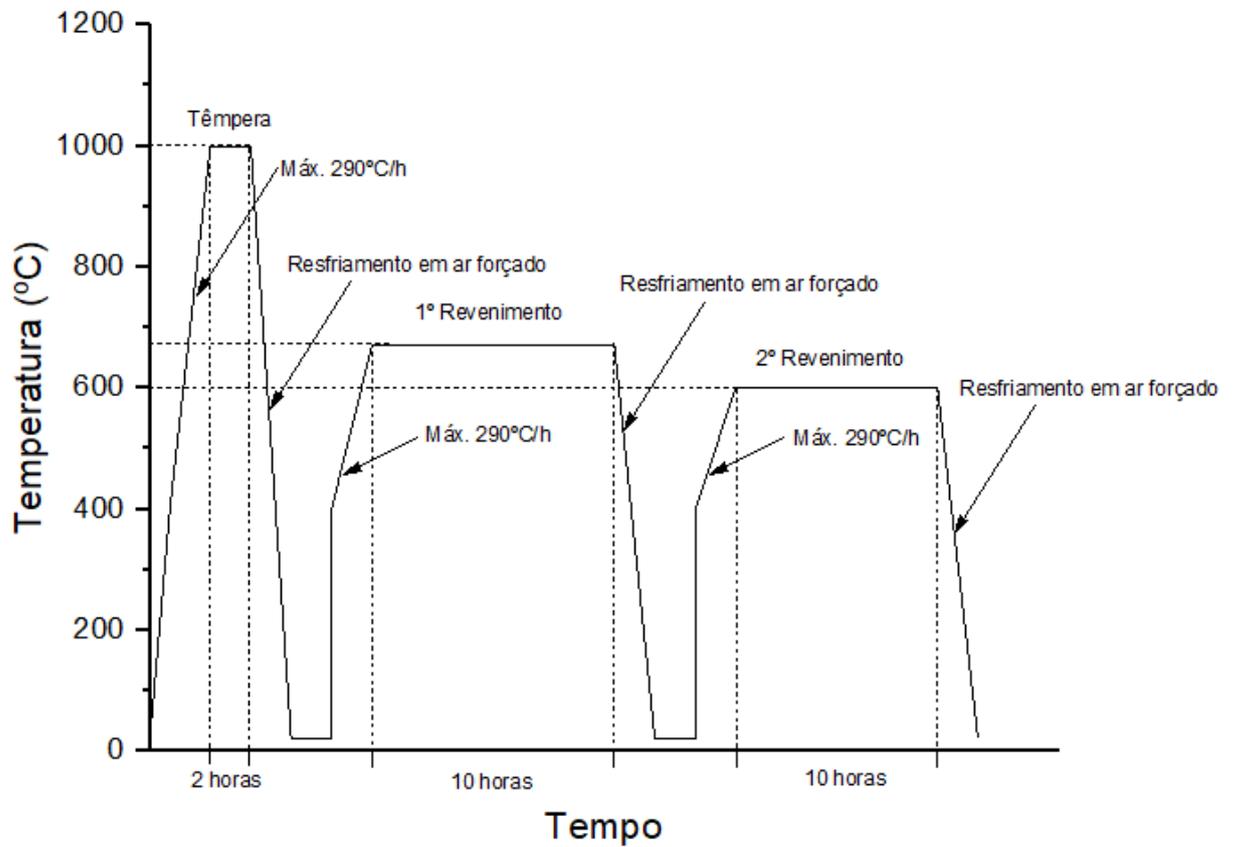
O aço CA6NM (13Cr4,0Ni0,02C), foi obtido de acordo com a norma ASTM A743-743M, a partir do material fundido e vazado em moldes de areia aglomerada com resina fenólica-uretânica, em forma de blocos tipo quilha.

O material foi fornecido por uma empresa do ramo, na forma de cilindros, com diâmetro de aproximadamente 50 mm e comprimento de 250 mm, nas condições estudadas (bruta de fusão, têmpera com revenimento simples e têmpera com revenimento duplo), com o objetivo de realizar as caracterizações microestruturais, mecânicas, térmicas e de corrosão, para avaliar os efeitos nas condições estudadas.

4.1 TRATAMENTO TÉRMICO

Os tratamentos térmicos foram realizados na empresa que cedeu o material, com o objetivo de se utilizar as condições reais de produção do aço. O tratamento térmico de têmpera foi realizado na temperatura de austenitização a 1000°C por 2 horas e resfriado ao ar. Posteriormente foi realizado tratamento térmico de revenimento simples (ou revenimento intermediário), realizado a 670°C por 10 horas e resfriado ao ar. O ciclo térmico de revenimento intermediário foi realizado com o objetivo de avaliar o seu efeito nas características mecânica e de resistência à corrosão. O revenimento final (duplo) foi realizado a 600°C por 10 horas e resfriado ao ar, o ciclo térmico dos tratamentos está apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Ciclo térmico para aço CA6NM



Fonte: Do autor (2023).

A Figura 17 ilustra a forma que o aço foi recebido.

Figura 17 – Aço CA6NM conforme recebido



Fonte: Do autor (2023).

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA

4.2.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas de acordo com a norma ASTM E3-01 (2001), inicialmente foram cortadas com disco abrasivo, sob refrigeração, utilizando uma cortadeira do tipo “cut-off”, em seguida foram embutidas em resina polimérica de poliestér e lixadas em politriz com lixa de carbeto de silício de granulometria variando de 180 a 1200 mesh.

As amostras cortadas foram polidas com alumina de $1\mu\text{m}$, $0,5\mu\text{m}$ e $0,3\mu\text{m}$ em politriz automática, lavadas com álcool isopropílico e secadas em jato de ar quente. Todo esse procedimento foi realizado no LABMAT localizado na Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas

4.2.2 Microscopia Ótica (MO)

A microscopia ótica foi realizada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, sendo utilizado um microscópio ótico da marca Olympus, modelo BX41M-LED, acoplado à câmera de vídeo AxioCam ICc3 e placa digitalizadora conectada a um computador equipado com software Axio Vision 4.8.2 SP2. O reagente químico utilizado para revelar a microestrutura foi o reagente Villela preparado com 5 mL de HCl, 2 gramas de ácido pícrico e 100 mL de álcool etílico

4.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX), foi utilizada para verificar a presença das fases existentes e eventual austenita retida no aço nas três condições de estudo. As análises foram realizadas no difratômetro da marca Siemens D5005 instalado no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL, campus Alfenas, utilizando radiação de $\text{Cu K}\alpha$. A varredura foi feita num intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ por segundo. A preparação das amostras foi efetuada de maneira convencional, por lixamento da superfície, até a granulometria de 1200 mesh em lixas de Carbeto de Silício.

4.2.4 Medidas de dureza

As medidas de dureza foram realizadas segundo a norma ASTM E92 (2017) em escala Rockwell C (HRC), em um durômetro da marca Pantec Panambra, modelo RASN (RS) e (RB), analógico com penetrador CONE 120°, carga 150 Kgf e uma ponta de diamante. Foram realizadas cinco impressões sobre a superfície das amostras nas secções longitudinal e transversal, nas condições bruta de fusão, revenimento simples e revenimento duplo. As medidas foram realizadas no LABMAT, da UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas.

4.2.5 Medidas de Microdureza

As medidas de microdureza Vickers foram realizados num microdurômetro, segundo a norma ASTM E3-01 (2001), num microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMC-2, penetrador de diamante com força de 0,1Kgf durante 15 segundos. Foram realizadas uma média de cinco medidas, nas três condições estudadas do aço. As medidas foram realizadas no LABMAT, da UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas.

4.3 ANÁLISE TÉRMICA

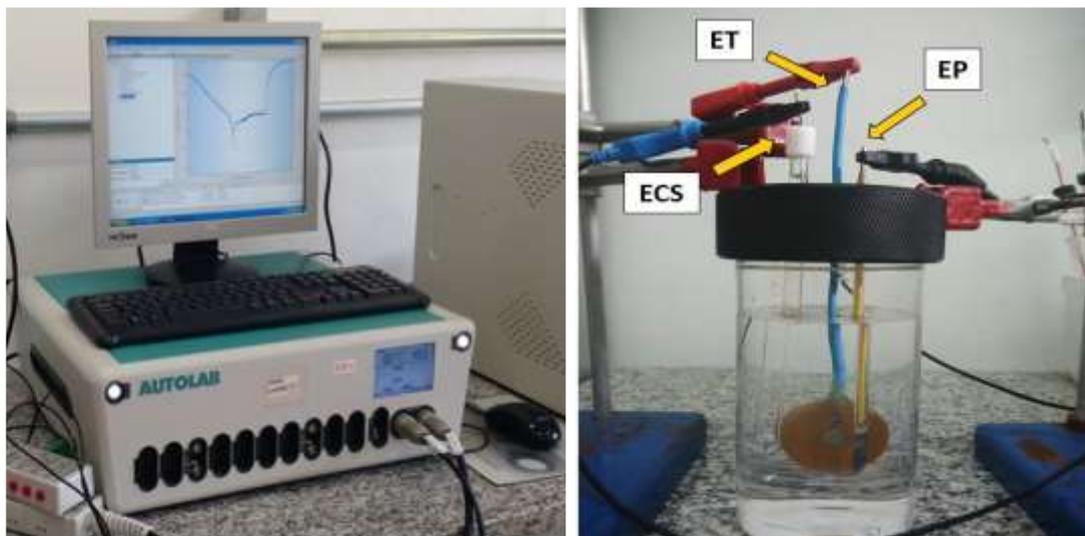
O aço estudado foi caracterizado por meio das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG) a fim de se analisar os eventos físico-químicos endo/exotérmicos e possíveis alterações na massa em função do aumento da temperatura. Foi utilizada uma massa de 10mg da do aço, dispostas em cadinho de alumina. Os ensaios de DSC e TG foram realizados nas seguintes condições: aquecimento da temperatura ambiente a 1200°C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e uma isoterma a 1200°C, por 10 minutos, seguido de resfriamento à temperatura ambiente, com taxa de resfriamento de 5 °C/min, usando nitrogênio como gás de arraste. As medidas foram realizadas no LABMAT, da UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas

4.4 ENSAIO DE CORROSÃO

Os ensaios de corrosão foram realizados de acordo com as normas ASTM G61 (2018), ASTM G5 (2011) e G3 (2019), e foram realizados em uma célula eletroquímica com três eletrodos. O eletrodo de trabalho (ET) a própria amostra soldada em um fio de cobre, embutida a frio e lixada até a granulometria de 1500 mesh, enquanto o contra eletrodo (EP) de platina e o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), conforme mostra a Figura 18 (a) e (b).

O aço foi usinado de forma cilíndrica, com $0,95 \text{ cm}^2$ de área de secção transversal e espessura de aproximadamente $0,5 \text{ cm}$. As amostras foram lixadas em politriz com lixa de granulometria de 1200 mesh, seguidas de polimento em alumina de $1 \mu\text{m}$, com posterior lavagem em água e secas em álcool.

Figura 18 - Aparatos ensaios de corrosão: (a) potenciostato (b) célula eletroquímica. ECS = eletrodo de referência de calomelano saturado, EP = contra-eletrodo de platina, ET= eletrodo de trabalho



Fonte: Do autor (2022).

O método utilizado foi o de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC), com tempo de imersão em circuito aberto de 3600 segundos. A varredura anódica iniciou em $-0,5 \text{ V}$, atingindo o máximo de $0,5 \text{ V}$ e retornando em $-0,5 \text{ V}$ com uma densidade de corrente de 1 mA . O meio eletrolítico utilizado foi solução de $3,5\%$ de NaCl , com pH aproximado de $5,84$, temperatura ambiente e velocidade de varredura constante e

igual a 1mV/s.

Os ensaios foram realizados em um potenciostato da marca Metrohm, modelo Autolab/PG START302, controlado pelo programa NOVA 1.8. Os ensaios foram realizados em triplicatas e após o ensaio de corrosão as amostras foram observadas por microscopia ótica, a fim obter o mecanismo de corrosão e analisar as imagens dos pites formados, bem como os locais preferenciais para a sua formação. Os ensaios foram realizados no LABMAT, da UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA

O aço inoxidável martensítico CA6NM (13Cr4,0Ni0,02C), foi obtido de acordo com a norma ASTM A743 (2005), e a Tabela 5 apresenta a composição química da liga, obtida por espectrometria de emissão atômica de plasma acoplado indutivamente (ICP/AES):

Tabela 5 - Composição da liga 13Cr4Ni0,02C (em % peso).

Aço	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	W	V
CA6NM*	Máx	Máx	Máx	Máx	Máx	Máx	Máx	Máx.	Máx	Máx	Máx
	0,06	1	1	0,04	0,03	11,5-14,0	0,4-1,0	3,5-4,5	0,5	0,1	0,05
Este trabalho	0,027	0,95	0,77	0,028	0,006	12,56	0,85	4,14	0,081	0,091	0,049

Fonte: ASTM A743 (2005); Do autor (2023).

Observou-se que a composição do aço estudado está em conformidade com a norma de fabricação do aço, ASTM A743.

Os valores de cromo e de níquel equivalentes foram calculados utilizando as equações de Hammer e Svensson (1967), Siewert (1988), Scheineder (1960), e Schoefer (1980), utilizando a composição química obtida do aço, de acordo com as seguintes relações:

De acordo Hammar e Svensson:

$$C_{req} = Cr + 1,5Si + 1,37Mo + 2Nb + 3Ti$$

$$N_{req} = Ni + 0,31Mn + 1,0Cu + 14,2N + 22C$$

De acordo Siewert:

$$C_{req} = Cr + Mo + 0,7Nb$$

$$N_{req} = Ni + 35C + 20N$$

De acordo Scheneider:

$$C_{req} = Cr + 2Si + 1,5Mo + 5V + 5,5Al + 1,75Nb + 1,5Ti + 0,75W$$

$$N_{req} = Ni + Co + 0,5Mn + 0,3Cu + 25N + 30C$$

De acordo Schoefer:

$$C_{req} = Cr + 1,5Si + 1,4Mo + Nb - 4,99$$

$$Ni_{eq} = Ni + 30C + 0,5Mn + 26N + 2,77$$

Com base nas relações acima, os resultados calculados para C_{req} e Ni_{eq} são mostrados na tabela 6:

Tabela 6 – Resultados calculados de C_{req} e Ni_{eq}

Parâmetro	Hammer e Svensson	Siewert	Schneider	Schoefer
C_{req}	15,15	13,41	16,04	10,18
Ni_{eq}	5,05	5,08	5,36	8,10

Fonte: Do autor (2023).

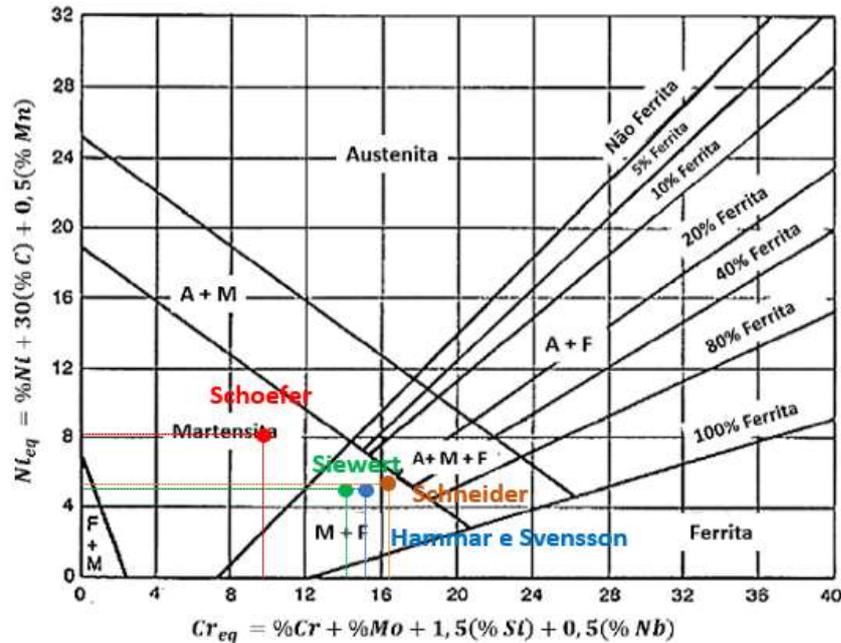
Conforme o diagrama de Schaeffler apresentado na Figura 19, pode se observar, através das relações de C_{req} e Ni_{eq} , calculados pelas equações de Hammar, Schoefer, Siewert e Schneider que o aço inoxidável martensítico CA6NM encontra-se, predominantemente dentro do campo bifásico (martensita + ferrita), delimitado pela fase ferrita e pelas fases A+M+F (austenita, martensita e ferrita).

Esta relação sugere que o aço foi projetado para apresentar uma microestrutura bifásica em função de sua composição. De uma maneira geral, o diagrama de Schaeffler para os aços inoxidáveis martensíticos fundidos são precisos e preveem percentualmente a quantidade das principais fases (austenita, ferrita e martensita) que constituirão os aços após a solidificação na temperatura ambiente.

Como pode-se observar, apesar dos cálculos teóricos da relação C_{req} e Ni_{eq} , diferirem entre os autores, foi possível inferir que os aços inoxidáveis martensíticos, de baixo teor de carbono, exibem uma estrutura martensítica próxima de 100%.

Porém, além de martensita e ferrita, pesquisadores como Folkard (1988) e Gonçalves (2014) observaram também a presença de traços de austenita. Esta austenita residual tem sua formação devido à baixa velocidade de resfriamento do material fundido, permitindo a segregação de elementos estabilizadores da austenita, como carbono e níquel, que diminuem localmente a temperatura de início de transformação da martensita (M_s), para valores ligeiramente abaixo da temperatura ambiente.

Figura 19 - Diagrama de Schaeffler indicando o posicionamento do aço inoxidável martensítico (CA6NM) pesquisado na região que delimita as fases em função do Cr_{eq} e Ni_{eq}



Fonte: Adaptado de Schaeffler (1949).

A austenita retida nos aços CA6NM proveniente da solidificação e da têmpera, é pouco estudada, provavelmente, pela pequena utilização deste aço em ambos os estados (fundido e temperado) e devido a sua quantidade ser muito pequena ou até mesmo ausente no aço.

Já em relação à quantidade de ferrita delta no aço fundido, esta se apresenta em níveis baixos. Com o decréscimo da velocidade de resfriamento há um maior tempo para a ferrita se decompor transformando-se em austenita e, por conseguinte, em martensita, mantendo-se na ordem de 3% (HENKE, 1998).

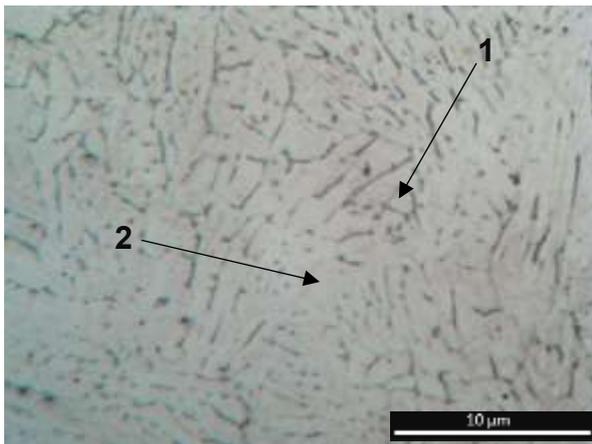
Assim, depois que a solidificação é finalizada, a microestrutura é constituída principalmente de martensita com pequenos teores de ferrita delta e podendo ter a presença de austenita residual (ou retida). Além destas fases, a literatura tem mostrado, a presença de outras fases como carbeto que podem precipitar tanto durante a solidificação quanto a partir de tratamentos termomecânicos, ao qual o material possa ter sido submetido (CRAWFORD, 1982).

5.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA

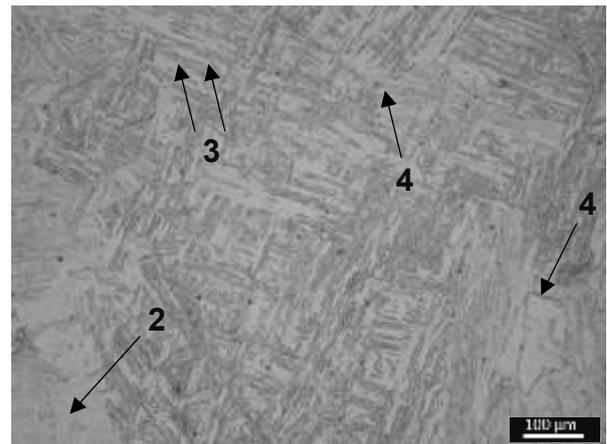
5.2.1 Microscopia Ótica - Bruta de Fusão

A Figura 20 mostra as micrografias obtida por MO do aço CA6NM, na condição de bruta fusão. Pela Figura 20a, na região 1, é possível verificar que há regiões em que ocorreu a cristalização completa do grão e em outras regiões ocorreu a cristalização parcial, indicada na Figura 20a-b, na região 2.

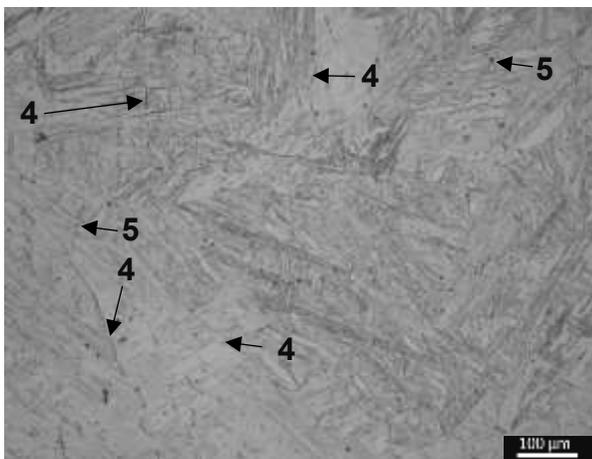
Figura 20 - Microestrutura obtida por MO do aço CA6NM na condição de bruta fusão. (a-c) vista geral; (d) em detalhe. Região1: Cristalização completa do grão; Região 2: Cristalização parcial do grão; Região 3: Martensita; Região 4: Ferrita δ ; Região 5: Precipitado de carbeto



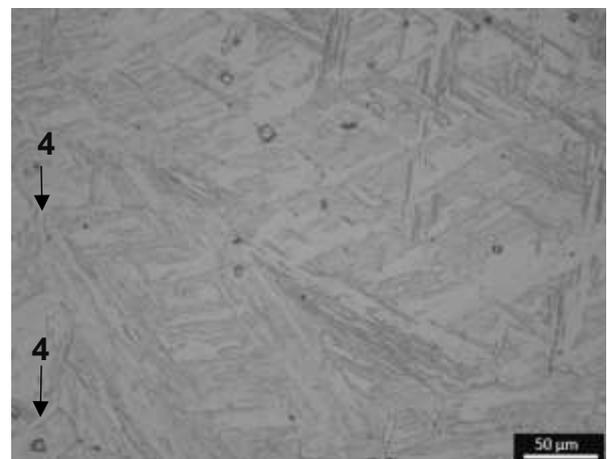
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Do autor (2023).

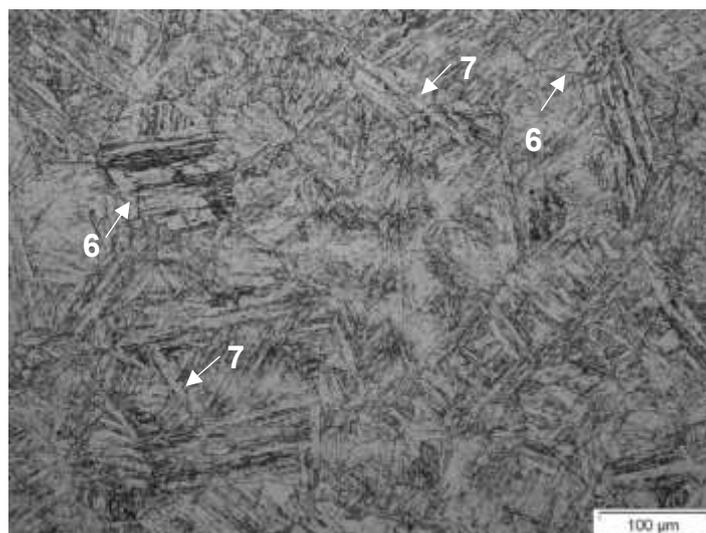
Observou-se que a microestrutura é constituída por uma matriz martensítica (Figura 20b, indicado na região 3), em forma de ripas, que se encontram paralelas, contendo a mesma orientação cristalográfica, formando blocos. Além dessa fase, observou-se a ferrita- δ (Figura 20b-c-d, na região 4) em pequena proporção e em menores proporções.

Para complementar a análise dessa microestrutura, a Figura 21 mostra uma micrografia típica da liga CA6NM bruta de fusão (Cañizares, 2017), na qual foi identificado uma matriz martensítica, com precipitado de carbeto de cromo nos contornos de grão (região 6) e a presença de ferrita- δ (região 7).

Segundo Crawford (1982), o teor de ferrita previsto em inoxidáveis fundido é até na ordem de 5%, sem detrimento de suas propriedades. A redução da porcentagem de ferrita está relacionada com a redução da velocidade de resfriamento, pois para tempos mais longos, há maior tendência para que a transformação peritética se complete, esse fato foi observado por Pereira (1980).

A presença de ferrita nos aços inoxidáveis, de uma maneira geral, está associada a menores valores de tenacidade. Apesar da ferrita ser dúctil e tenaz, ela quase não dissolve carbono em sua matriz e durante um resfriamento mais lento pode promover precipitados em seu contorno, sendo esta a principal razão que leva a diminuição da tenacidade do material.

Figura 21 - Liga CA6NM de bruta fusão



Fonte: ESPITIA (2013)

Tani (1988) em seu trabalho não observou a presença de carbetos e impurezas,

associando a baixa tenacidade e ductilidade à presença de ferrita, devido à baixa energia de coesão da matriz com esta fase.

Diminuindo a quantidade de ferrita estas propriedades tendem a melhorar, por outro lado, o efeito da ferrita pode ser benéfico como, por exemplo, na prevenção do crescimento de grão em altas temperaturas, numa porcentagem de 1-5% (Pereira, 2000) e na redução da tendência de trinca a quente na soldagem, quando esta se apresenta numa porcentagem de 5-10% (Petty, 1970).

5.2.2 Microscopia Ótica - Revenimento Simples e Duplo

A Figura 22 mostra as micrografias obtidas por MO da liga CA6NM após o revenimento simples e duplo. Observou-se que a microestrutura resultante foi uma matriz martensítica revenida, com morfologia de ripas e de distribuição homogênea, e a presença de ferrita δ , indicadas nas regiões 7, além de possíveis carbeto na região 8.

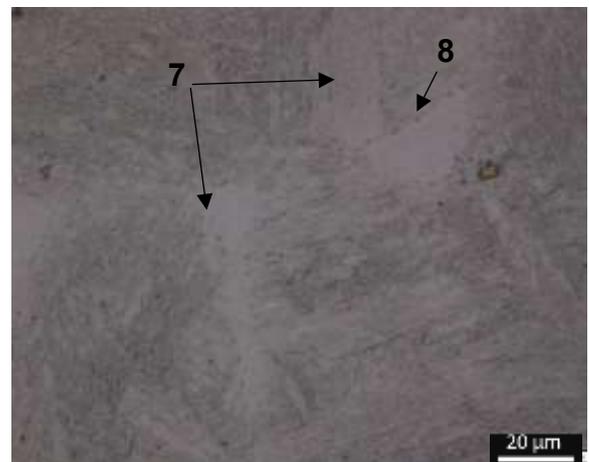
Tanto no revenimento simples como no revenimento duplo, não foi observada a presença da fase austenita retida, uma vez que sua presença é de difícil percepção, pelo fato de ser finamente dispersa sob a matriz martensítica, normalmente a sua identificação é realizada somente através da microscopia eletrônica de transmissão. Rodrigues *et al.* (2005), também não observou a presença de austenita retida.

Figura 22 - Microestrutura obtida por MO do aço CA6NM na condição de revenido.

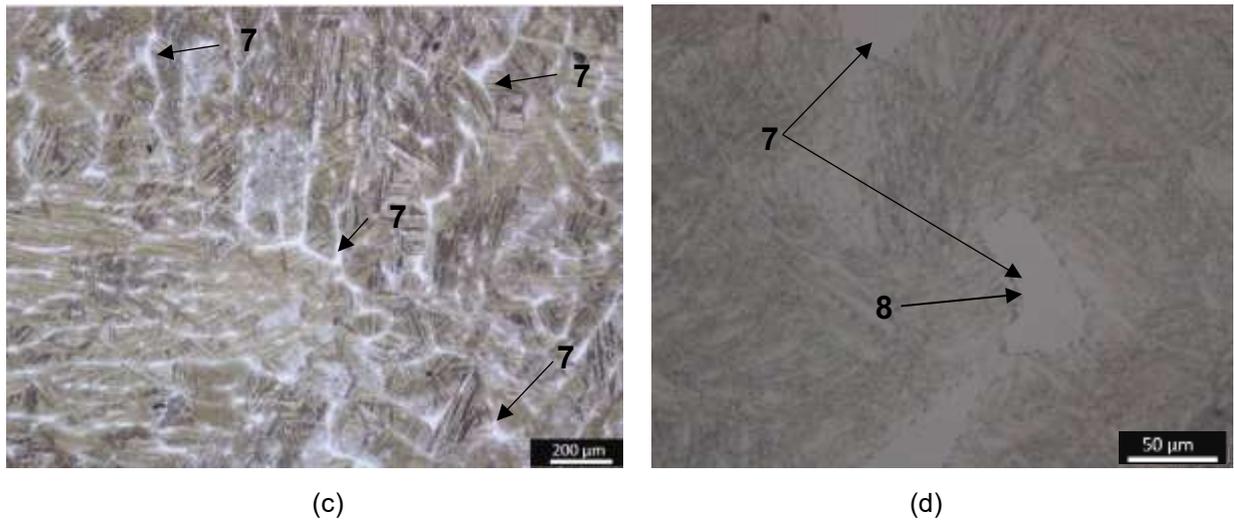
(a-b) revenimento simples; (c-d) revenimento duplo



(a)



(b)



Fonte: Do autor (2023).

Observa-se que os tratamentos térmicos de revenido, tanto simples como duplo, promoveram uma microestrutura mais definida e homogênea, comparada à condição de bruta fusão, devido ao alívio de tensões provocada pelo tratamento térmico. Também se observou um aspecto de refino microestrutural, na condição de duplo revenido, onde as placas de martensita são mais delgadas que na condição de revenido simples. Isso é decorrente de um rearranjo devido ao alívio das tensões residuais no aço, o que leva à microestrutura mais refinada. Ainda foram observados maior quantidade de possíveis carbeto, precipitados nos contornos de grão da ferrita delta, na condição de revenimento duplo.

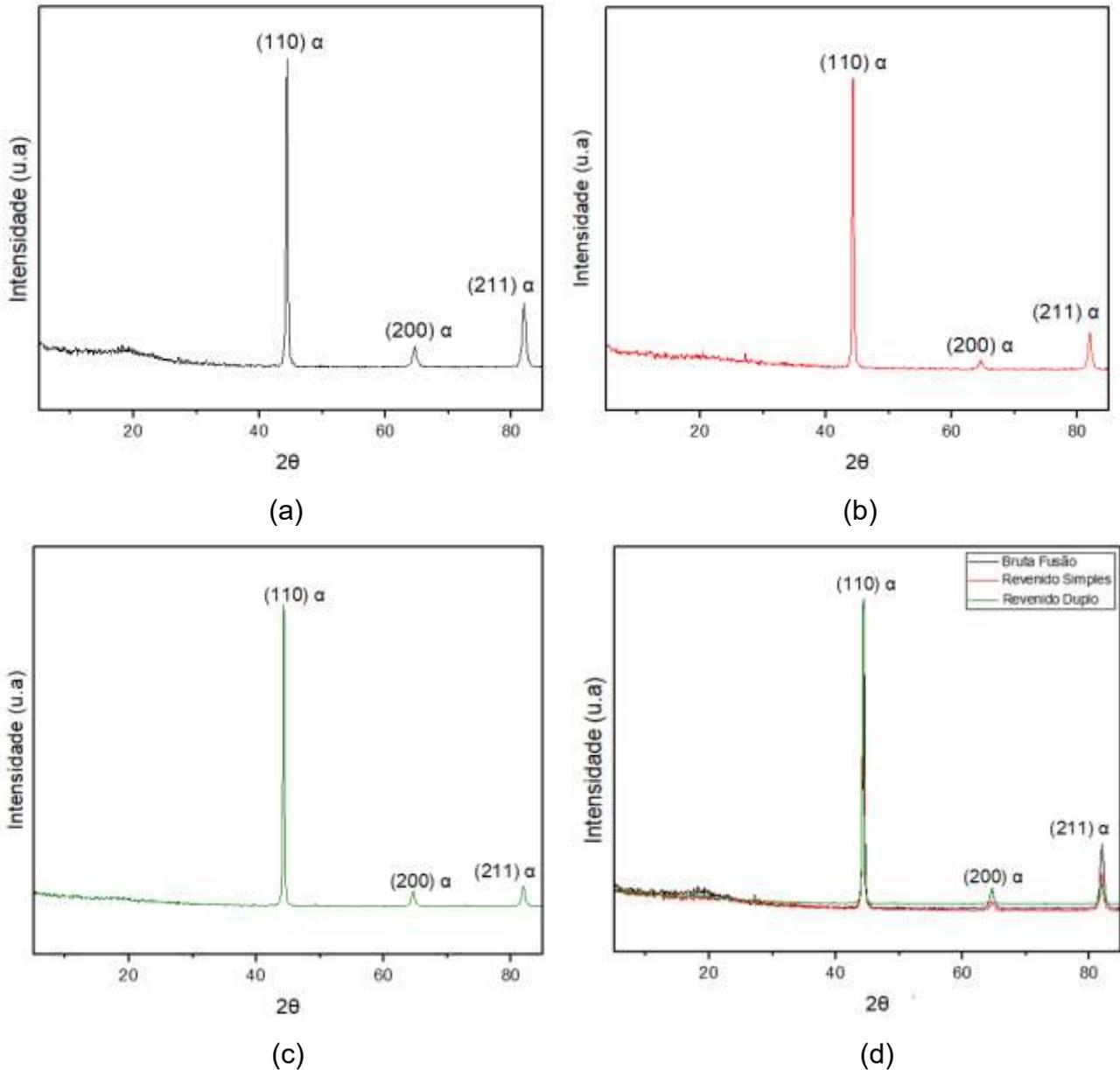
5.2.3 Difração de Raios X

A Figura 23 apresenta os espectros de difração de raios X das amostras nas condições bruta de fusão, revenimento simples e duplo. Pode-se observar que não houve variação significativa nos resultados obtidos para as condições estudadas.

Pode-se observar, que os três picos principais (110), (200) e (211), se referem à ferrita, conforme observado por Strobel (2005), Cardoso (2017) e Silva (2007), típicos de um reticulado cristalino cúbico de corpo centrado (CCC). Convém lembrar que a martensita é uma fase metaestável, ou seja, obtida fora das condições de equilíbrio, apresentando a estrutura TCC, que é uma forma distorcida da ferrita (CCC). Assim, a presença dos picos característicos da fase ferrita, pode levar ao entendimento de que a matriz obtida é uma matriz 100% martensítica. Também não

foram observados picos que evidenciassem a presença de austenita retida ou carbeto no aço para as três condições estudadas.

Figura 23 - Espectro de difração de raios-X do aço CA6NM. (a) na condição de bruta fusão; (b) revenido simples; (c) revenido duplo; (d) comparativo das condições



Fonte: Do autor (2023)

Observou-se nas condições de revenimento simples e revenimento duplo, que houve uma redução da intensidade nos picos, principalmente nos valores de 2θ de 64,6 e 81,9 graus. Essa redução na intensidade dos picos, pode ser explicada pela redução das tensões residuais que ocorreram durante o revenimento, bem como na

transformação da ferrita em martensita.

Também não foram observadas variações significativas na fase ferrita com os resultados de microscopia ótica após os tratamentos térmicos de revenido, indicando que a fase ferrita se manteve estável e não passou por transformações estruturais significativas, corroborando o que foi observado pela análise de microscopia ótica.

Um método empírico de estimar a microestrutura do metal base é através do Fator de Ferrita Kaltenhauser (FF), de acordo com a Equação (5), segundo Johanson *et al.* (1999), se $FF < 8$, a microestrutura é 100% martensita.

$$FF = Cr + 6Si + 4Mo + 8Ti + 2Al + 4Nb - 40(C+N) - 4Ni - 2Mn \quad (5)$$

Para o aço CA6NM, de acordo com os valores obtidos de composição química apresentados na Tabela 5, o valor calculado de $FF = 2,48$, portanto, correspondente a uma estrutura teoricamente 100% martensítica. A desvantagem desta equação é que não avalia a presença de austenita retida.

Apesar de não termos observado a presença de austenita retida tanto por MO como por DRX, diversos estudos, têm sido realizados com o intuito de compreender as razões pelas quais ocorre a retenção de austenita após o revenido, sabe-se que a fração volumétrica de austenita retida depende de diversos fatores como: composição química do aço, temperatura de revenimento, tempo de encharque e da velocidade de resfriamento (Straube, 1988; Folkhard, 1988).

5.2.4 Caracterização Mecânica

5.2.4.1 Dureza

As medidas de dureza foram determinadas em Rockwell C (HRC) e os valores apresentados na Tabela 7 são uma média de dez medidas na superfície das amostras nas condições bruta de fusão, revenimento simples e revenimento duplo.

Tabela 7 - Resultados da Dureza (HRC).

Dureza (HRC)	Bruta fusão	Revenimento simples	Revenimento duplo
	41±0,2	28±0,2	26±0,3
Norma ASTM A743M	30		

Fonte: Do autor (2023)

Observou-se redução significativa dos valores de dureza no revenido simples e duplo, comparado a condição de bruta fusão, devido ao alívio de tensão proporcionado no revenido. No entanto o duplo revenido promoveu maior redução no valor de dureza.

Dessa forma, após o revenimento tanto simples como duplo, atenderam os requisitos exigidos pela norma de fabricação do aço, ASTM A743/A743M-03, na qual o valor de dureza recomendado é 30 HRC (máx.).

5.2.4.2 Microdureza

As medidas de microdureza foram determinadas em Vickers, na superfície das amostras nas condições bruta de fusão, revenimento simples e revenimento duplo. A Tabela 8 mostra os valores médio de microdureza Vickers (HV), das fases ferrita e da matriz martensítica nas condições estudadas do aço inoxidável CA6NM.

Tabela 8 - Valores médio de microdureza (HV).

Condição	Fase	Microdureza (HV)
Bruta de Fusão	Martensita	406 ± 6
	Ferrita (δ)	
Revenimento Simples	Martensita	316 ± 7
	Ferrita (δ)	312 ± 8
Revenimento Duplo	Martensita	320 ± 6
	Ferrita (δ)	312 ± 7

Fonte: Do autor (2023)

Para a condição de revenimento simples, os valores de microdureza foram 316±7 HV para a matriz martensítica e de 312±8 HV para a fase ferrita, enquanto no revenimento duplo, os valores encontrados foram de 320±6 HV para a martensita e de 312±7 HV para a ferrita, não apresentando diferenças significativas entre os revenimentos, o que indica que o segundo revenimento não teve efeito na redução da microdureza nas fases, corroborando com os resultados obtidos para dureza.

Em relação à amostra bruta de fusão, o valor da microdureza da martensita foi maior, isso já era esperado, pois o tratamento térmico de revenimento é aplicado com o intuito de reduzir as tensões provocadas pela têmpera, diminuindo, portanto, a dureza do material.

Os valores de microdureza da ferrita não apresentaram variação significativa no revenimento. Entretanto, ao se comparar esses valores com os da martensita, observa-se que são próximos, o que não era esperado. Isso pode estar relacionado com o tamanho das indentações na fase ferrítica, por apresentar uma área pequena dificultando as medições, pois sabe-se que a microdureza é uma análise pontual que em comparação com a dureza apresenta uma área de impressão cerca de cem vezes menor, o que pode ter influenciado os resultados.

A martensita é uma fase metaestável, resultado da transformação da austenita, e a energia envolvida na transformação martensítica é a de deformação, proveniente de deslocamentos cisalhantes, que pode ser decorrente de um resfriamento a partir do campo austenítico ultrapassando a linha M_s , ou então, devido a deformação e/ou pressão mecânica externa. O resultado é então uma solução sólida supersaturada de carbono, de estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) que é uma forma distorcida da ferrita.

No entanto em aços com teores de carbono menores que 0,2%C em peso, que é o caso do aço estudado, não obedecem a relação de quanto maior o teor de carbono, maior é a tetragonalidade da martensita, assim, esses aços têm estrutura cristalina CCC.

5.3 ANÁLISE TÉRMICA

A Figura 24a mostra a curva obtida por calorimetria exploratória diferencial (DSC), para o aço CA6NM. Observou-se um pico endotérmico na temperatura de 160°C referente a perda de água molecular do sistema (forno e aço). Um pico exotérmico caracterizado pela mudança de direção da linha de base na temperatura de 530°C, que pode estar associada ao início de formação da austenita (Ac_1), e um pico exotérmico na temperatura 717°C, que pode estar associado ao final da formação da austenita (Ac_3). E um pico exotérmico na temperatura de 911°C, que pode ser atribuído à dissolução de precipitados (carbeto do tipo $M_{23}C_6$).

Os resultados obtidos, estão de acordo com Crawford (1982), que estudou um aço do sistema 13Cr4Ni1Mo, e obteve o início de formação da austenita (Ac_1) a 550°C e o final (Ac_3) a 820°C, e constatou ainda que o aumento de austenita retida estável ocorre até cerca de 620°C, acima desta temperatura há formação de uma austenita instável que se transforma em martensita após resfriamento.

As condições do ciclo térmico podem promover precipitações em função da temperatura, como segue (IRVINE, 1960; RODRIGUES, 2005):

- A 300°C: formação de carbeto M_3C , que resulta numa queda de dureza;
- Na faixa entre 300 - 400°C: presença de austenita retida (γ_{ppt});
- Na faixa entre 450 - 500°C: precipitação fina de M_7C_3 e início da formação de M_2C , que ocasionam um aumento da dureza;
- Acima de 500°C: pode ocorrer uma diminuição da quantidade de austenita retida e uma crescente formação de $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$), entre as ripas da martensita revenida.

Assim, uma possível sequência de precipitação pode ser:

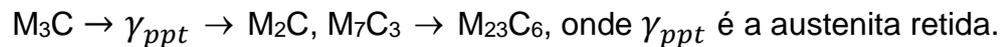
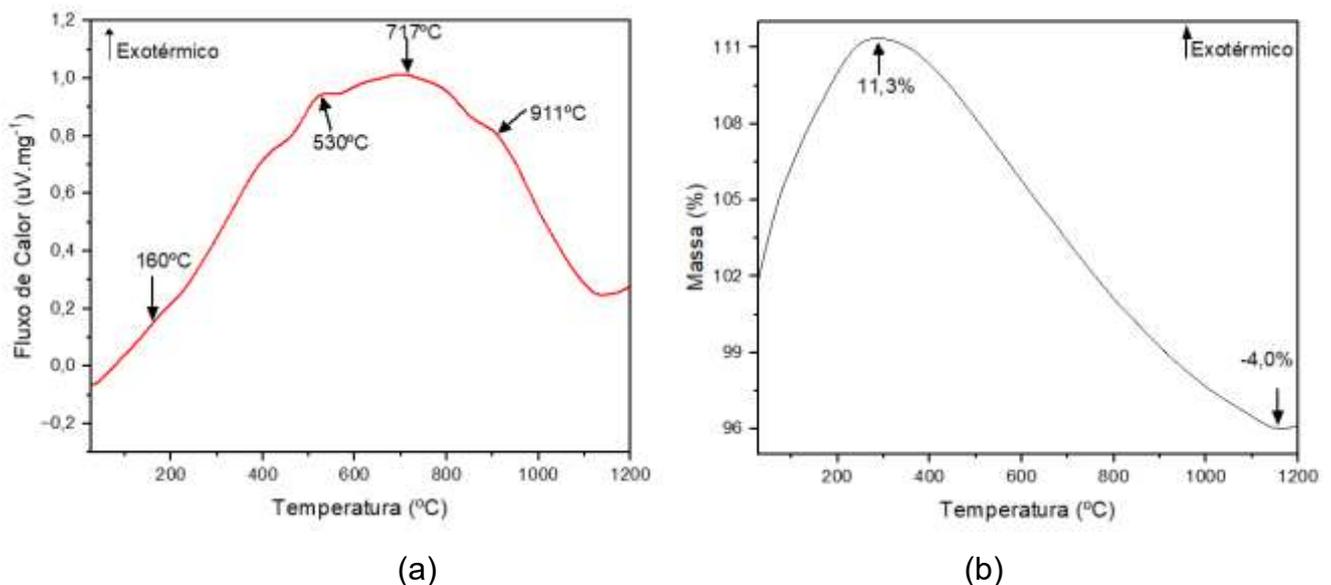


Figura 24 - Resultados de análise térmica para o aço CA6NM. (a) Curva de DSC. (b) Curva de TG



Fonte: Do autor (2023).

A Figura 24b mostra a curva de termogravimetria (TG) para o aço CA6NM, onde observou-se que ocorreu um ganho de massa de 11,3%, com o aumento da temperatura, referente a precipitação de carbeto.

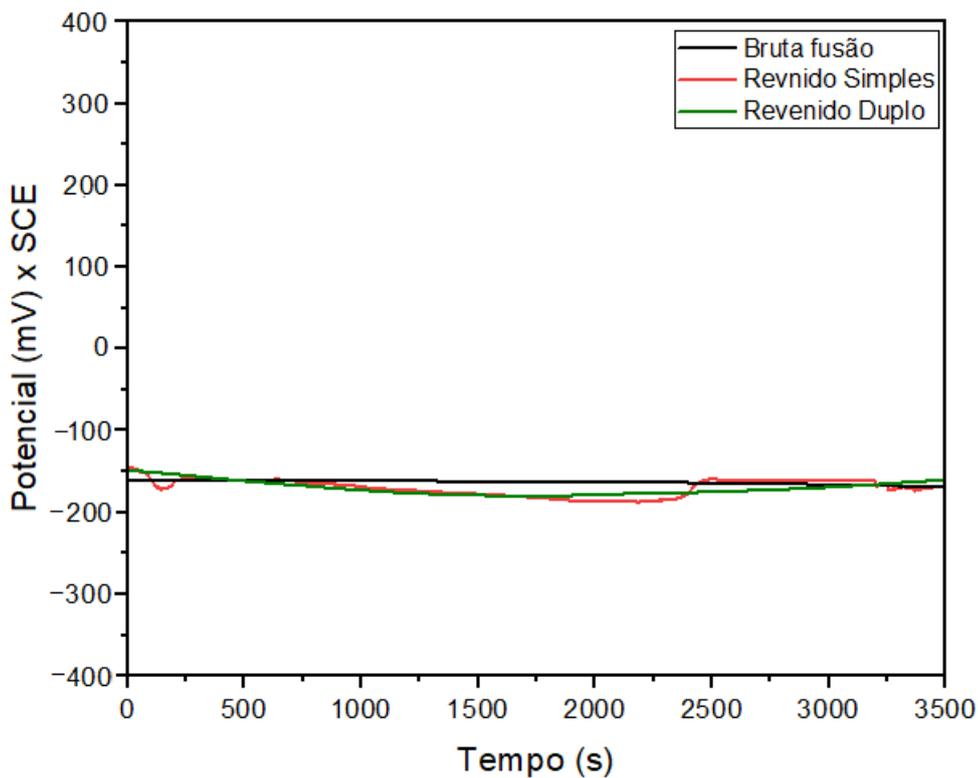
No entanto, ao atingir a temperatura de aproximadamente 290°C, inicia uma perda de 15,3% em relação ao ganho máximo, correspondendo a uma perda de massa final de 4%, que pode estar associada à dissolução de carbeto.

5.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

5.4.1 Polarização Potenciodinâmica Cíclica

Os potenciais em circuito aberto (OCP) dos aços nas condições bruta de fusão, revenimento simples e revenimento duplo, em solução de cloreto de sódio 3,5%, na temperatura ambiente, estão mostrados na Figura 25 e na Tabela 9.

Figura 25 - Evolução do potencial em circuito aberto (OCP) do aço inoxidável martensítico CA6NM nas condições de bruta fusão revenido simples e revenido duplo, em solução de 3,5% de NaCl



Fonte: Do autor (2023).

Observa-se que não houve variação significativa para as condições estudadas, e os valores do potencial em função do tempo, praticamente permaneceram constantes. Essa característica denota a formação de uma camada passiva aderente e estável sobre a superfície do material (YOO *et al.*, 2010; DAINIZI *et al.*, 2021; REZENDE *et al.*, 2018).

Tabela 9 – Valores do potencial de circuito aberto obtidos do aço inoxidável martensítico CA6NM nas condições de bruta fusão, revenido simples e revenido duplo, em solução de 3,5% de NaCl

Condição	E_{corr} (mV)
Bruta de Fusão	-167 ± 19
Revenimento Simples	-161 ± 26
Revenimento Duplo	-172 ± 32

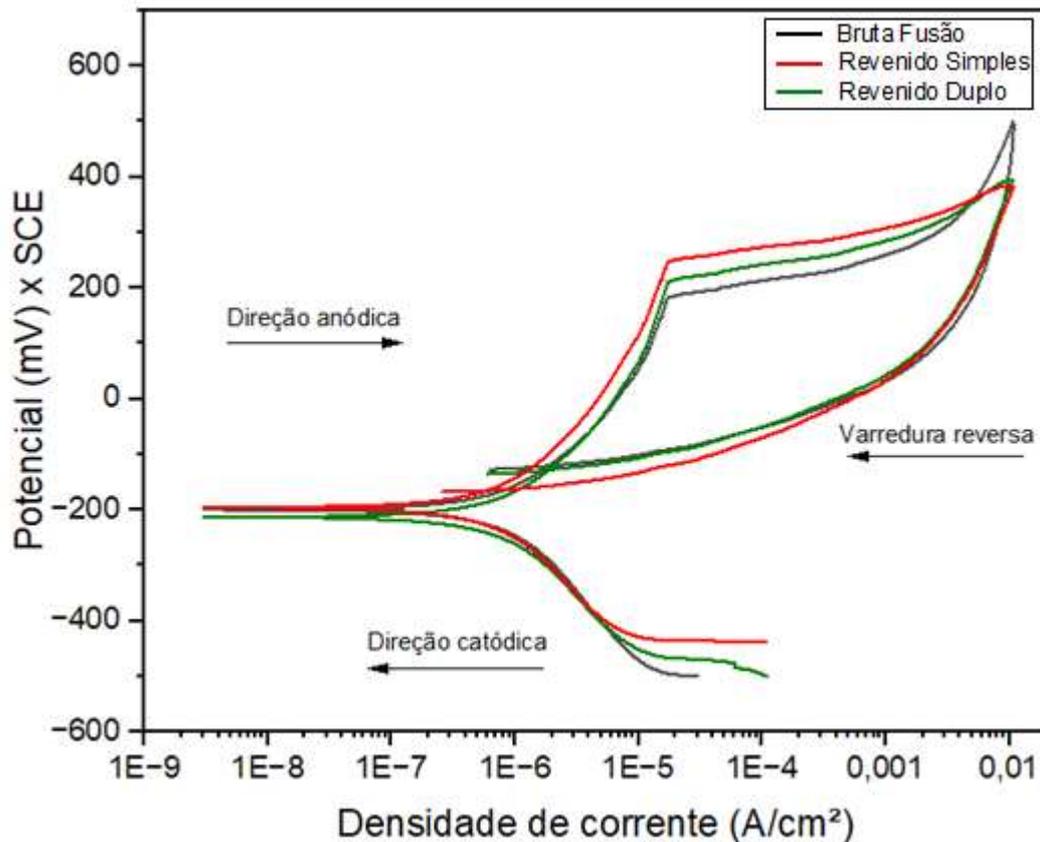
Fonte: Do autor (2023).

Após o ensaio de OCP, deu-se início à varredura constante do potencial, varredura catódica e anódica e finalizando com a varredura reversa até o potencial de proteção. As curvas de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC) do aço inoxidável CA6NM, nas condições de bruta fusão, revenido simples e duplo, em solução de 3,5% de NaCl à temperatura ambiente, estão apresentadas pela Figura 26.

A partir das curvas de polarização e pelo método de extrapolação de Tafel, determinou-se os principais parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), potencial de proteção (E_{prot}) e densidade de corrente passiva (I_{pass}), apresentados na Tabela 10.

Observa-se que para as três condições, os valores de E_{corr} obtidos pela curva de OCP apresentaram valores mais nobres em relação aos valores obtidos pela curva de PPC, o que está relacionado com o fato de a varredura de potencial ter se iniciado em valores abaixo do potencial de corrosão, o que pode levar à remoção parcial da camada passiva.

Figura 26 - Curvas de PPC do aço inoxidável martensítico CA6NM nas condições de bruta fusão, revenido simples e revenido duplo, em solução de 3,5% de NaCl



Fonte: Do autor (2023).

O início do trecho anódico demonstra a ocorrência de corrosão do aço, ou seja, quanto menor for o potencial de início do trecho anódico, menor será a resistência ao início da corrosão.

Tabela 10 – Parâmetros eletroquímicos obtidos através da curva de PPC do aço inoxidável martensítico CA6NM nas condições de bruta fusão, revenido simples e revenido duplo, em solução de 3,5% de NaCl

Condição	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{pite} (mV)	E_{prot} (mV)	I_{pass} (A/cm ²)
Bruta Fusão	-200±22	$1,5 \times 10^{-7} \pm 5 \times 10^{-8}$	185 ± 10	-152 ± 6	$1,4 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-6}$
Revenido Simples	-224±15	$1,3 \times 10^{-7} \pm 7 \times 10^{-8}$	234 ± 28	-120 ± 16	$1,5 \times 10^{-5} \pm 8 \times 10^{-6}$
Revenido Duplo	-213±27	$1,4 \times 10^{-7} \pm 6 \times 10^{-8}$	212 ± 11	-128 ± 11	$1,2 \times 10^{-5} \pm 7 \times 10^{-6}$

Fonte: Do autor (2023)

Se o valor do potencial de proteção (E_{prot}) for mais positivo que o potencial de pite (E_{pite}), não haverá tendência à formação de pites (ASTM G46-94, 2013).

Todas as condições estudadas apresentaram maior valor de E_{pite} do que E_{prot} de acordo com a Tabela 10. Isso significa que tanto os tratamentos de revenimento simples quanto de revenido duplo são suscetíveis a corrosão localizada (PUSPASARI, 2021). No entanto, todas as amostras apresentaram valor de potencial de corrosão (E_{corr}) que não ficou entre E_{pite} e E_{prot} . Este fenômeno indica que a repassivação ocorre e a corrosão por pites termina no potencial de proteção (Mabruri, 2019).

Nota-se em todas as condições estudadas que os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) são relativamente próximos, o que demonstra que o tratamento térmico não promoveu alterações que justificassem uma melhora nos valores de resistência à corrosão, corroborando com o fato de não ter sido identificado carbeto, austenita retida e outras fases nas caracterizações microestruturais (MO e DRX).

Em relação ao potencial de pite (E_{pite}), pode-se observar que o aço nas condições de revenimento simples e duplo, também não apresentaram diferenças significativas. Ainda de acordo com o observado pelas imagens de microscopia ótica e análise de DRX, não foram observadas diferenças significativas na microestrutura dessas duas condições, portanto, a proximidade dos valores de potencial de pite pode ser justificada por essa semelhança microestrutural.

Lu *et al.* (2015), avaliando o comportamento de um aço martensítico com 13% de cromo em meio de 3,5% de NaCl, encontrou valores de E_{corr} ($-234,52 \pm 11,21$) e E_{pite} ($154,23 \pm 20,08$) para os aços nas condições revenidas, que são similares aos encontrados nesse trabalho.

Gonçalves (2014) encontrou valores de E_{corr} de aproximadamente -270 mV, estudando o mesmo aço na condição de duplo revenimento e em meio de 1M de NaCl, aproximando-se dos resultados obtidos nesse trabalho. Ibrahim (2009) realizou um estudo comparativo entre dois aços austeníticos em meio de 3,5% de NaCl e encontrou valores de potencial de corrosão de -453 mV para o aço AISI 316 e -411 mV para o aço AISI 304L. Dessa forma, mostra-se que o aço estudado nesse trabalho apresenta uma vantagem em relação aos aços inoxidáveis austeníticos, uma vez que apresentou valores mais nobres de E_{corr} , além de ter um custo menor que os aços inoxidáveis austeníticos.

Quanto aos valores de I_{pass} , parâmetro que indica a velocidade de início do

processo de passivação, correspondente ao valor a partir do qual a curva de polarização apresenta uma região com densidade de corrente aproximadamente constante à medida que o potencial aumenta, observa-se que a condição de revenimento duplo apresentou um menor valor em relação às demais condições, indicando que a camada passiva forma mais rapidamente na condição de revenimento duplo.

Fatiah e Vafaiean (2015) mostraram que o refinamento de grãos em um aço inoxidável leva a uma redução nas correntes de passivação, já que o refino do grão diminui a energia livre de difusão do cromo, levando à formação de mais óxidos, fazendo com que a camada passiva se forme mais rapidamente. Conforme observado nas imagens de MO desse trabalho, a condição de revenimento duplo foi a que apresentou um maior refino de grãos.

Já em relação aos valores de (E_{prot}), observa-se que uma tendência à valores mais nobres em relação ao tratamento térmico, sendo que não houve diferenças significativas em relação ao tratamento térmico simples e duplo. Isso corrobora com o fato de que o tratamento térmico foi benéfico para o aumento na resistência à corrosão em relação ao aço na condição de bruta fusão.

Mariano (2006), estudando um aço 12Cr1,8Ni0,1C na condição revenida em meio de 20000 ppm de Cl^- encontrou valores de E_{prot} de -180mV, que se aproximam do aço estudado.

Após os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica, realizou-se microscopia ótica eletrônica para identificar formação dos pites, conforme mostra a Figura 26.

Os pites podem ser classificados em diversas geometrias: estreitos, profundos, largos e até superficiais, isolados ou juntos (RIBEIRO, 2004). Os pites denominados hemisféricos possuem grande profundidade e apresentam forma regular circular. Os pites irregulares são profundos e não apresentam forma definida. Já os pites cristalográficos possuem pouca profundidade (RAMANATHAN, 1998).

Pela observação das micrografias, nota-se na condição bruta de fusão que há a predominância de pites irregulares, por não apresentarem uma forma definida. As condições revenidas apresentam a predominância de pites hemisféricos (revenimento duplo) e pites hemisféricos e irregulares (revenimento simples).

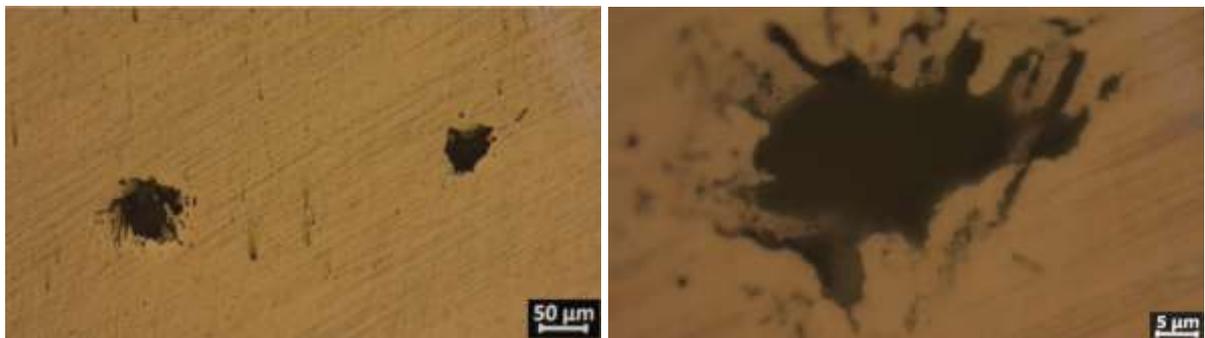
Apesar dessa diferença na morfologia, não se observou diferenças na intensidade de ocorrência dos pites, o que vai ao encontro dos resultados obtidos por

DRX, onde não se observou a presença de outras fases, como os carbeto que poderiam levar a um empobrecimento pontual de cromo na matriz martensítica e, conseqüentemente, levar a uma maior ocorrência de corrosão localizada.

A presença de ferrita delta leva a uma diminuição do potencial de corrosão por pites, pois o cromo contido na matriz migra para o contorno da ferrita delta, empobrecendo a matriz e prejudicando a formação da camada passiva (GESNOUIN,2004; YIN, 2011).

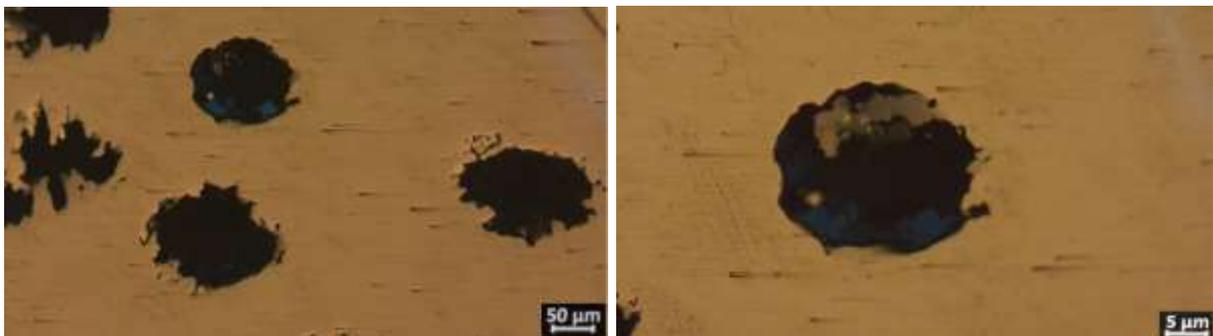
Figura 26 – Imagens obtida por MO do aço inoxidável martensítico CA6NM nas após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl, nas condições:

(a-b) bruta fusão; (c-d) revenido simples; (e-f); revenido duplo



(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Fonte: Do autor (2023).

6 CONCLUSÃO

O aço inoxidável do tipo CA6NM após o tratamento térmico de têmpera e de revenimento simples e duplo apresentou uma microestrutura mais refinada em relação ao aço na condição bruta de fusão, com uma matriz martensítica disposta em formas de ripas e com a presença de pequenas ilhas de ferrita delta, finamente dispostas na matriz.

Nos tratamentos térmicos de revenimento, não se observou a presença de austenita retida, ou outras fases além da ferrita, enquanto a condição de revenido duplo, apresentou maior quantidade de possíveis precipitados de carbeto nas regiões do contorno de grão.

A dureza do aço na condição bruta de fusão foi de 41 HRC, e para as condições de revenimento simples e duplo foram 28HRC e 26HRC, respectivamente, atendendo à norma de fabricação do aço (máxima de 30HRC).

Nos ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica cíclica, observou-se que não houve variação significativa nos resultados e a condição de revenimento simples apresentou um potencial de pite superior às demais condições. Por fim, a morfologia e disposição dos pites não se mostrou distinta nas condições de revenimento simples e duplo, enquanto na condição bruta de fusão, houve a predominância de pites irregulares.

O tratamento térmico de revenimento duplo não apresentou vantagens em relação ao simples, em termos de dureza, microestrutura e resistência à corrosão, podendo-se haver uma vantagem econômica na utilização do aço na condição de revenimento simples, sem haver prejuízos em suas propriedades nas condições do estudo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Realizar a técnica de espectroscopia de Mossbauer para identificar e quantificar as fases presentes no material de estudo, bem como a real ausência ou possível presença de austenita retida;
- b) Realizar análise por espectrometria de fotoelétrons por raios X (XPS), para avaliar o filme passivo.
- c) Testar outras temperaturas de revenimento e avaliar as suas implicações nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão;
- d) Realizar ensaios mecânicos de tração e fadiga;
- e) Realizar análise de Microscopia eletrônica de varredura com EDS, para avaliar os elementos químicos presentes nas fases.

REFERÊNCIAS

- ALLENSTEIN, A. N. **Estudo da resistência à cavitação do aço inoxidável martensítico CA6-NM nitretado por plasma**. 2007. 113f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- ALMEIDA, L. F. C. B. **Evaluation of mechanical vibration application on microstructure and mechanical properties of martensitic stainless steel CA6NM welded by FCAW process**. 2015. 131 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena –SP, 2015
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Thomson Learning, 2008.
- ARALDI, V. E.; BAGETTI, J. H. Análise da influência dos tipos de processos de soldagem nas propriedades mecânicas das juntas soldadas em aço inoxidável astm a743 ca-6nm. **Anuário Pesquisa e Extensão Unoesc Joaçaba, [S. l.]**, v. 1, p. e10598, 2016.
- ASTM International. ASTM A240/A240M-19, Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2019.
- ASTM - Standard specification for steel casting suitable for pressure service, Designation A487/A487M-98”. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1998.
- ASTM G46-94, Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- ASTM E3-01 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E3-01: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. 2001.
- ASTM E92 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E92: Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials. 2017.
- ASTM A 743/A 743M – 05a. Standard Specification for Castings, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application, 2005.
- ASTM G5 - Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. Developed by Subcommittee G01.11, book of standards volume 03.02.
- ASTM G3 - Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. Developed by Subcommittee G01.11, book of standards volume 03.02.
- ASTM G61, “Standar Reference Test Method for Conducting Cyclic Polarization

Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys”, ASTM – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 2003, pp.1-5.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. In: American Society For Metals. Metals Handbook: Metallography And Microstructures. 5a Ed. Metals Park, Ohio. v.9., 1992

BALAGNA, C.; SPRIANO, S.; FAGA, M.G. Characterization of Co–Cr–Mo alloys after a thermal treatment for high wear resistance. **Materials Science And Engineering: C**, [S.L.], v. 32, n. 7, p. 1868-1877, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2012.05.003>.

BASTOS, A. C, SIMÕES, A. M., CONZÁLEZ, S., GONZÁLEZ-GARCÍA, Y., SOUTO, R. M. Imaging concentration profiles of redox-active species in open-circuit corrosion processes with the scanning electrochemical microscope. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 11, pp. 1212-1215, 2004.

BILMES, P.; LLORENTE, C.; IPIÑA, J. Pérez. Toughness and Microstructure of 13Cr4NiMo High-Strength Steel Welds. **Journal Of Materials Engineering And Performance**, [S.L.], v. 9, n. 6, p. 609-615, 1 dez. 2000. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1361/105994900770345458>.

BILMES, P.D. et al. “Characteristics and effects of Austenite Resulting from Tempering of 13Cr-NiMo Martensitic Steel Weld Metals” *Materials Characterization*, 2001.

BROOKS, E. K.; BROOKS, R. P.; EHRENSBERGER, M. T. Effects of simulated inflammation on the corrosion of 316L stainless steel. **Materials Science And Engineering: C**, v. 71, p. 200-205, 2017.

BOTTON, T., e ALONSO-FALLEIROS, N. **Corrosão por pite do aço inoxidável ferrítico UNS S44400 em função do acabamento superficial**. In Congresso Anual da ABM, Santos, 2008. 63 Congresso Internacional Anual da ABM., 2008.

CAETANO, G. Q. Soldagem similar de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos pelo processo “friction stir welding”. 2016. 170 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering : An Introduction**, 8th edition, John Wiley & Sons, Inc., 8th edition, 2013.

CARBÓ, H.M. 2001. **Aço Inoxidável: Aplicações e Especificação**. Acesita, Núcleo Inox.

CARDOSO, Rodrigo Perito; SANTOS, Leonardo Luis; BRUNATTO, Silvio. Caracterização por DRX em aço ca6-nm revenido e nitretado por plasma a baixa temperatura. **Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação**, [S.L.], p. 523-587, 2017. ABCM. <http://dx.doi.org/10.26678/abcm.cobef2017.cof2017-0092>.

CARROUGE D. **Transformations in Supermartensitic Stainless Steels**. UK: University of Cambridge, 2002.

CARVALHO, Vicente da Rocha; MACHADO, Ivan Guerra. Brasagem de Aços Inoxidáveis Martensíticos Utilizando Pasta à Base de Níquel em Forno a Vácuo. **Soldagem & Inspeção**, [S.L.], v. 25, p. 347-365, 2020. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-9224/si25.08>.

CAÑIZARES, Silva; Cristhian Fabián; Quinchuela Paucar, Juan Carlos. (2017). **Tecnologías para la recuperación por soldadura de álabes de turbinas hidráulicas construidas de acero inoxidable martensítico ASTM A743 CA-6NM (UNS J91540)**. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Riobamba.

CHAN, K.; TJONG, S. Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels. *Materials*, v. 7, n. 7, p. 5268-5304, 22 jul. 2014.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**, 7^oed., São Paulo, ABM, 2012.

CHINIZADEH, Morteza; KIAHOSSEINI, Seyed Rahim. Deformation, microstructure, hardness, and pitting corrosion of 316 stainless steel after laser forming: a comparison between natural and forced cooling. **Journal Of Materials Research**, [S.L.], v. 32, n. 16, p. 3046-3054, 2 maio 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2017.146>.

COELHO, D. R. Resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos em solução aquosa de NaCl 3%. 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4 edição. São Paulo: Blücher, p.672, 2008.

CRAWFORD, J.D. e REDMOND, J. D. **Steel Foundry Facts**. Nº 330, Março 1972, p56-58.

CRAWFORD, J. D. **CA6NM An Update**. In; 29th Annual Steel Founder's Society Of America Technical And Operating Conference. Nov 1974, P 1-13.

CRAWFORD, J.D. et al. "High-Strength Cast Stainless Steels with Enhanced Corrosion Resistance". **Stainless Steel**. ASTM STP 756. V. G. Behal and Melilli. 1982

CUBAKOVIC, I.A. **Caracterização microestrutural, mecânica e eletroquímica de aços inoxidáveis austeníticos utilizados no acondicionamento de rejeitos radioativos de alto nível**. 2000. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

DAINEZI, I.; BORGES, S. H.; SOUSA, L. L.; MARIANO, N. A. Temperature and time effect of thermal aging treatment on microstructure and corrosion resistance of UNS S31803 duplex stainless steel. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 8, 2021.

DELFINO, Gustavo Moreira; PORFÍRIO, Bruno Ribeiro; NOSSA, Tamires de Souza. Corrosão de aços inoxidáveis duplex em ambiente marinho: uma revisão. **Revista Brasileira de Iniciação Científica**, [S.l.], v. 6, n. 3, p. 34-45, jun. 2019. ISSN 2359-232X.

DELLA ROVERE, C. A.; SANTOS, F. S.; SILVA, R.; SOUZA, C. A. C.; KURI, S. E. Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 68, p. 84-90, 2013.

DENG B., WANG Z., JIANG Y., WANG H., GAO J., LI J. Evaluation of localized corrosion in duplex stainless steel aged at 850°C with critical pitting temperature measurement. **Electrochim.** v. 54, p. 2790-2794, 2009

ELLIS. B, **Chemistry and technology resins**. UK: BRYAN ELLIS - Department of Engineering Materials University of Sheffield, 2015.

ESCOBAR, J.D.; OLIVEIRA, J.P.; SALVADOR, C.A.F.; TSCHIPTSCHIN, A.P.; MEI, P.R.; RAMIREZ, A.J. Double-step inter-critical tempering of a supermartensitic stainless steel: evolution of hardness, microstructure and elemental partitioning. **Materials Characterization**, [S.L.], v. 158, p. 109994, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109994>.

ERNST, P. and NEWMAN, R.C. Pit growth studies in stainless steel foils II. Effect of temperature, choride concentration and suphat addition. **Corrosion Science**, v.44, 2002.

ESPITIA, L.A.; VARELA, L.; PINEDO, C.e.; TSCHIPTSCHIN, A.P.. Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel. **Wear**, [S.L.], v. 301, n. 1-2, p. 449-456, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2012.12.029>.

FARIA, Geraldo Lúcio de; GODEFROID, Leonardo Barbosa; MENEZES, Victor Silva. Development of a Methodology for Structural and Mechanical Characterization of Extended Sheets Made from Stainless Steels. **Materials Research**, [S.L.], v. 18, n. 2, p. 76-82, 23 out. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.347614>.

FATIAH-ALHOSSEINI, A.; VAFAIEAN, S. - "Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott-Schottky analysis and EIS measurements". **JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS**, 2015.

FELIPE, M. B. M. C.; MACIEL, M. A. M.; MEDEIROS, S. R. B.; SILVA, D. R.. General Aspects of Corrosion and Plant Inhibitors. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 325-347, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20130053>.

FERNANDES, Mérilin Cristina dos Santos; NAKAMATSU, Sandra; REZENDE, Stephania Capellari de; MAESTRELLI, Sylma Carvalho; SOUSA, Lucíola Lucena de;

MARIANO, Neide Aparecida. Tempering Temperature Influence on 13Cr4Ni0.02C Steel Corrosion Resistance. **Materials Research**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 537-542, 13 nov. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0026>.

FIGUEIREDO, Roberto B.; SICUPIRA, Felipe L.; MALHEIROS, Livia Raquel C.; KAWASAKI, Megumi; SANTOS, Dagoberto B.; LANGDON, Terence G.. Formation of epsilon martensite by high-pressure torsion in a TRIP steel. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 625, p. 114-118, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.11.091>.

FRANCO, A. H. (2009). Estudo da Influência da Criogenia na Resistência ao Desgaste Abrasivo do Aço ASTM 743 Tipo CA6NM: Avaliação de Resistência ao Desgaste. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM.DM-127A/09, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 130p.

FRAUCHES-SANTOS, Cristiane; ALBUQUERQUE, Mariana A.; OLIVEIRA, Márcia C. C.; ECHEVARRIA, Aurea. The Corrosion and the Anticorrosion Agents. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 6, n. 2, p. 25-36, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20140021>.

FRENKEL, G. S. Pitting Corrosion. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. ASM International, p. 236-241, 2003.

FOLKHARD, E. Welding Metallurgy of Stainless Steels. New York – Wien: Springer Verlag, 1988. P. 98, 181]; [Bilmes, P.D. Et Al. Characteristics And Effects of Austenite Resulting From Tempering Of 13cr-Nimo Martensitic Steel Weld Metals. *Materials Characterization*, 2001, V. 46, P285-296.

GAO, Q; LIU, Y; DI, X; YU, L; YAN, Z. Martensite transformation in the modified high Cr ferritic heat-resistant steel during continuous cooling. **Journal of Materials Research**, v.27, n.21, p.2779-2789, 2012.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. Corrosão. 7ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2022.

GESNOUIN C, Hazarabedian A, Bruzzoni P, Ovejero-Gzracia J, Bilmes PD, Llorente C. **Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steel**. *Corrosion Science* 2004;46(7):1633-1647.

GRACIOSO, J. F. F. Efeito das condições de têmpera na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico fundido CA6NM. 115 p. 2003. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)** - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

GOMES, E. Análise comparativa da resistência à corrosão de aços carbono em ensaios de campo e testes eletroquímicos. Belo Horizonte: UFMG, v. Dissertação

(Mestrado), 2013.

GONÇALVES FILHO, G. P. **Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico ASTM A743 CA-6NM**. 2014. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais)–Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

GOUVEIA, Ruimar Rubens de; PUKASIEWICZ, Anderson Geraldo Marena; CAPRA, André Ricardo; HENKE, Sérgio Luiz; OKIMOTO, Paulo Cesar. Efeito da temperatura interpasse na microestrutura, tenacidade ao impacto e propagação de trinca por fadiga de uniões soldadas por GTAW do aço ASTM A743-CA6NM. **Soldagem & Inspeção**, [S.L.], v. 18, n. 2, p. 127-137, jun. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-92242013000200006>.

GOUVEIA, R. R. **A Influência da Temperatura de Interpasse na Tenacidade do Metal de Solda na Soldagem Multipasse do Aço Inoxidável Martensítico CA6NM pelo processo TIG**. Dissertação de Mestrado, Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba PR, 2008.

GRAYELI, Ali-Reza; SAVALONI, Hadi. Effect of nitrogen ion implantation on corrosion inhibition of nickel coated 316 stainless steel and correlation with nano-structure. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 258, n. 24, p. 9982-9988, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.060>.

GUNN, R.N. Duplex stainless steels. Microstructure, properties and applications. Cambridge - England: **Abington Publishing**, p. 204, 2003.

GYSEL, W.; GERBER, E.; TRAUTWEIN, A. CA6NM: New developments based on 20 years' experience. *Stainless Steel Castings*, v. 3, p. 403–435, 1982.

HAMMER, Ö and Svensson, U: "Influence of steel composition on segregation and microstructure during solidification of austenitic stainless steels", *Solidification of Castings*, 401-410, ISI, 1967.

HENKE, S. L. **Desenvolvimento de Procedimento de Soldagem do Aço Inoxidável Tipo CA6NM Sem Tratamento Térmico Posterior**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 1998

HIGA, Silvia Midori. Assessment of intergranular corrosion of stainless steel by means of testing and standards electrochemical in high potential. 2016. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

HOLMBERG, Björn. **Stainless Steels**. Their Properties and their Suitability for Welding. Avesta, SUE: AvestaPolarit, 2008.

HONG, Sheng; WU, Yuping; ZHANG, Jianfeng; ZHENG, Yugui; ZHENG, Yuan; LIN, Jinran. Synergistic effect of ultrasonic cavitation erosion and corrosion of WC–CoCr and FeCrSiBMn coatings prepared by HVOF spraying. **Ultrasonics Sonochemistry**,

[S.L.], v. 31, p. 563-569, jul. 2016. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.02.011>.

IBRAHIM, M.A.M; REHIM, EI,S.S.A.E, M.M. Hamza Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments *Materials Chemistry and Physics* 115, 80–85, 2009

IRANI, Hadi; GHAZANI, Mehdi Shaban. Effect of grain refinement on tensile properties and electrochemical behavior of Fe-18.5%Cr ferritic stainless steel. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 251, p. 123089, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123089>.

IRVINE, K. J. Et Al. The Physical Metallurgy Of 12% Chromium Steels. *Journal of The Iron And Steel Institute*, Agosto 1960, P 386-405.

JOHANSON, L. et al. Fracture Behavior of Weldments in Low Carbon 12% Chromium steels in Vehice Applications. *Proceedings of the Supermartensitic Stainless Steel 99*, S99-11, Bélgica, 1999

JONES, D. A. Principles and prevention of corrosion, 2^o edição, Prentice Hall do Brasil Ltda, Rio de Janeiro, 1996.

KANGAS, P., KARLSSON, T., WILSON, A., Mechanical Properties, Microstructural Stability and Kinetics of s-Phase Formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N Superduplex Stainless Steel. *Metall Mat Trans.* v. 31A, p. 35-45, 2016.

KASHIWAR, A. et al. Effect of solution annealing temperature on precipitation in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 74, p. 55-63, 2012.

KHORRAMI, M. S.; MOSTAFAEI, M. A.; POURALIAKBAR, H.; KOKABI, A. H. Study on microstructure and mechanical characteristics of low-carbon steel and ferritic stainless steel joints. **Materials Science and Engineering: A**, v. 608, p. 35-45, 2014.

KIAHOSSEINI SR, Baygi SJM, Khalaj G, Khoshakhlagh A, Samadipour R. A Study on Structural, Corrosion, and Sensitization Behavior of Ultrafine and Coarse Grain 316 Stainless Steel Processed by Multiaxial Forging and Heat Treatment. **Journal of Materials Engineering and Performance** 2018;27(1):271-281.

KIM, J.K.; KIM, Y.H.; UHM, S.H.; LEE, J.S.; KIM, K.Y. Intergranular corrosion of Ti-stabilized 11 wt% Cr ferritic stainless steel automotive exhaust systems. *Corrosion Science*, No. 51, p.2716-2723, 2009.

LESLIE, W. C. and HORNGEN, E. **Physical Metallurgy**, 4th ed. Amsterdam: Physical Metallurgy of Steels, Ch. 17, p. 1554-1620, 1996.

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. John Wiley & Sons, Inc, 2005.

LOUREIRO, Jessica Pisano. **Caracterização do aço inoxidável duplex UNS S31803 pela técnica não destrutiva de correntes parasitas pulsadas**. UFRJ. Rio

de Janeiro, 2010, 102p. Projeto de graduação - Escola Politécnica.

LU, Si-Yuan; YAO, Ke-Fu; CHEN, Yun-Bo; WANG, Miao-Hui; SHAO, Yang; GE, Xue-Yuan. Effects of austenitizing temperature on the microstructure and electrochemical behavior of a martensitic stainless steel. **Journal Of Applied Electrochemistry**, [S.L.], v. 45, n. 4, p. 375-383, 7 fev. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-015-0796-1>.

MABRURI, E, H. M. Sigit, M. A. Prasetyo, A. Nikitasari, and A. De Fretes, "Pitting Corrosion Resistance of CA6NM and 410 Martensitic Stainless Steels in Various Environments," in The 4th International Conference on Advanced Material for Better Future (ICAMBF 2019), IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 858.

MAGUALHÃES, Hugo Rodrigues; GONÇALVES, Caroline Nazaré; SANTOS, Neice Ferreira dos; CARVALHO, Gabriel Mendes Almeida. AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DUREZA DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 430 E AISI 430Nb TRATADOS TERMICAMENTE. **Abm Proceedings**, [S.L.], p. 325-345, fev. 2019. Editora Blucher. <http://dx.doi.org/10.5151/1516-392x-31742>.

MAGNABOSCO, Rodrigo. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. São Paulo, 2001. 181 p. Tese de doutorado em engenharia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais na especialidade Materiais, em 11 jun. 2001.

MANTEL, M.J. Título do trabalho. In: SEMINÁRIO INOX 2000; 2000. Roças Novas, MG. **Anais**. Timóteo: Acesita, 2000. p.45-p.49

MARIANO, N. A.; MUROLO, J. P.. Efeito do tratamento térmico na microestrutura e resistência à corrosão da liga 12Cr1,8Ni0,1C. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 138-145, 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-70762006000200007>.

MARINHO R., **Nitretação a plasma em aço inoxidável**, Tese (Mestrado), UFRGS, 2003.

MARQUES, Davi Alves. Avaliação da influência da rugosidade superficial na corrosão de ligas metálicas. 2018. 44 f. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

MARTINS, Divino Diogo do Nascimento. **Caracterização do comportamento eletroquímico do aço ASTM A743 CA6NM após soldagem GMAW com metal de adição AWS 5.22 EC410NIMO**. 2018. 93 f., il. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) - Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

MENDONÇA, C.S.P; SILVA, M.R.; OLIVEIRA, V.D. **Deformação e envelhecimento de um aço inoxidável dúplex**. 1° Ed. Saarbrücken- Deutschland: Novas edições AcadêmicasOmniScriptum Gmbh & Co., 2016. V.01. 92 p.

MODENESI, Paulo; MARQUES, Paulo; BRACARENSE, Alexandre. **Soldagem: Fundamentos e Tecnologia**. 3ª Edição. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2011.

MUNGER, C. **Corrosion Prevention by Protective coatings**. NACE, Houston, Texas, 2016.

NALBONE, Cs. Effects of Carbon Content and Tempering Treatment on the Mechanical Properties and Sulfide Stress-Corrosion Cracking Resistance of AOD-Refined CA6NM. **Stainless Steel Castings**, [S.L.], p. 315-315, 2019. ASTM International. <http://dx.doi.org/10.1520/stp28448s>.

NÚÑEZ, L.; REGUERA, E.; CORVO, F.; GONZÁLEZ, E.; VAZQUEZ, C.. Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island. **Corrosion Science**, [S.L.], v. 47, n. 2, p. 461-484, fev. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corosci.2004.05.015>.

PADILHA, A.F.; PLAUT R. L. **Duplex Stainless Steels**. 2009; p. 115-116.

PARDINI, A. C. P. **Estudo da oxidação em alta temperatura dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430A e AISI 430E em ar**. 2008. 142f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Redemat, Ufop Cetec Uemg, Ouro Preto, 2008.

PARDO, E.; VILLAFUERTE, J. C.; KERR, H. W.. The effect of alloy composition and welding conditions on columnar-equiaxed transitions in ferritic stainless steel gas-tungsten arc welds. **Metallurgical Transactions A**, [S.L.], v. 21, n. 7, p. 2000-2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02647249>.

PATRICK, Vinicius C.; HAYS, Mariana S.; ARRUDA, Matheus S. T.; Influence of Alloying Elements and Solution Heat Treatment on Microstructure and Microhardness of the Ni-Nb-M System (M = Al, Ti, Cr, Fe). **Materials Research**, [S.L.], v. 26, n. 1, p. 523-587, 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2023-0079>

PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M. **Handbook of Stainless Steel**. New York, NY. McGraw-Hill, 1977.

PEREIRA, S. A., Desenvolvimento de Procedimento de Reparo por Soldagem em Aços Inoxidáveis Martensíticos com Metal de Adição Similar sem TTP. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2020, p19.

PEREIRA, O.J.&Beech, J.In. Solidification Technology In The Foundry And Cast House. Coventry. Metals Society, 1980, P. 315.

PINHEIRO, Danielle; AMARANTE, Giovanni. RECENTES AVANÇOS EM REAÇÕES ORGÂNICAS CATALISADAS POR NÍQUEL. **Química Nova**, [S.L.], v. 2018, p. 47-58, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170269>.

PETTY, E. R. Martensite: Fundamentals And Technology. Longman Group Ltd. 1970, P11, P119-136 , 1970

PUSPASARI, Vinda; PRASETYO, Mukhlis Agung; NIKITASARI, Arini; MABRURI, Efendi; ANWAR, Moch. Syaiful. Effect of tempering treatment on pitting corrosion resistance of modified cast CA6NM stainless steel in 3.5 % NaCl solution. **Proceedings Of The 4Th International Seminar On Metallurgy And Materials (Ismm2020): Accelerating Research and Innovation on Metallurgy and Materials for Inclusive and Sustainable Industry**, [S.L.], p. 523-587, 2021. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0060174>.

RAMANATHAN, L.V. Corrosão e seu controle. São Paulo: Hermus, 1998.

RAMOS, Julio Endress. 2009. **Caracterização da estabilidade de aços inoxidáveis austeníticos sem adição de níquel**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre : s.n., 2009. Dissertação de Mestrado.

RENWICK, Sally. Engineering materials: design, properties and fabrication. Reino Unido: **Clanrye International**, 2018.

REVIE R. W. e UHLING H. H. "Corrosion And Corrosion Control An Introduction To Corrosion Science And Engineering" 4th edition, Wiley-Interscience, 2008.

REZENDE, Stephania Capellari de. Estudo do Mo na microestrutura e na resistência à corrosão em aço inoxidável duplex. 2018. 110f. Dissertação (mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Ppg-cem, Universidade Federal de Alfenas Campus de Poços de Caldas, Poços de Caldas, 2018.

RIBEIRO. R. B. Análise morfológica de pites em aços inoxidáveis ABNT 304 e 310S submetidos a exposição em névoa salina. 2004. 256f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá. 2004

RODRIGUES, C.A.D. et. Al. Tratamentos Térmicos de Dois Aços Inoxidáveis Supermartensíticos Microligados ao Nb e Ti. In: II Conferência Brasileira de Termos de Tratamento Térmico, 22-25 de novembro de 2005

SANTOFIMIA, M. J.; ZHAO, L.; SIETSMA, J.. Overview of Mechanisms Involved During the Quenching and Partitioning Process in Steels. **Metallurgical And Materials Transactions A**, [S.L.], v. 42, n. 12, p. 3620-3626, 26 abr. 2011. Springer Science and Business Media LLC.

SCHNEIDER, H. Investment casting of hig-hot-strength 12% chrome steel. **Foundry Trade Journal**, London, v.108, n.2265, p. 562-563, May 1960.

SHAEFFLER, A.L., **Constituion diagram for stainless steel weld metal**. Metal Profress, v.56, n.11, p.680-680B, 1949.

SCHOEFER, E.A. 1980. Welding of high alloy castings. Supplement 7 to the Steel Casting Handbook. **Steel Founders' Society of America**, Des Plaines, Ill.

SCURACCHIO, Bruno Geoffroy; SCHÖN, Cláudio Geraldo. Influence of Alloying Elements Upon the Solidification Interval of CA6NM Cast Martensitic Stainless Steel. **Journal Of Phase Equilibria And Diffusion**, [S.L.], v. 33, n. 2, p. 115-120, 29 fev. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11669-012-0006-3>.

SENATORE, Marcelo; FINZETTO, Leandro; PEREA, Eduardo. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Rem: Revista Escola de Minas**, [S.L.], v. 60, n. 1, p. 175-181, mar. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0370-44672007000100027>.

SHACKELFORD, J. F., **Introduction to materials science for engineers**, 8th ed. Global Edition. Uppler Saddle River: Prentice-Hall, 2019.

SHAN, Yating; LUO, Xinghong; HU, Xiaoqiang; LIU, Shi. Mechanisms of Solidification Structure Improvement of Ultra Pure 17 wt% Cr Ferritic Stainless Steel by Ti, Nb Addition. **Journal Of Materials Science & Technology**, [S.L.], v. 27, n. 4, p. 352-358, abr. 2011. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1005-0302\(11\)60073-x](http://dx.doi.org/10.1016/s1005-0302(11)60073-x).

SIEWERT, T. A.; MCCOWANN, C. N.; OLSON, D. L. Ferrite number prediction to 100 fn in stainless steel weld metal. **Welding Journal**, vol. 67, n. 12, p. 289s-298s, 1988.

SILVA, A. L. C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**, Editora Edgard Blücher, 2^a edição, 2006, p. 443 – 446.

SILVA, R. F. Caracterização da zona termicamente afetada de aço produzido via resfriamento acelerado. 2010. 214 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

SILVA, Rafael de Paula; FARIA, Maria Ismenia Sodero Toledo; ALMEIDA, Luiz Fernando Cursino Briet de; NUNES, Carlos Angelo; VIEIRA, Décio; BORGES JÚNIOR, Wanderlei. Microstructure and Mechanical Properties of ASTM A743 CA6NM Steel Welded by FCAW Process. **Materials Research**, [S.L.], v. 20, n. 6, p. 1622-1629, 21 set. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0468>.

SILVA, J. N. et al. Determination of heat transfer coefficients at metal-mold interface during horizontal unsteady-state directional solidification of Sn-Pb alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, p. 179-185, 2021.

SILVA, P.M.O., et al. Cold deformation effect on the microstructures and mechanical properties of AISI 301LN and 316L stainless steels. **Materials and Design**. v.32, p.605-614, 2011.

SOURISSEAU, T.; CHAUVEAU, E.; BAROUX, B.. Mechanism of copper action on pitting phenomena observed on stainless steels in chloride media. **Corrosion Science**, [S.L.], v. 47, n. 5, p. 1097-1117, maio 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.024>.

SREEDHAR, B.K.; ALBERT, S.K.; PANDIT, A.B. Improving cavitation erosion resistance of austenitic stainless steel in liquid sodium by hardfacing – comparison of Ni and Co based deposits. **Wear**, [S.L.], v. 342-343, p. 92-99, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2015.08.009>.

STRAUBE, H. Developments for Additional Improvement of Low Carbon Martensitic Cr-Ni Stainless Steels. Conference on Materials Development in Turbo Machinery Design. Cambridge, UK, Set. p 12-14, 1988

STROBEL, E. F., Strobel, K and Mariano, N. A. Effects of the Heat Treatment in the Resistance Corrosion of a Martensitic Stainless Steel CA6NM. In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 14-18 de agosto, 2005, Rio de Janeiro.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film. **Corrosion Science**, [S.L.], v. 44, n. 5, p. 1143-1149, maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x\(01\)00113-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x(01)00113-5).

TAILLON, Gabriel; POUGOUM, Fabrice; LAVIGNE, Sebastien; TON-THAT, Laurent; SCHULZ, Robert; BOUSSER, Etienne; SAVOIE, Sylvio; MARTINU, Ludvik; KLEMBERG-SAPIEHA, Jolanta-Ewa. Cavitation erosion mechanisms in stainless steels and in composite metal–ceramic HVOF coatings. **Wear**, [S.L.], v. 364-365, p. 201-210, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2016.07.015>.

TANI, F. et al. Definition of Experimental Cycles for Reducing the Amount of Delta Ferrite in Precipitation-Hardening Martensitic Stainless Steels. **Quaderni Pignone**, 1988, V 45, p17-45.

TEBECHERANI, Ciro Toledo Piza. **Aços Inoxidáveis**: São Paulo: 1999.

TELLES, P.S. **Materiais e equipamentos de processo**. 6. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2019

THIBAUT, Denis; BOCHER, Philippe; THOMAS, Marc; LANTEIGNE, Jacques; HOVINGTON, Pierre; ROBICHAUD, Patrice. Reformed austenite transformation during fatigue crack propagation of 13%Cr–4%Ni stainless steel. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 528, n. 21, p. 6519-6526, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.089>.

TOALDO, Paulo Henrique. Soldagem de aço inoxidável martensítico CA6NM por processo GMAW com corrente alternada. 2019. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

TRUDEL, Alexandre; LÉVESQUE, Martin; BROCHU, Myriam. Microstructural effects on the fatigue crack growth resistance of a stainless steel CA6NM weld. **Engineering Fracture Mechanics**, [S.L.], v. 115, p. 60-72, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfracmech.2013.11.013>.

VAZ, C. T. Avaliação da resistência à corrosão por cavitação do metal de soldas

produzidos com consumíveis tipo 13%Cr – 4%Ni -0,4%Mo. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2004. 70p. Dissertação (mestrado em engenharia Mecânica).

WANG, Guanghua; LI, Yanxiang. Effects of alloying elements and temperature on thermal conductivity of ferrite. **Journal Of Applied Physics**, [S.L.], v. 126, n. 12, p. 327-345, 28 set. 2019. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5115441>.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. 1ª ed. São Paulo: Edusp, 2003. 175 p.

YIN, Z.F., Wang XZ, Liu L, Wu JQ, Zhang YQ. **Characterization of Corrosion Product Layers from CO₂ Corrosion of 13Cr Stainless Steel in Simulated Oilfield Solution**. Journal of Materials Engineering and Performance 2011;20(7):1330-1335.

YOO, Yun-Ha et al. Effects of Ce, La and Ba addition on the electrochemical behavior of super duplex stainless steels. Corrosion Science, v. 52, n. 4, p. 1123-1129, 2010.

YULONG, Li; CHENG, Zhao; XIAOWU, Hu; JICAI, Feng; PENG, He. Mechanism and Process of the Intermetallic Compound Particles Reinforced NiAl/Steel Brazing Seam. **Rare Metal Materials And Engineering**, [S.L.], v. 44, n. 9, p. 2086-2090, set. 2015. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1875-5372\(16\)30002-9](http://dx.doi.org/10.1016/s1875-5372(16)30002-9).

ZHANG, W.W.; CONG, S.; HUANG, Y.; TIAN, Y.H.. Micro structure and mechanical properties of vacuum brazed martensitic stainless steel/tin bronze by Ag-based alloy. **Journal Of Materials Processing Technology**, [S.L.], v. 248, p. 64-71, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.05.018>.