



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ANÁLISE CINÉTICA DE AÇOS SUPERMARTENSÍTICOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X IN-SITU

Guilherme Gomes Vilaça

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

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Rio de Janeiro

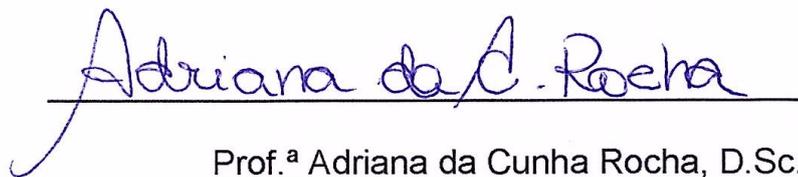
Agosto de 2016

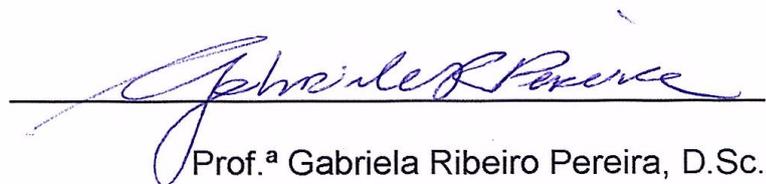
ANÁLISE CINÉTICA DE AÇOS SUPERMARTENSÍTICOS POR DIFRAÇÃO
DE RAIOS-X IN-SITU

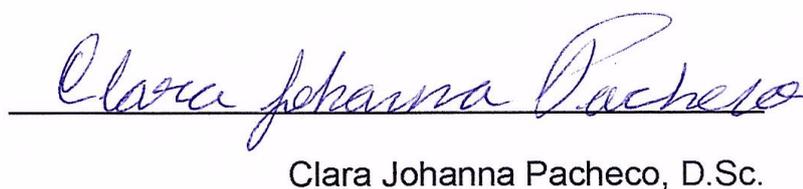
Guilherme Gomes Vilaça

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

Examinada por:


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


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


Clara Johanna Pacheco, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2016

Vilaça, Guilherme Gomes

Análise cinética de aços Supermartensíticos por difração de raios-x in-situ / Guilherme Gomes Vilaça. – Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2016.

XI, 52 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Projeto de Graduação – UFRJ / Escola Politécnica / Curso de Engenharia Metalúrgica, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 37-40.

1. Aço Inoxidável Supermartensítico 2. Difração de Raios-X In-Situ 3. Austenita Reversa 4. Austenita Retida

I. Rocha, Adriana da Cunha. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Engenharia Metalúrgica. III. Análise cinética de aços supermartensíticos por difração de raios-x in-situ

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela força nos momentos difíceis.

Aos meus pais, Romão e Lizete, por me darem total apoio nas minhas decisões.

Aos meus irmãos, Felipe e Maria Luiza, por toda a amizade e companheirismo.

A minha orientadora, Professora Adriana, por não medir esforços que em me ajudar neste trabalho, procurando sempre ser didática nos seus ensinamentos.

A engenheira Andrea Pedroza, por todo o auxílio durante este trabalho.

Aos meus amigos da faculdade, Guilherme, Diogo, Carol, Renato e Rafael, pelas boas resenhas no “escritório”.

Aos meus amigos da Turtle Formation, pelos mais de 10 anos de amizade e irmandade.

Aos meus amigos do PVDM, por todos os momentos inesquecíveis que passamos juntos.

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

Análise cinética de aços supermartensíticos por difração de raios-x in-situ.

Guilherme Gomes Vilaça

Agosto / 2016

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Curso: Engenharia Metalúrgica

O presente trabalho teve como objetivos analisar em tempo real a transformação das fases constituintes em um aço super martensítico 13%Cr em diversas temperaturas, além de analisar as fases presentes após o resfriamento. Amostras desse aço foram submetidas às temperaturas de 600°C, 650°C, 675°C, 700°C, 725°C e 750°C em um forno acoplado a um difratômetro de raios-x durante um intervalo de 1h15min. Com o intuito de analisar em tempo real a transformação das fases presentes, foram realizadas seis varreduras in-situ durante cada temperatura citada anteriormente. Como resultado, observou-se a formação da austenita reversa (microestrutura CFC) neste aço, e que a presença desta fase no aço aumenta de acordo com o aumento da temperatura de ensaio. Além disso, foi feita uma última varredura no aço após o resfriamento. Desta vez, foi possível observar um crescimento da presença de austenita retida até a temperatura de 675°C, sendo este o maior valor apresentado (23,61%vol). Após esta temperatura, ocorre um decréscimo dos teores de austenita retida nestes aços até a temperatura de 750°C. Por fim, os valores das fases constituintes, em cada etapa, foram calculados através do método de Rietveld sobre cada difratograma observado.

Palavras – chave: Aço Inoxidável Supermartensítico, Difração de Raios-x In-Situ, Microestrutura, Austenita Reversa, Austenita Retida

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

Kinetics analysis of supermartensitic steels by in-situ x ray diffraction

Guilherme Gomes Vilaça

August / 2016

Advisor: Adriana da Cunha Rocha

Course: Metallurgical Engineering

The goals of this work was to analyze in real time the phase transformations occurring in the super martensitic stainless steel 13%Cr at several temperatures, and analyze the phases present after cooling to room temperature. Samples of this steel were subjected to temperatures of 600°C, 650°C, 675°C, 700°C, 725°C e 750°C inside a small high temperature furnace attached to an x-ray diffractor during 1 hour and 15 minutes. In order to analyze in real time the phases transformations, several scans were performed at each temperature. Formation of reversed austenite was observed in this steel, and it has also been noticed that this phase content rises when the soaking temperature increases. Besides that, a final scan was performed after cooling to room temperature in each sample subjected to the soaking temperature to verify the phases present. It could be observed on the cooled samples that, the volume fraction of retained austenite increased proportionally to the increasing of the temperature to which samples were initially subjected to, reaching a maximum amount of 23,61%vol when temperature reached 675°C.

Keywords: Super martensitic stainless steel, In-Situ X-Ray Diffraction, Microstructure, Reversed Austenite, Retained Austenite.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Aços Inoxidáveis	3
2.1.1. Aços Inoxidáveis Supermartensíticos.....	6
2.2. Principais Elementos de Liga	8
2.3. Austenita Retida e Reversa	12
2.4. Difração de Raios-X	13
2.4.1. O Espectro de raio-X	13
2.4.2. Lei de Bragg	15
2.4.3. Geometria de um difratômetro de raios-x.....	16
2.4.4. DRX em alta temperatura	18
2.5. Método de Rietveld	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1. Varreduras antes do aquecimento.....	24
4.2. Varreduras durante o tempo de permanência na temperatura de interesse	25
4.3. Varreduras após o resfriamento	28
5. DISCUSSÃO.....	32
6. CONCLUSÕES.....	35
7. TRABALHOS FUTUROS	36
8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama experimental mostrando os limites da austenita, martensita e	7
Figura 2: Efeito do Mo na estabilidade da fase austenítica no diagrama de fase Fe-Cr. Adaptado de [16].	10
Figura 3: Efeito do Ni na estabilidade da fase austenítica no diagrama de fase Fe-Cr (Adaptado de [16]).	11
Figura 4: Representação de um espectro de emissão de raios-x. Adaptado de [23].	14
Figura 5: Espalhamento dos raios-x [24].	15
Figura 6: Difração de raios-x por um cristal [25].	16
Figura 7: Difratorômetro de raios-x [21].	17
Figura 8: Difratorograma padrão do Alumínio [23].	18
Figura 9: Exemplo de ajuste pelo Método de Rietveld. Adaptado de [27].	19
Figura 10: Amostra submetida ao ensaio.	21
Figura 11: Forno acoplado ao difratômetro de raios-x.	22
Figura 12: Difratorômetro modelo D8 Discover	23
Figura 13: Quantificação pelo método de Rietveld pelo programa TOPAS.	23
Figura 14: Difratorômetro antes do aquecimento	24
Figura 15: Difratorogramas sobrepostos à temperatura de 600°C.	25
Figura 16: Difratorogramas sobrepostos à temperatura de 650°C.	25
Figura 17: Difratorogramas sobrepostos à temperatura de 675°C.	26
Figura 18: Difratorogramas sobrepostos à temperatura de 700°C.	26
Figura 19: Difratorogramas sobrepostos à temperatura de 725°C.	26
Figura 20: Difratorogramas sobrepostos à temperatura de 750°C.	27
Figura 22: Difratorograma antes do aquecimento e após o resfriamento da amostra submetida à temperatura de 600°C	28

Figura 23: Difratoograma antes do aquecimento e após o resfriamento da amostra submetida à temperatura de 650°C	29
Figura 24: Difratoograma antes do aquecimento e após o resfriamento da amostra submetida à temperatura de 675°C	29
Figura 25: Difratoograma antes do aquecimento e após o resfriamento da amostra submetida à temperatura de 700°C	29
Figura 26: Difratoograma antes do aquecimento e após o resfriamento da amostra submetida à temperatura de 725°C	30
Figura 27: Difratoograma antes do aquecimento e após o resfriamento da amostra submetida à temperatura de 750°C	30
Figura 28: Evolução da austenita reversa em diferentes temperaturas de ensaio.....	32
Figura 29: Evolução da austenita retida após resfriamento de diferentes temperaturas de ensaio	33

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores de dureza da martensita conforme a sua quantidade de carbono [5].	5
Tabela 2: Classificação dos aços martensíticos (AISM).....	6
Tabela 3: Composição química do Aço SCR13	21
Tabela 4: Valores calculados das frações volumétricas das fases CCC e CFC na última varredura em cada temperatura	28
Tabela 5: Valores dos teores de CCC e CFC após o resfriamento de cada temperatura de ensaio.....	31

1. INTRODUÇÃO

Os recentes desenvolvimentos dos aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) são impulsionados para serem ligas empregadas em larga escala nas atividades de exploração e produção de petróleo offshore, em componentes tais como, colunas de produção, linhas de injeção de água salgada e em diversos equipamentos que necessitam uma elevada resistência à corrosão com elevada resistência mecânica. Estas ligas pertencem ao grupo de ligas classificadas como Corrosion Resistant Alloy (CRA).

Devido a excelente combinação das suas propriedades, os aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) são ótimas opções pra indústria offshore de óleo e gás. Os AISM combinam elevada resistência, boa tenacidade, boa resistência à corrosão, soldabilidade razoável e seu menor custo quando comparados aos aços inoxidáveis duplex, os tornam uma alternativa adequada para certas aplicações. As propriedades mecânicas deste tipo de aço, em particular a tensão de escoamento, são fortemente dependentes do teor de austenita retida que se relaciona com o tratamento térmico empregado. Para alcançar a microestrutura requerida de martensita revenida e austenita retida, o tratamento térmico destes aços geralmente consiste em austenitização, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente para promover a formação de martensita, e em seguida é feito o revenimento.

Para atingirem suas desejadas características, são adicionados elementos de ligas tais como cromo (Cr), molibdênio (Mo), tungstênio (W), cobre (Cu) e vanádio (V) além de ser necessário controlar os teores de C e impurezas, assim como enxofre (S) e fósforo (P) a fim de mantê-los extremamente baixos. A fim de substituir as características austenitizantes do carbono, visto que este se apresenta em baixíssimas concentrações, o níquel (Ni) pode ser adicionado e assim favorecer uma

microestrutura martensítica à temperatura ambiente nessas ligas. Por outro lado, os elevados teores de Ni podem favorecer o surgimento de austenita reversa e retida durante o tratamento têmpera e revenido.

Neste trabalho, amostras de aço inoxidável supermartensítico com 13%Cr foram submetidas à temperatura de 600°C, 650°C, 675°C, 700°C, 725°C e 750°C por cerca de 1h15min em um forno acoplado a um difratômetro de raios-x. Foram realizadas várias varreduras in-situ, durante os diferentes tempos de aquecimento deste material, com o objetivo de analisar em tempo real a transformação das fases constituintes. Observou-se a formação de austenita (γ) neste aço ao longo do tempo de aquecimento. Foi realizada uma análise quantitativa, utilizando o método de Rietveld, onde o resultado é apresentado neste trabalho. Além disso, foi feita uma última varredura após o resfriamento para cada temperatura de ensaio com o objetivo de verificar a existência de austenita retida e observou-se um pico da existência da estrutura cúbica de face centrada (CFC) na temperatura de 675°C, o que pode comprometer as propriedades do mesmo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas a base de ferro, com um teor mínimo de 10,5% de cromo em sua composição, o que resulta em uma elevada resistência à corrosão.

Além do cromo, outros elementos de liga podem ser adicionados para controlar as fases presentes no aço e também para gerar atributos específicos com relação à resistência mecânica [1].

O cromo presente na liga oxida-se em contato com o oxigênio do ar, formando uma película, muito fina e estável, de óxido de cromo. Ela é chamada de camada passivadora e tem a função de proteger a superfície do aço contra processos corrosivos. Para que a película de óxido seja efetiva, o teor mínimo de cromo no aço deve ser maior que 10,5% em peso. Assim, deve-se atentar para a formação de precipitados como os carbetos de cromo e intermetálicos do tipo fase sigma (σ) e fase chi (χ), pois estes são ricos em cromo e criam uma região pobre em cromo no seu entorno, além de serem fases de elevada dureza e fragilidade [2]

Os elementos de liga frequentemente utilizados nos aços inoxidáveis podem ser divididos em austenizantes (gama-gêneos) e ferritizantes (alfa-gêneos). Os principais elementos ferritizantes são o cromo (Cr), molibidênio (Mo), titânio (Ti), nióbio (Nb) e alumínio (Al). Os elementos austenitizantes mais usuais são o níquel (Ni), carbono (C), nitrogênio (N), manganês (Mn) e cobalto (Co) [2].

A microestrutura do aço inoxidável vai depender de sua composição química, podendo esta ser classificada em cinco famílias básicas: ferrítico, martensítica, dúplex (ferrítico-austenítico) e endurecível por precipitação.

Ferríticos

São ligas ferromagnéticas de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) contendo um teor de cromo entre 12 e 17% em peso e não são endurecíveis por tratamento térmico [1]. Podem conter molibdênio, silício, alumínio, titânio e nióbio para adquirir propriedades desejadas [3]. Estes aços apresentam baixo teor de níquel o que diminui seu custo. Além disso, estas ligas apresentam boa ductilidade, razoável soldabilidade, porém sua resistência à corrosão e tenacidade são limitadas quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos mais comuns.

Austeníticos

São ligas baixo-carbono de Fe-Cr-Ni, não-magnéticas, geralmente apresentando um teor de 8% de níquel. A sua microestrutura é austenítica (CFC) e apresenta boa tenacidade e soldabilidade [1].

É comum adicionar elementos de liga, como molibdênio, titânio e cobre, para melhorar suas propriedades, e também garantir melhor resistência à corrosão [1].

Martensíticos

São ligas ferromagnéticas de cromo e carbono que possuem uma estrutura cristalina distorcida de corpo centrado (martensítica) e são endurecíveis por tratamentos térmicos.

O teor de cromo é geralmente entre 12 a 14%, e o teor de carbono pode exceder 1,2%, o que aumenta o potencial de resistência e dureza, mas diminui a ductilidade e tenacidade [1, 3]. O cromo e o carbono são equilibrados de forma a manter uma estrutura martensítica após o endurecimento. Carbetos em excesso podem estar presentes para aumentar a resistência ao desgaste. Elementos como nióbio, silício, tungstênio e vanádio podem ser adicionados para modificarem a resposta de têmpera após o endurecimento [3].

Os aços inoxidáveis martensíticos (AIM) têm como principal finalidade serem empregados em componentes resistentes ao desgaste e à corrosão como peças internas de válvulas, discos de freios na indústria automotiva e instrumentais de corte, tais como facas e bisturis.

A martensita é a fase predominante desejada nos aços inoxidáveis martensíticos. Sua presença é consequência da transformação adifusional da austenita durante o resfriamento até a temperatura ambiente. O carbono que estava em solução sólida nos interstícios octaédricos na fase austenítica, fica preso na martensita que contém três vezes mais interstícios octaédricos dispostos em três sub-redes. Quando os átomos de carbono entram em uma dessas sub-redes então a martensita adota um sistema cristalino tetragonal de corpo centrado.

Dureza e Tenacidade da Martensita

A tensão causada pelo carbono preso na estrutura tetragonal torna difícil a movimentação e com isso a dureza da martensita é mais elevada que a da austenita. Podemos ver na tabela 2.1 que a dureza aumenta drasticamente com o teor de carbono. A dureza da martensita também é afetada pela presença do nitrogênio, porém sua presença é cerca de 2,5 menos efetiva que a presença do carbono [4].

Tabela 1: Valores de dureza da martensita conforme a sua quantidade de carbono [5].

% de Carbono (em peso)	0,068	0,133	0,206	0,450	0,600
Dureza HV_{10Kg}	364	462	480	580	620

2.1.1. Aços Inoxidáveis Supermartensíticos (AISM)

O aço inoxidável supermartensítico ou Super Cromo 13 é um sistema composto de Fe-Cr-Ni-Mo, que possui alta resistência e tenacidade, boa resistência à corrosão e boa soldabilidade [6]. Sua aplicação se estende na exploração de petróleo e gás, linhas de condução (line pipe) além de ser importante para operação segura de materiais estruturais, como pás de turbinas, reatores nucleares, pontes e outras grandes estruturas. Estes aços são economicamente mais viáveis quando comparados aos aços do tipo super duplex para uma mesma aplicação [7].

Ao comparar os AISM com os martensíticos convencionais com 13% Cr, pode-se concluir que os AISM são mais eficientes devido a sua composição química, pois estes apresentam uma considerável quantidade de elementos de liga, como Cr, Mo (entre 0,5 e 2,5% em peso), Ni (entre 4 e 6% em peso) e C (<0,02% em peso), caracterizando-o como um aço ultrabaixo carbono. Suas propriedades mecânicas, soldabilidade e resistência à corrosão são mais elevadas que os martensíticos convencionais. Um exemplo da eficiência dos elementos de liga, é que a adição correta de Mo pode minimizar a corrosão causada por CO₂ [8, 9].

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são classificados em 3 grupos. Estes grupos são apresentados na tabela 2 [10]:

Tabela 2: Classificação dos aços martensíticos (AISM).

AISM	Cr (% em peso)	Ni (% em peso)	Mo (% em peso)
Baixa liga	13	2,5	1
Média liga	13	4,5	2
Alta liga	13	6,5	2

A combinação entre estes elementos de ligas em teores controlados possibilitam uma estrutura completamente martensítica. Porém, através de tratamentos térmicos pode haver a formação de ferrita e austenita e essas três fases podem coexistir a temperatura ambiente, como apresentado na figura 1.

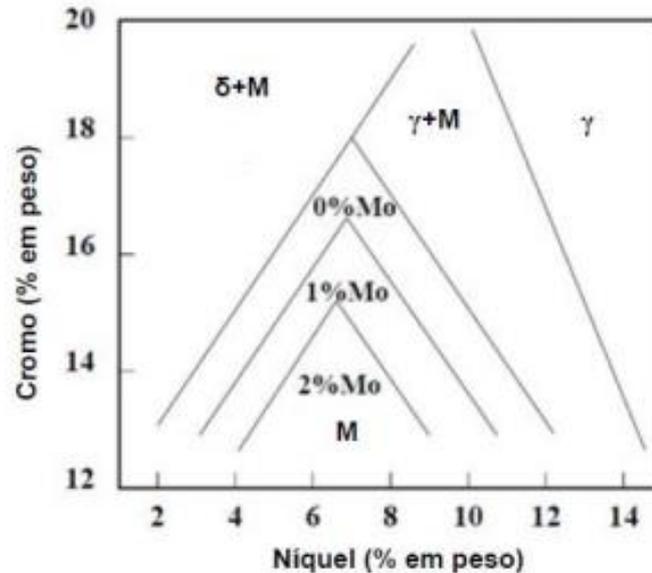


Figura 1: Diagrama experimental mostrando os limites da austenita, martensita e ferrita como função das concentrações de Cr-Ni-Mo com 0,01%C após austenitização a 1050°C e resfriamento ao ar. Adaptado de [11].

Os AISM também são empregados nos OCTG (oil country tubular goods) que são tubos sem solda longitudinal classificados em drilling (perfuração), casing (revestimento de poços de petróleo) e tubing (produção ou injeção de fluidos). A presença de H₂S no ambiente de trabalho desses materiais induz a corrosão sobtensão induzida por sulfeto – sulfide stress corrosion (SSC) – tendo à temperatura ambiente a sua máxima susceptibilidade. A corrosão sobtensão - stress corrosion cracking (SCC) - tem sua máxima susceptibilidade a temperaturas maiores que 60°C [12,13].

Para aumentar os ajustes das propriedades mecânicas e de corrosão é feito a adição controlada dos elementos de liga e também tratamentos térmicos convenientes, com o intuito de formar precipitados (carbonitretos) finamente dispersos na matriz.

O controle da microestrutura bem como o refino do tamanho de grão, estrutura homogeneizada, e a redução da segregação das impurezas ao longo dos contornos de grãos, é o fator mais efetivo para a melhoria da resistência à fragilização por sulfeto. Ao aumentar o teor de elementos de liga tais como o Cr, Mo e o Ni, há uma redução no coeficiente de difusão do hidrogênio. Uma vez que o hidrogênio contido no aço é proporcional ao inverso do coeficiente de difusão do hidrogênio, o H contido em aços com alto teor de cromo torna consideravelmente grande comparado aos aços baixa liga. Conseqüentemente, aço com alto teor de cromo e com baixo coeficiente de difusão tem maior susceptibilidade para fragilização por hidrogênio.

O C e o N devem se manter em níveis muito baixos, menores que 0,015%, com o objetivo de limitar a máxima dureza na zona termicamente afetada da junta soldada, permitindo uma boa soldabilidade e resistência a corrosão sob tensão. Os materiais laminados não fornecem um balanço ótimo entre dureza-tenacidade. Além disso, os tratamentos térmicos são necessários para o refino de grão e amolecimento.

2.2. Principais Elementos de Liga

Ao longo do tempo, o desenvolvimento dos aços inoxidáveis resultou em composições químicas complexas, através da introdução e controle dos elementos de liga. O principal motivo desta evolução foi obter ligas com melhores propriedades mecânicas e/ou resistência à corrosão.

Para poder entender a metalurgia dessa família de aço é necessário entender os efeitos que os elementos de liga presentes apresentam na estabilidade de fases e propriedades do aço.

Cromo (Cr)

O cromo é um estabilizador de ferrita e apresenta a propriedade de criar uma fina película de óxido de cromo (Cr_2O_3) na liga conferindo uma característica de autoproteção [14]. Portanto, a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis se deve a presença do cromo com um mínimo de 10,5% em peso para gerar um filme de passivação de qualidade na superfície do metal.

Para garantir uma maior proteção contra a corrosão nestes aços é preciso aumentar o teor de Cr, porém este elemento de liga precisa estar dissolvido em solução sólida. Quando o teor de cromo é igual ou superior a 20%, como nos aços duplex, aumenta a suscetibilidade de formação de intermetálicos ricos em cromo, o que pode resultar em uma diminuição significativa da resistência à corrosão e uma depreciação das propriedades mecânicas do material [15].

Molibdênio (Mo)

O molibdênio é um elemento ferritizante. Sua adição é essencial para aumentar a resistência à corrosão localizada em altas temperaturas e reduzir a suscetibilidade da liga à corrosão sobtensão induzida por sulfetos (SSC). Entretanto, pelo fato de ser um forte elemento estabilizador de ferrita, é necessário ser balanceado pela adição de outros elementos estabilizadores de austenita, como o carbono, nitrogênio ou níquel. Como pode ser observada na figura 2 a transformação martensítica é diretamente influenciada por esse comportamento ferritizante do Mo, pois depende da concentração da fase austenítica presente na liga. A concentração em peso de Mo na

liga varia entre 0 a 3%, pois acima deste limite aumenta a chance de fases intermetálicas indesejadas serem formadas [17].

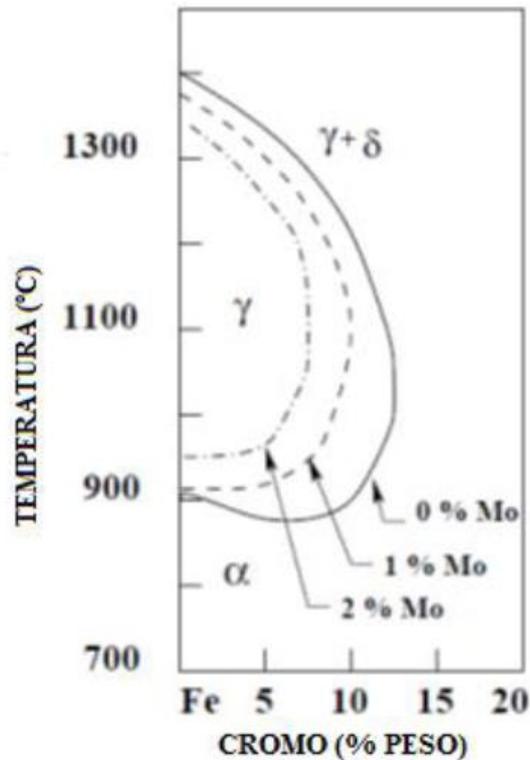


Figura 2: Efeito do Mo na estabilidade da fase austenítica no diagrama de fase Fe-Cr.

Adaptado de [16].

Nitrogênio (N)

O nitrogênio é um elemento estabilizador da fase austenítica (CFC) e é utilizado para expandir o campo austenítico e manter a microestrutura martensítica completa na presença do molibdênio. O nitrogênio é utilizado muitas vezes como um substituto do níquel devido ao seu baixo custo. A adição deste elemento pode promover o endurecimento por solução sólida levando a um aumento da resistência mecânica do aço [14, 15].

Níquel

É um forte elemento estabilizador de austenita, promovendo a mudança da estrutura cristalina do aço, de cúbica de corpo centrado (CCC - típica das fases α e δ) para cúbica de face centrada (CFC - típica da fase γ). A presença do Ni na liga é necessária, pois outros elementos estabilizadores da fase austenítica, como o C e N, se apresentam em baixo teor em peso transformando o Ni peça fundamental para a temperabilidade do AISI [19].

Na figura 3 é possível observar que com o aumento da concentração de Ni, há um aumento da estabilidade da fase austenítica (γ) e redução do campo ferrítico. (α) mesmo para elevadas concentrações de cromo.

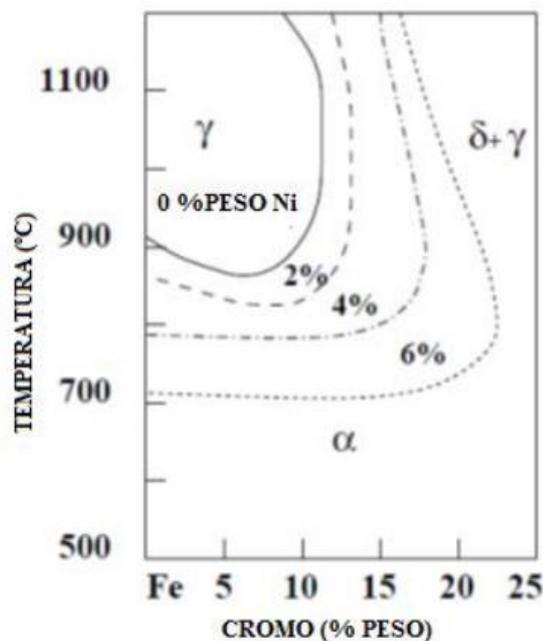


Figura 3: Efeito do Ni na estabilidade da fase austenítica no diagrama de fase Fe-Cr (Adaptado de [16]).

Manganês (Mn)

É um elemento estabilizador da austenita, porém seu elevado custo restringe a sua aplicação. Seu teor se limita a 2% (em peso) na liga [7,18].

Cobre (Cu)

O cobre é um elemento estabilizador da austenita. Suas funções nos AISM são aumentar a dureza, melhorar a resistência mecânica após revenimento e aumentar a ductilidade [19]. Além disso, reduz a corrosão em meios redutores.

2.3. Austenita Retida e Reversa

Após a solubilização e têmpera, tem-se uma liga com microestrutura martensítica, porém com elevada tensão interna resultando em fragilidade e elevada dureza [7]. Com o objetivo de produzir uma microestrutura correta de martensita revenida e austenita retida, após a têmpera, é realizado revenimento único ou duplo em altas temperaturas (entre 600°C e 800°C). Devido a esta alta temperatura de revenimento, a martensita começa a se transformar em austenita reversa. O desempenho mecânico dos aços inoxidáveis supermartensíticos depende do teor de austenita retida estabilizada à temperatura ambiente [6,20]. Alguns autores mostram que a austenita retida aumenta a dureza do aço, especialmente em baixas temperaturas. Além disso, acredita-se que esta estrutura aumenta o fator de segurança contra a fragilização causada por sulfeto (Sulfide Stress Cracking) mesmo se a camada passivadora do aço é rompida [28]. Devido à necessidade de quantificar a austenita presente nessas condições, foram desenvolvidos alguns métodos e entre eles está o método de Rietveld.

O método de Rietveld é utilizado para fazer o tratamento de dados obtidos na difração. Neste método, o difratograma calculado com base na estrutura cristalina é refinado para uma correta aproximação do difratograma observado. Este ajuste utiliza parâmetros fundamentais ou funções como Gauss, Shifted Chebyshev ou Pseudo-Voigt para modelagem dos picos [21].

Austenita pode estar presente nos AISM como resultado de dois processos diferentes. A adição de elementos de liga (elementos substitucionais) depreciam a

temperatura de início de formação da estrutura martensítica (M_s) e conseqüentemente, resfriar do campo austenítico pode levar a uma transformação martensítica incompleta. Por outro lado, a austenita pode ficar retida como resultado de um tratamento de recozimento realizado acima da temperatura de início de formação de austenita no aquecimento (Ac_1). Nesse caso, a estabilidade da austenita reversa depende da duração do tratamento térmico e de sua temperatura. Se Ac_1 é excedido por volta de 40°C , somente uma pequena quantidade de austenita é formada. Como a transformação é difusional, a austenita é enriquecida de elementos de liga austenitizantes como níquel, carbono e nitrogênio, o que torna a temperatura M_s menor e conseqüentemente a austenita permanece estável após o resfriamento, resultando austenita retida estável. Nas temperaturas em que o teor de austenita em equilíbrio é elevado, o enriquecimento é menor, logo o resfriamento a temperatura ambiente leva a uma transformação martensítica completa [22].

2.4. Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica muito utilizada na caracterização microestrutural de materiais. Através dela é possível obter informações sobre a microestrutura na ordem de 10^{-8} cm (1\AA). Com esta técnica é possível fazer a identificação e quantificação das fases presentes, e até mesmo análise de textura e tensão superficial [21].

2.4.1. O Espectro de raio-X

O raio-x é uma radiação eletromagnética que se encontra no espectro entre a radiação ultravioleta e os raios gama, tendo a sua energia variando no intervalo de 200 eV a 1 MeV. Na técnica de difração, são utilizados raios-x de comprimento de onda variando de 0,5 a $2,5\text{\AA}$ [23].

Os raios-x são produzidos quando elétrons, dentro de um tubo de raios-x, são acelerados por um campo de alta tensão e colidem com um alvo metálico. A tensão do tubo determina a variação do comprimento de onda e intensidade dos raios-x produzidos, ou seja, o espectro gerado.

Na figura 4 é possível observar uma curva contínua, denominada radiação branca (Bremsstrahlung), além de dois picos intensos, denominados de radiação característica. As linhas características representam às transições dos elétrons entre diferentes níveis de energia, onde $K\alpha$ é a transição de elétrons da camada L para a camada K e $K\beta$ é a transição da camada M para a camada K. Para o estudo de difração de raios-x, são utilizados feixes monocromáticos pois apenas a linha $K\alpha$ possibilita melhores possibilidades de estudo [21, 23].

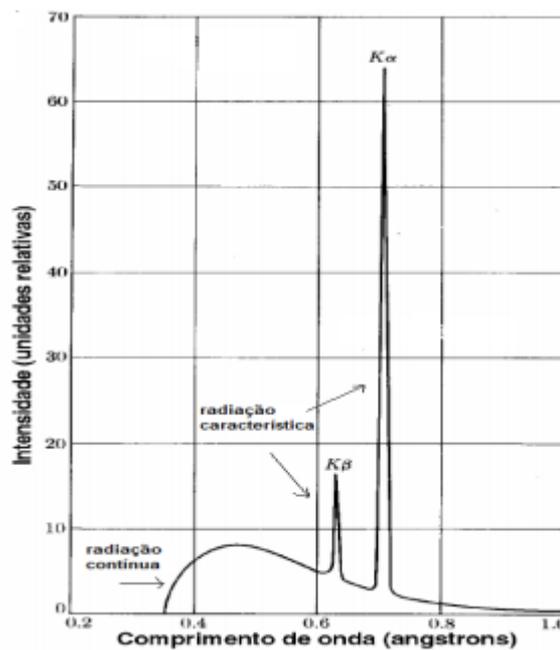


Figura 4: Representação de um espectro de emissão de raios-x. Adaptado de [23].

2.4.2. Lei de Bragg

W.L Bragg, em 1913, pela primeira vez na história utilizou essa técnica de maneira bem-sucedida para a determinação da estrutura cristalina de metais, ligas, polímeros, compostos orgânicos e inorgânicos [23].

A lei de Bragg é oriunda do espalhamento de ondas incidentes em um cristal e explica os efeitos de difração analisados nesta interação. Como é possível observar na figura 5, um raio-x que incide em uma amostra poderá continuar em sua direção original ou será disperso pelos elétrons dos átomos no material. Sempre que o feixe de raio-x se deparar em seu caminho com um átomo, o feixe será espalhado [24].

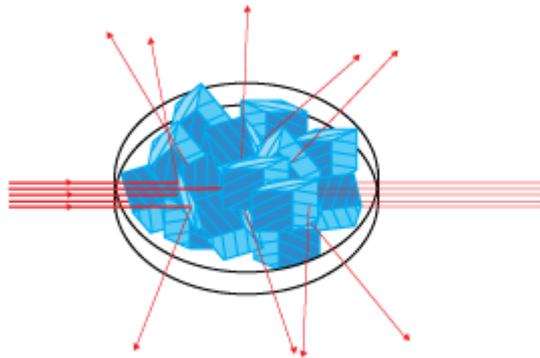


Figura 5: Espalhamento dos raios-x [24].

A lei de Bragg está interessada nos picos formados quando estes raios x espalhados possuem uma interferência construtiva, ou seja, isto ocorre quando as ondas destes raios, com fases separadas por um número inteiro de comprimento de onda, são somadas para formar uma nova onda com uma amplitude maior [24]. Para formar a interferência construtiva, as ondas de raios-x incidentes devem sofrer reflexão especular, isto é, o ângulo de incidência deverá ser igual ao ângulo de reflexão. Quando dois raios-x de uma mesma fonte se dispersam a partir de dois planos adjacentes, sua diferença de trajetória é um número inteiro de comprimento de onda originando em uma interferência construtiva [21].

Na figura 6, pode-se notar que a diferença de caminhos entre os dois raios é igual a $d \cdot \sin \theta$, onde θ é o ângulo de incidência. Na interferência construtiva entre os raios, esta diferença de caminho pode ser expressa em função de um número inteiro de comprimento de onda, resultando na equação 1 conhecida como Lei de Bragg [21, 25].

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda do raio-x utilizado, e n é um número inteiro.

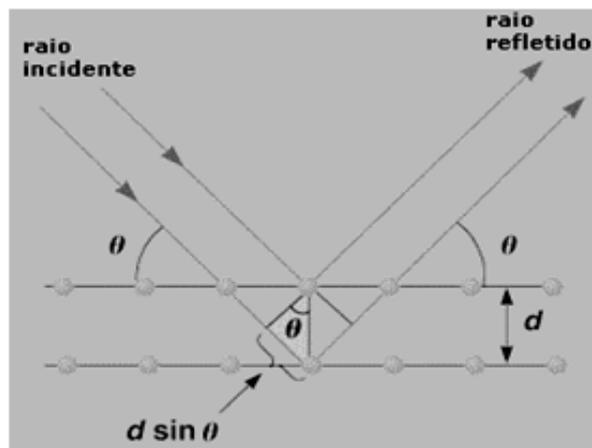


Figura 6: Difração de raios-x por um cristal [25].

2.4.3. Geometria de um difratômetro de raios-x

Na câmara de difração, a intensidade do feixe difratado é medida pelo escurecimento total que este produz num filme fotográfico. Uma medição microfotômetro do filme é necessária para converter este “escurecimento” em intensidade de raio-x. No difratômetro, a intensidade do feixe difratado é medida diretamente por um contador eletrônico. Os contadores convertem os raios-x que chegam em pulsos de corrente elétrica no circuito conectado ao contador. Esse

circuito conta o número de pulsos de corrente elétrica por unidade de tempo, e esse número é diretamente proporcional a intensidade do feixe de raio-x que entra no contador [24].

Nos difratômetros, a geometria mais utilizada é a de Bragg-Brentano. As principais características do difratômetro são mostradas na figura 7. Os raios-x saem de um tubo T e incidem em um cristal C. O ângulo entre o raio incidente e o cristal pode ser ajustado através da rotação do eixo O. O contador D é utilizado para medir a intensidade do raio difratado, e também pode ser rotacionado no eixo O. No experimento, o cristal é posicionado de forma que o seus planos que refletem formam um ângulo θ com o raio incidente, e D é ajustado em um ângulo 2θ [21].

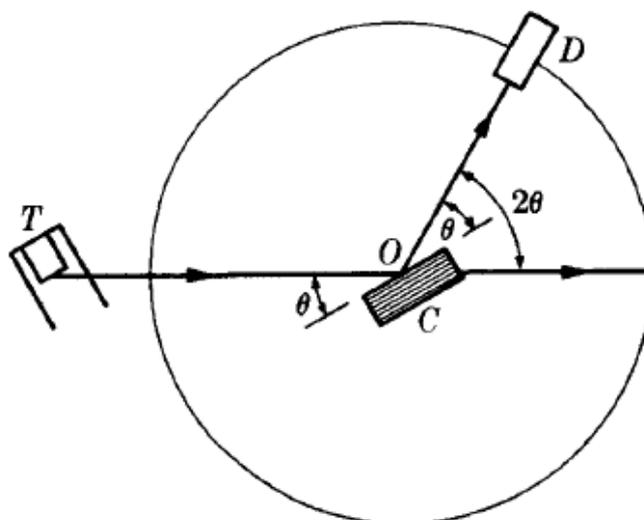


Figura 7: Difratômetro de raios-x [21].

Na figura 8 é mostrado um exemplo de difratogramas que é o padrão de difração obtido por contagens de um detector. Este padrão é um difratograma da intensidade, onde o eixo das ordenadas é a contagem por segundos (CPS) realizados pelo detector em função do ângulo 2θ , mostrado no eixo das abscissas. Através da posição das linhas de difração, é possível identificar as fases presentes, determinar os parâmetros de célula e os valores das distâncias interplanares (d) [25].

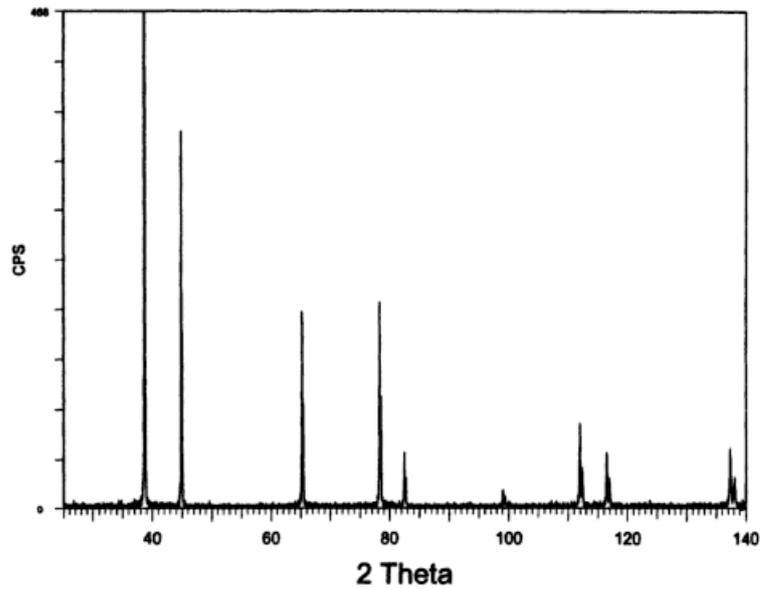


Figura 8: Difratograma padrão do Alumínio [23].

2.4.4. DRX em alta temperatura

Um acessório para aquecer de forma controlada a amostra paralelamente à obtenção dos difratogramas pode ser utilizado nas análises por difração de raios-x. Como resultado, são obtidos diversos difratogramas em tempos e temperaturas conhecidos de forma a estudar a mudanças de fases envolvidas e o equilíbrio do sistema.

2.5. Método de Rietveld

A introdução do método de Rietveld no meio científico foi importante no avanço da análise de padrões de difração, pois foi a primeira técnica que conseguiu trabalhar de forma confiável com a forte sobreposição dos picos de difração. Seu uso possibilita uma melhora do padrão de picos, quantificação das fases presentes, detecção de orientações preferenciais e rugosidades superficiais, entre outros. O método matemático de mínimos quadrados é utilizado no método de Rietveld para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis se tornem muito próximos dos perfis medidos [27].

Neste método, o ajuste de dados considera a varredura total e não somente uma fase do material analisado. A figura 9 mostra um difratograma calculado sendo ajustado a um difratograma observado.

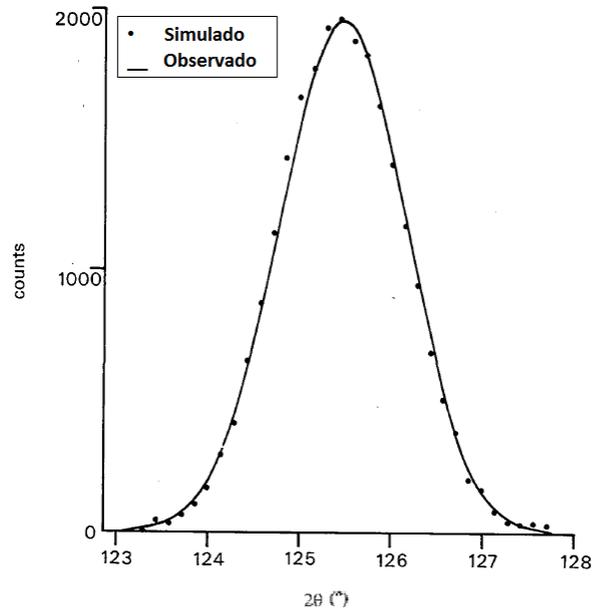


Figura 9: Exemplo de ajuste pelo Método de Rietveld. Adaptado de [27].

A equação 2 [26] relaciona os parâmetros necessários para ajustar o padrão de difração observado ao formato do pico.

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

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

s = fator de escala;

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

F_k = fator de forma (estrutura);

Φ = função do perfil de reflexão;

P_k = função de orientação preferencial;

A = fator de absorção do material;

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

O método dos mínimos quadrados é utilizado para ajustar o padrão de difração observado ao padrão de difração calculado [26]. Este método utiliza os valores obtidos em S_y , como mostra a equação 3, para minimizar os erros durante os ciclos do refinamento.

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3)$$

Onde: $W_i = 1/y_i$;

y_i = intensidade observada no i-ésimo passo;

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

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste estudo foi um aço inoxidável Super Martensítico, com a seguinte composição aproximada:

Tabela 3: Composição química do Aço SCR13

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

A figura 10 mostra uma das amostras submetidas ao ensaio de alta temperatura. Essas amostras originaram-se de um tubo laminado a quente, com diâmetro de 133 mm e espessura de parede de 22,25 mm. Este tubo foi inicialmente austenitizado na temperatura de 1000°C por aproximadamente meia hora, sendo posteriormente temperado. Seis Amostras com dimensões de 20 mm x 20 mm x 3 mm foram retiradas do tubo e submetidas a preparação metalográfica para retirada de sujeiras externas e garantir superfícies planas e polidas em todas as faces das amostras.

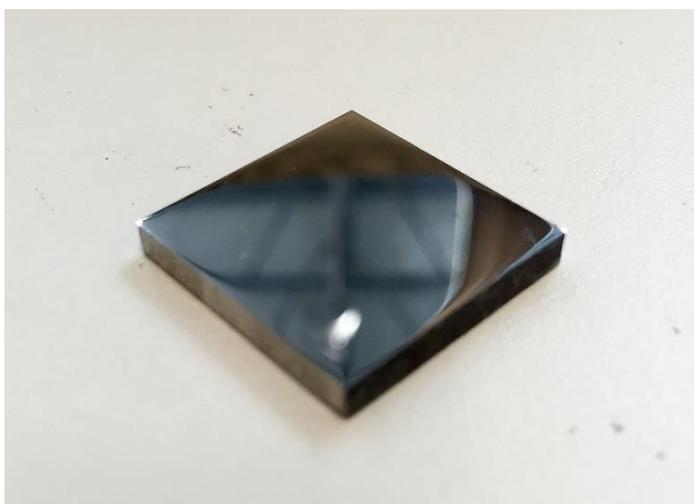


Figura 10: Amostra submetida ao ensaio.

As amostras foram então submetidas individualmente à faixa de temperatura de interesse (600°C -750°C) no interior de uma câmara de temperatura da marca Anton Paar® acoplada ao difrator de raios x, como mostra a figura 11. O aquecimento das amostras se realizou a uma taxa de 0,1°C/s. O tempo de permanência na temperatura de interesse foi de 4600 segundos (aproximadamente 1h15min).



Figura 11: Forno acoplado ao difratômetro de raios-x

A difração de raios-x foi realizada num Difrator modelo D8 Discover da marca Bruker, utilizando uma radiação de Co (com comprimento de onda de 1,79Å) e detector do tipo Point Scanning Detector, modelo Lynx Eye PSD. A corrente e a voltagem utilizadas foram 40 mA e 35 kV. A faixa de varredura angular foi de 10° a 110°, com incremento de 0,001° e velocidade de varredura 0,5 s/step.



Figura 12: Difratorômetro modelo D8 Discover

A quantificação das fases formadas foi realizada pelo Método de Rietveld, através do programa Diffpac Plus TOPAS (ver.4.2) apresentado na figura 13. Neste programa, são introduzidos os parâmetros tabelados do material sob análise. Após, o programa gera um difratograma calculado que posteriormente será refinado, através do difratograma obtido pelo experimento, utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados.

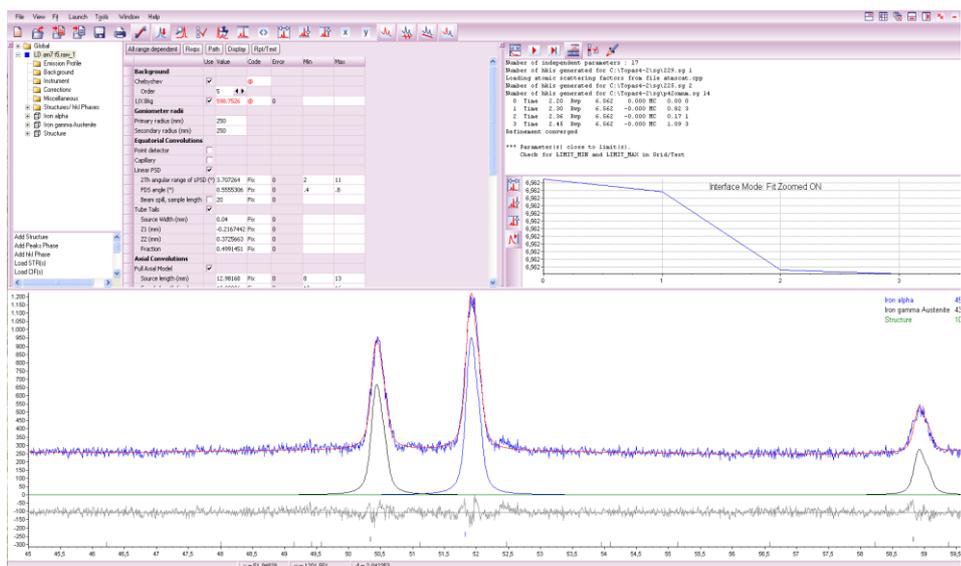


Figura 13: Quantificação pelo método de Rietveld pelo programa TOPAS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, são apresentados os resultados obtidos antes, durante e depois do aquecimento das amostras de aço supermartensítico. Cada uma destas fases será dividida conforme os sub-tópicos abaixo para investigação individual de cada etapa.

4.1. Varreduras antes do aquecimento

Esta etapa se refere aos resultados obtidos pelas varreduras realizadas antes do aquecimento das amostras. Como as amostras possuem exatamente a mesma estrutura e composição, é apresentado na figura 14 o difratograma típico obtido nestas amostras.

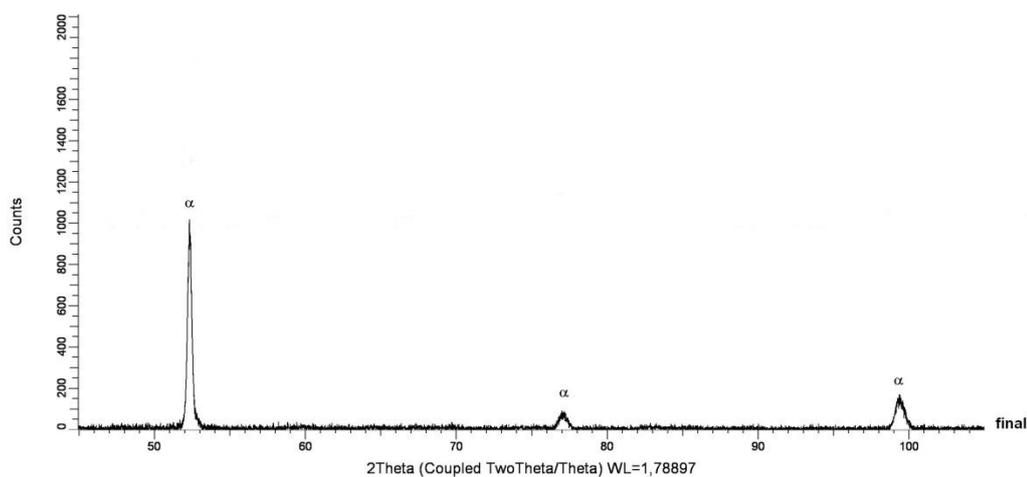


Figura 14: Difratômetro antes do aquecimento

Podemos observar na figura 14, a presença da fase cúbica de corpo centrado (CCC) referente à estrutura da martensita revenida, que é similar à do Ferro Alfa (Fe- α). Neste difratograma não se identifica a presença da austenita, Fe Gama (Fe- γ), que possui estrutura cúbica de face centrada (CFC).

4.2. Varreduras durante o tempo de permanência na temperatura de interesse

Esta etapa se refere aos resultados obtidos pelas varreduras realizadas antes do aquecimento e durante o tempo de permanência das amostras em cada temperatura de interesse. Assim, são apresentados os difratogramas sobrepostos em cada temperatura, ou seja, em cada temperatura são mostrados os difratogramas em cada intervalo de tempo investigado.

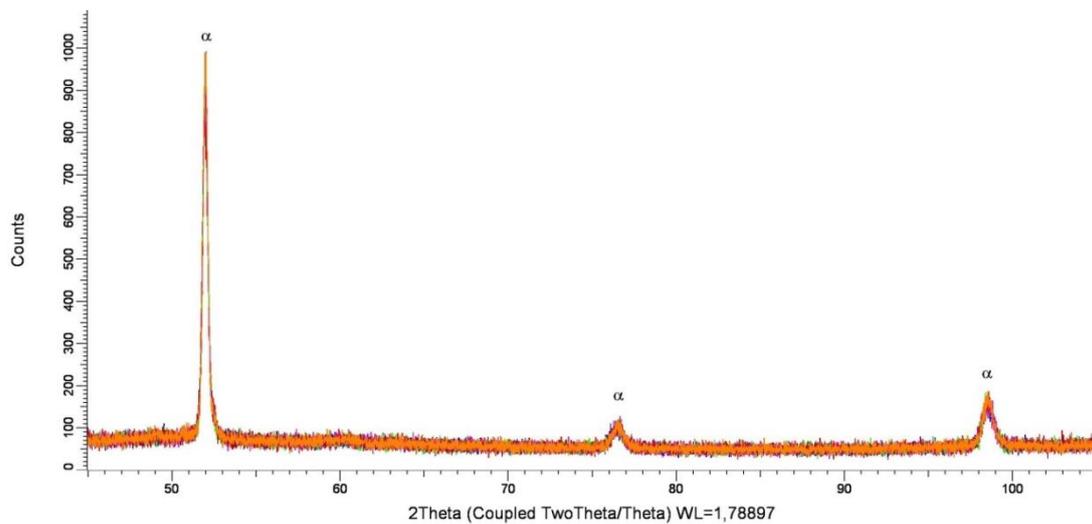


Figura 15: Difratogramas sobrepostos à temperatura de 600°C

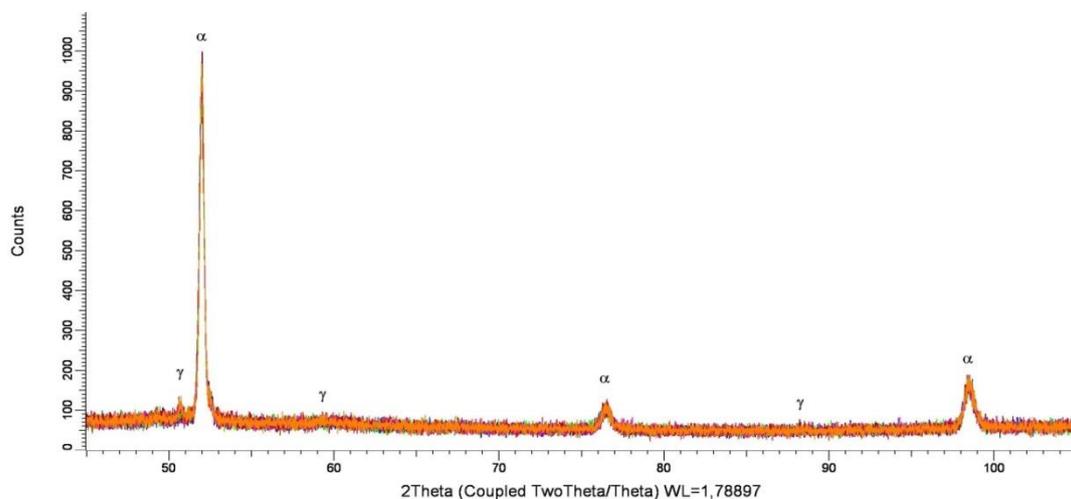


Figura 16: Difratogramas sobrepostos à temperatura de 650°C

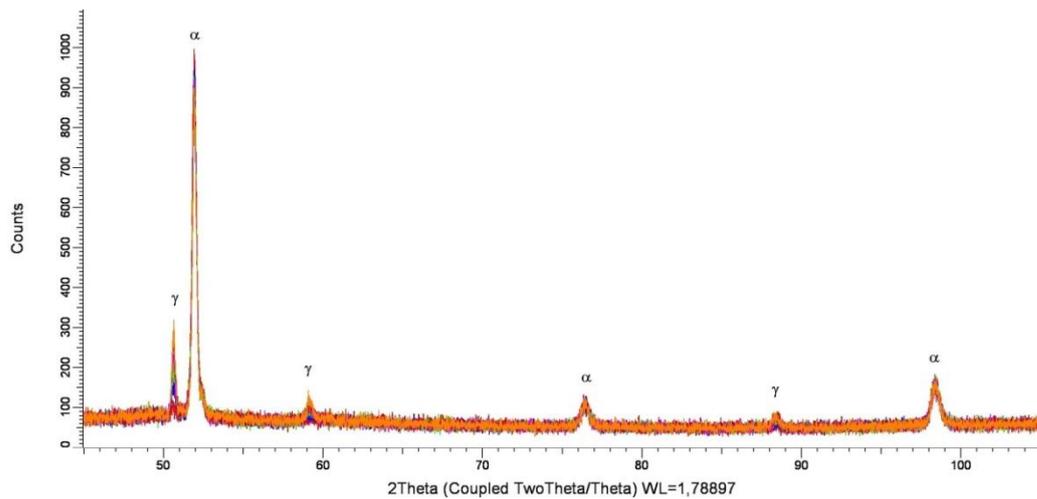


Figura 17: Difratomas sobrepostos à temperatura de 675°C

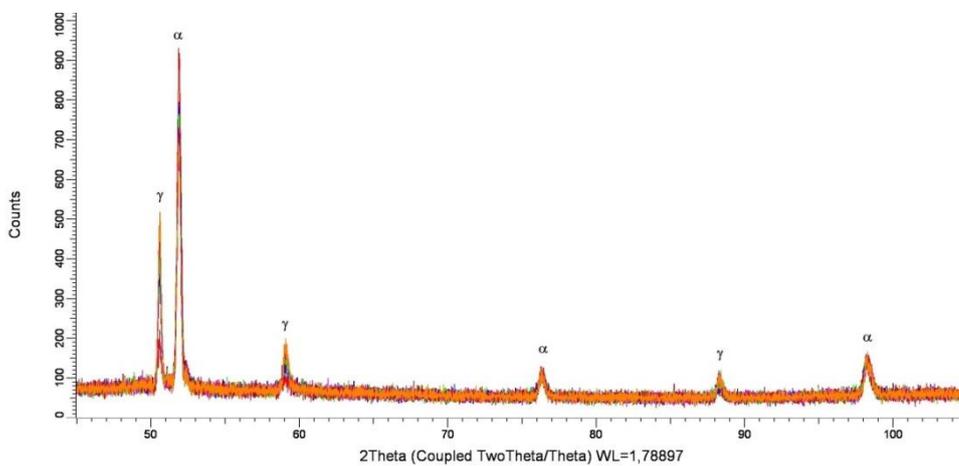


Figura 18: Difratomas sobrepostos à temperatura de 700°C

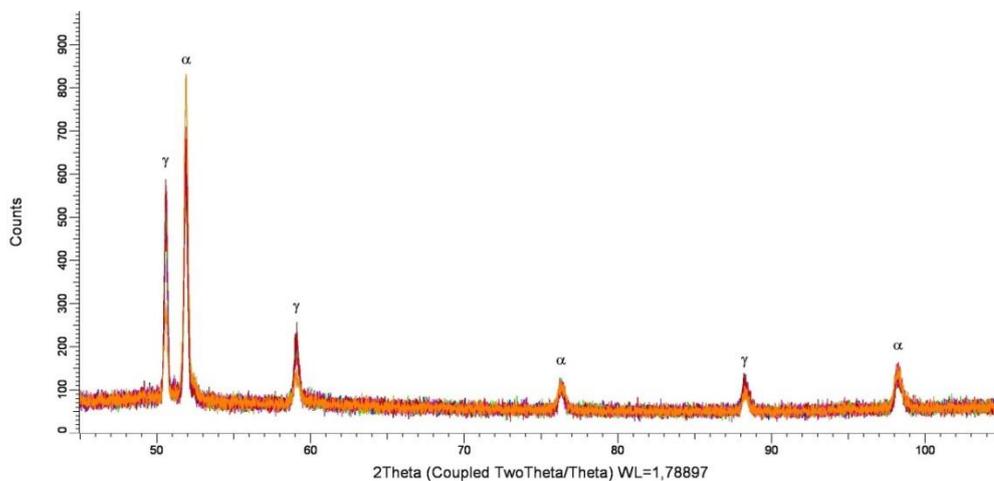


Figura 19: Difratomas sobrepostos à temperatura de 725°C

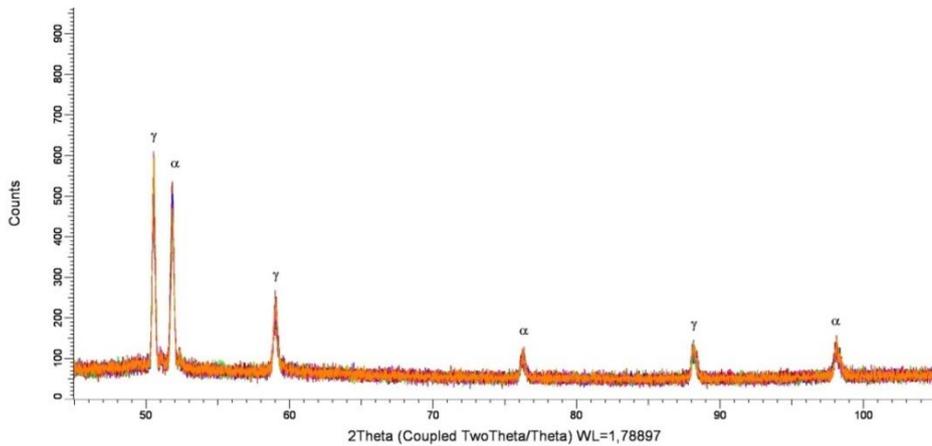


Figura 20: Difratogramas sobrepostos à temperatura de 750°C

Analisando-se as figuras 15 a 20, pode-se observar que a formação da fase CFC ocorre às expensas da fase CCC. Além disso, nota-se que a formação da fase CFC ocorre proporcionalmente ao aumento de temperatura, ou seja, temperaturas maiores formam mais quantidade de fase CFC.

Além disso, para poder observar melhor a evolução da presença da austenita reversa com o passar do tempo, na figura 21 foram colocados os 6 difratogramas referentes a cada varredura a 700°C. Com isso, nota-se que a presença da austenita reversa é diretamente proporcional ao tempo de permanência no forno.

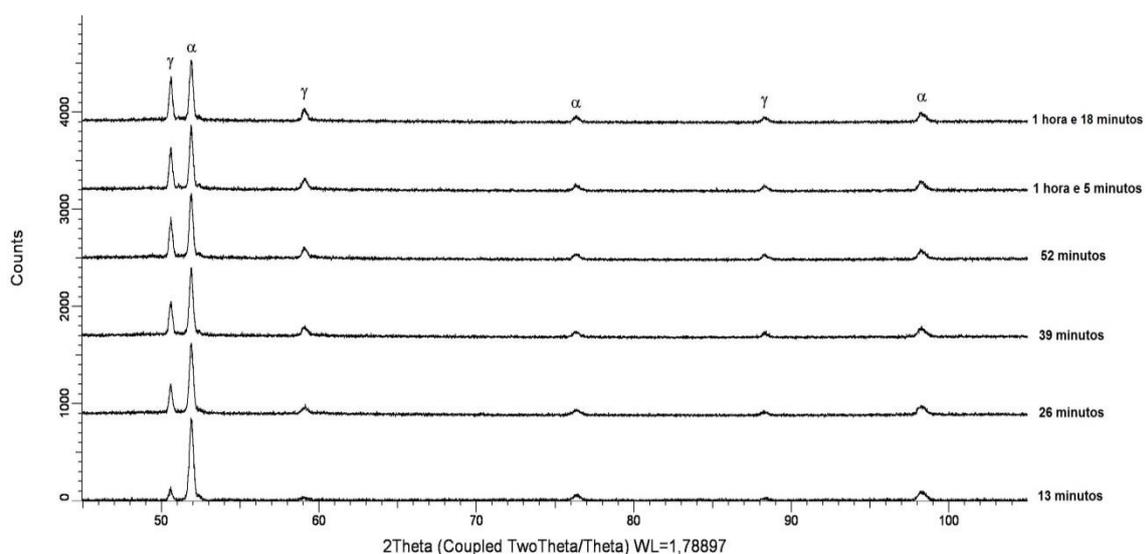


Figura 21: Difratogramas referentes as 6 varreduras na temperatura de 700°C

Estes fatos foram confirmados pelo cálculo das frações volumétricas das fases formadas em cada difratograma. Estas quantidades foram obtidas pelo ajuste de picos utilizando o método de Rietveld. A tabela 4.1 apresenta os valores calculados para o difratograma da última varredura (ou seja, no final do tempo de permanência no forno), em cada temperatura estudada.

Tabela 4: Valores calculados das frações volumétricas das fases CCC e CFC na última varredura em cada temperatura de ensaio.

	600°C		650°C		675°C		700°C		725°C		750°C	
	CCC	CFC	CCC	CFC	CCC	CFC	CCC	CFC	CCC	CFC	CCC	CFC
%vol	98,75	1,25	95,47	4,37	77,47	20,98	55,02	42,17	47,46	52,54	37,4	60,64

4.3. Varreduras após o resfriamento

Esta etapa apresenta os resultados obtidos pelas varreduras realizadas após o resfriamento completo das amostras. Os difratogramas apresentados nas figuras 22 a 27 ilustram as fases que foram encontradas neste experimento.

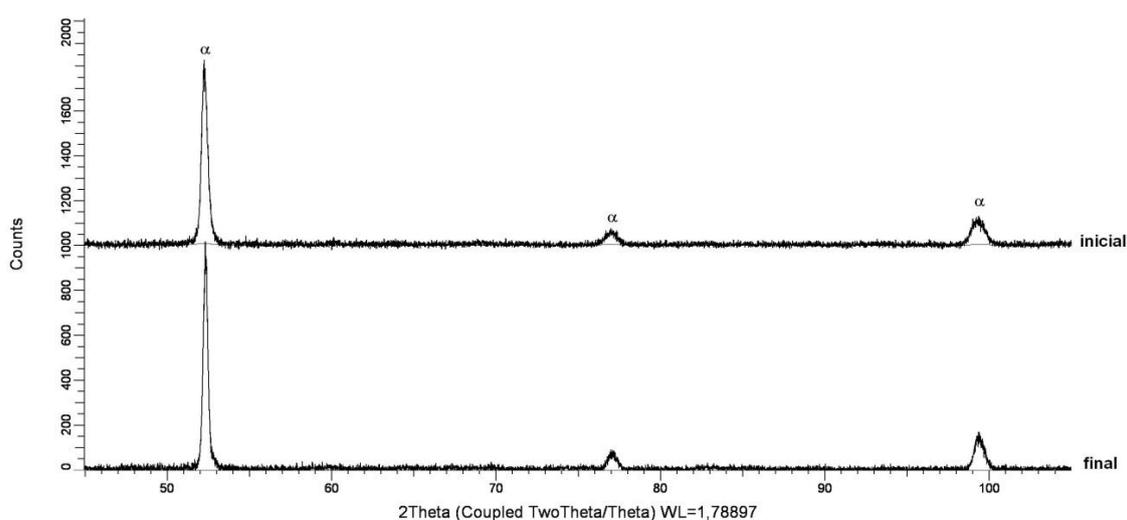


Figura 21: Difratograma antes do aquecimento e após o resfriamento da amostra submetida à temperatura de 600°C

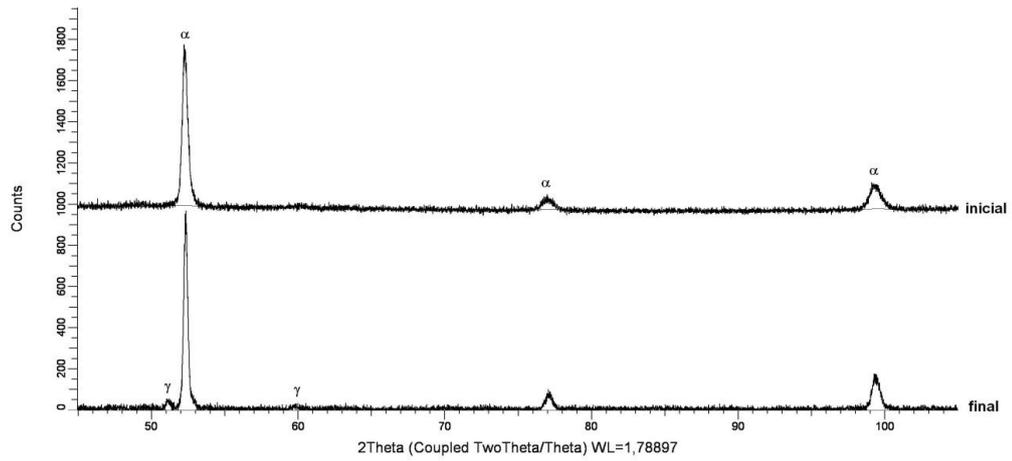


Figura 22: Difratoograma antes do aquecimento e após o resfriamento da amostra submetida à temperatura de 650°C

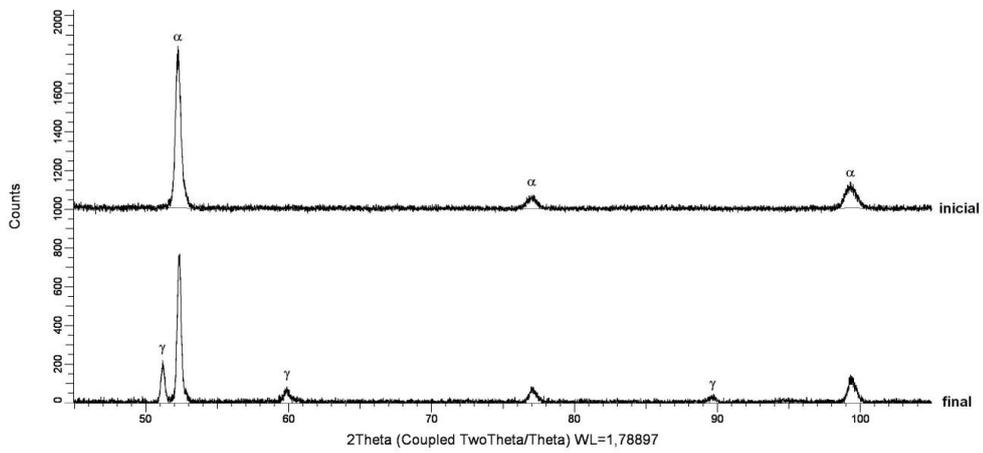


Figura 23: Difratoograma antes do aquecimento e após o resfriamento da amostra submetida à temperatura de 675°C

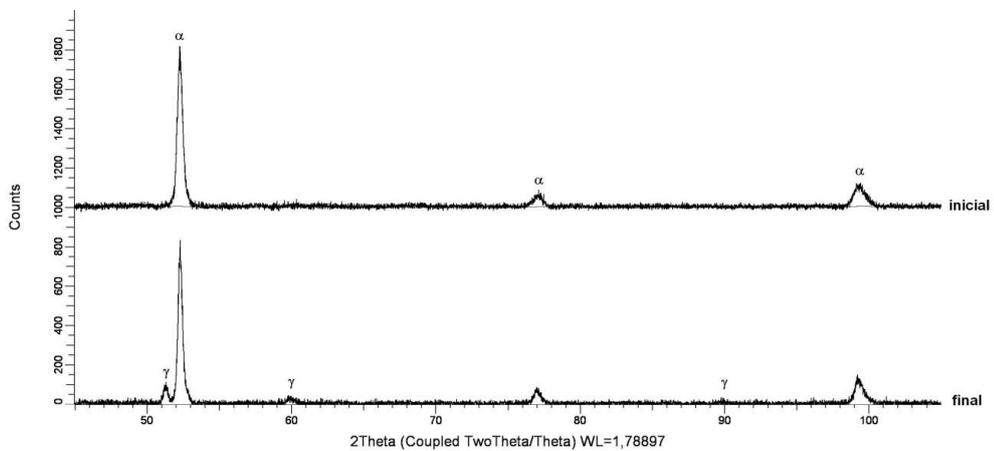


Figura 24: Difratoograma antes do aquecimento e após o resfriamento da amostra submetida à temperatura de 700°C

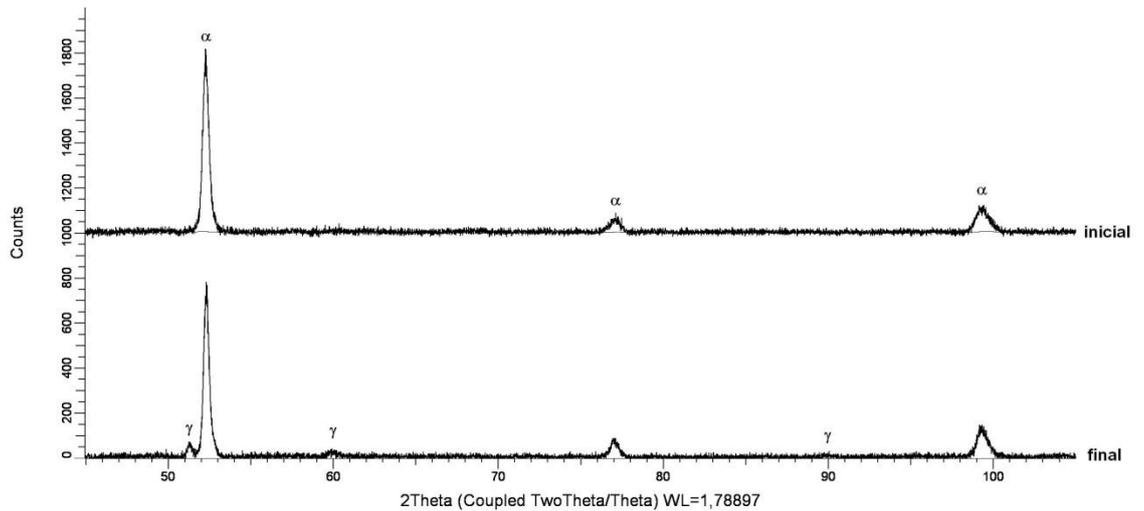


Figura 25: Difratoograma antes do aquecimento e após o resfriamento da amostra submetida à temperatura de 725°C

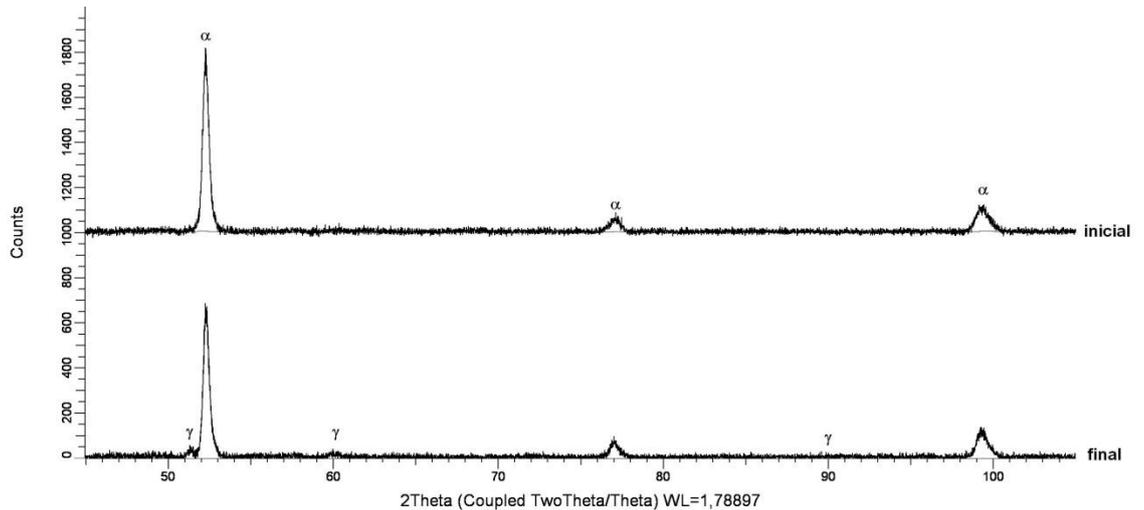


Figura 26: Difratoograma antes do aquecimento e após o resfriamento da amostra submetida à temperatura de 750°C

Analisando-se as figuras 22 a 27, podem-se observar os difratogramas antes do aquecimento e após o resfriamento para cada temperatura de ensaio. Na figura 22, que corresponde ao ensaio realizado a 600°C, observou-se que após o resfriamento a fase α é a que se destaca no difratograma, ou seja, não há austenita retida presente na microestrutura. Na figura 23, pode-se notar o surgimento da fase γ , e esta fase se

apresenta em maior quantidade na figura 24, que corresponde à temperatura de 675°C, resultando em um pico. Após esta temperatura, a quantidade de austenita retida no aço após o resfriamento passa a sofrer um decréscimo, como é possível observar nas figuras 25, 26 e 27. Foram então calculadas as frações volumétricas das fases resultantes, conforme apresentado na tabela 5.

Tabela 5: Valores dos teores de CCC e CFC após o resfriamento de cada temperatura de ensaio.

	600°C		650°C		675°C		700°C		725°C		750°C	
	CCC	CFC										
%vol	98,36	1,64	92,58	7,42	76,39	23,61	93,59	6,41	96,64	4,36	92,13	7,87

5. DISCUSSÃO

Os ensaios realizados nas diferentes temperaturas revelou a formação de quantidades significativas de austenita reversa em temperaturas superiores a 600° e de austenita retida na matriz martensítica após a etapa de resfriamento do aço.

Os ensaios em diferentes temperaturas revelaram que, ao longo de um determinado intervalo de tempo, a quantidade de austenita reversa formada aumenta proporcionalmente ao tempo de permanência no forno. De forma similar, observa-se que à medida que a temperatura de interesse aumenta a quantidade total de austenita reversa formada também aumenta. A figura 28 ilustra este comportamento do aço supermartensítico onde uma curva crescente no gráfico **% volume de austenita reversa X temperatura de permanência** é apresentada.

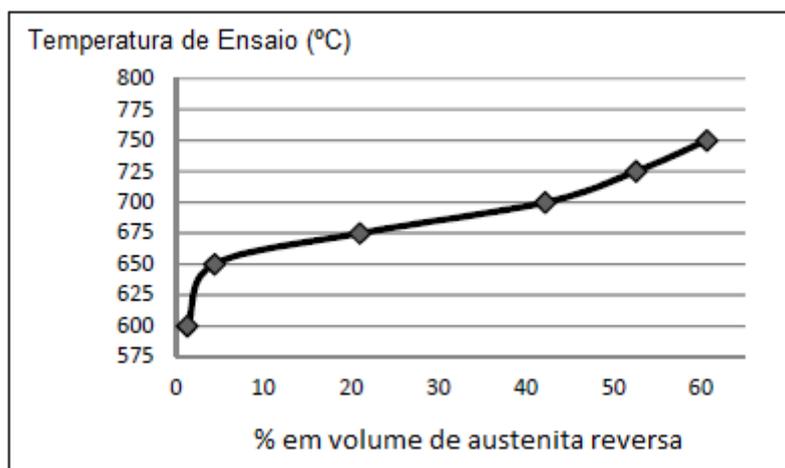


Figura 27: Evolução da austenita reversa em diferentes temperaturas de ensaio.

.O resfriamento das amostras, a partir de cada temperatura de interesse, revelou diferentes quantidades de austenita retida na matriz martensítica. Observou-se que, esta quantidade de austenita retida aumentava proporcionalmente à temperatura de ensaio, até um determinado ponto em que o valor total formado diminuía. A figura 29 ilustra este comportamento.

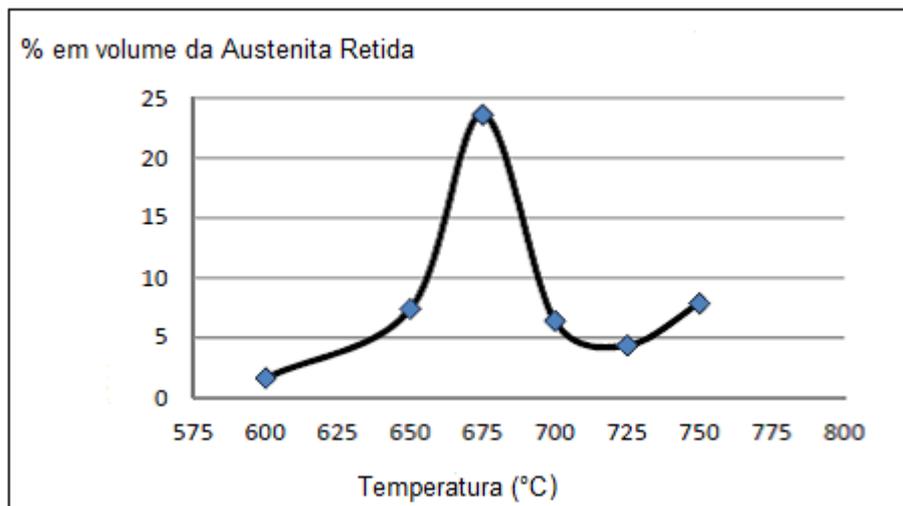


Figura 28: Evolução da austenita retida após resfriamento de diferentes temperaturas de ensaio

Observa-se que, o SCR13 possui uma temperatura crítica (675°C), na qual se obtêm um valor máximo de austenita retida, sendo este calculado como 23,61 %vol. Este resultado indica um ponto importante em relação ao material, pois a partir do mesmo, pode-se determinar o intervalo crítico de temperatura no qual o aço deve ser manipulado.

Assim, verifica-se que este aço, quando submetido a processos em intervalos de temperatura entre 650°C e 700°C, tenderá a reter maiores quantidades de austenita na sua matriz após o resfriamento. Logo, este aço deve ser trabalhado em temperaturas abaixo de 650°C ou acima de 700°C, pois este efeito pode ser prejudicial e comprometer o desempenho destes aços onde a austenita retida pode promover a criação posterior de estruturas martensíticas extremamente frágeis e com estrutura cristalina diferente da matriz.

A existência de um ponto crítico e de uma faixa de temperaturas que gerem condições adversas (como a formação de altos valores de austenita retida), permite um melhor planejamento de uso deste aço. A definição destes valores de temperatura

permite, por exemplo, que se escolham temperaturas de serviço, de tratamentos térmicos e de soldagem que evitem a formação de altos teores de austenita retida na rede.

Assim, podemos notar que não existe uma relação direta entre a formação da austenita reversa e da austenita retida, pois valores maiores de austenita reversa não necessariamente produzem maior quantidade de austenita retida.

6. CONCLUSÕES

- Aços Inoxidáveis Supermartensítico (13% Cr), quando aquecidos em intervalos de tempo de até 4600s na faixa de temperaturas de 600° a 750°C revelam a formação de quantidades significativas de austenita reversa durante a fase de aquecimento e de austenita retida na matriz após a etapa de resfriamento;
- A quantidade de austenita reversa é diretamente proporcional ao tempo de permanência na temperatura de interesse;
- A quantidade de austenita reversa total é diretamente proporcional à temperatura de aquecimento;
- A quantidade de austenita retida não possui comportamento linear em relação à temperatura de aquecimento, i.e., temperaturas maiores não produzem necessariamente maior quantidade de austenita retida;
- A faixa de temperatura entre 650°C e 700°C revela a existência de um ponto crítico, a 675°C, onde a produção de austenita retida é máxima, diminuindo significativamente após esta temperatura.

7. TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para futuras investigações a serem realizadas no aço inoxidável supermartensítico com 13%Cr, propõe-se:

1. Realização de ensaios e análise das transformações ocorridas no SCR13 em tempos superiores a 4600 segundos, de modo a verificar-se o comportamento do aço em longos tempos de permanência em temperatura elevadas;
2. Compilação de dados para criação de curvas do tipo TTT (tempo, temperatura, transformação) em tempos de até 10000 segundos, de modo a obter-se uma base de análise gráfica das transformações ocorridas em diferentes tempos e temperaturas.

8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] DAVIS, J.R., **ASM Specialty Handbook – Stainless Steel**, 1 ed., ASM International, 1994
- [2] WEBER, J.; SCHLAPFER, H.W. **Austenitic-Ferritic Duplex Steels**, SULZER Brothers Limited, Wintertur – Switzerland, p.1-10, 1986.
- [3] METALS HANDBOOK, Properties and Selection Iron, v. 1, 1990.
- [4] K. Takano, M. Sakakibara, T. Matsui, and S. Takaki. **Effects of Alloying Elements and Microstructure on Corrosion Resistance and Hardness of Martensitic Stainless Steels**. *Tetsu to Hagane*, 86:123-130, 2000.
- [5] R. Castro and J. J. De cadeney. **Welding Metallurgy of Stainless and Heat-Resisting Steels**. Cambridge University Press, Cambridge, 1974.
- [6] BOJACK, A., ZHAO, L., *et al* "In-situ determination of austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel." **Materials Characterization**, v. 71, p. 77-86, 2012.
- [7] CARROUGE, D. **Transformation in Supermartensitic Stainless Steels**. Tese, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom, 2002. 195 pp.
- [8] MA, X.P., WANG, L.J., LIU, C.M., SUBRAMANIAN, S.V. "Role of Nb in low interstitial 13Cr super martensitic stainless steel." **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 22-23, p. 6812-6818, 2011.
- [9] CAMILLO, A. P. C., ROVERE, C. A., AQUINO, J. M., *et al*. "Efeito do

revenido na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos.”

Revista Escola de Minas, v. 63, n. 1, p. 117-122, 2010.

[10] MARCHEBOIS, H., ALAMI, H. EL, *et al.* “Sour Service limits of 13Cr and Super 13Cr stainless steels for OCTG: effect of environmental factors.” **NACE corrosion 2009**, n. 9084, 2009.

[11] KONDO, K., UEDA, M., OGAWA, K. *et al.* "Alloy Design of Super 13 Cr Martensitic Stainless Steel (Development of Super 13 Cr Martensitic Stainless Steel for Line Pipe-1)". **Supermartensitic Stainless Steels '99'**. Bélgica, p. 11–18, 1999.

[12] ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-3 (2011): **Petroleum and natural gas industries Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production Part 3:Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys.**

[13] JMENG, J., CHAMBERS, B., YUNOVICH, M. *et al.* “Effect of Alloying on Environmental Cracking Resistance of Stainless in CO₂. Environments with and without small amount of H₂S.” **Corrosion**, n. 1277, p. 1-15, 2012.

[14] **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels**, 2 ed., London, International Molybdenum Association, 2009.

[15] GUNN, R.N., **Duplex Stainless Steels: Microstructures, Properties and Applications**. 1 ed. England, Abington Publishing, 1997.

- [16] FOLKARD, E., **Welding Metallurgy of stainless steel**, New York, Springer-Verlag Wien, 1988.
- [17] ALVAREZ-ARMAS, I., DEGALLAIX-MOREUI, S., **Duplex Stainless Steels**. 1 ed. London, ISTE, 2009.
- [18] BHADESHIA, H. K. D. H., HONEYCOMBE, R. W. K., **Steels Microstructure and Properties**. 3 ed, London, Elsevier Ltd, 2006.
- [19] SINGH, S., NANDA, T. "Effect of Alloying and Heat Treatment on the Properties of Super Martensitic Stainless Steels". **International Journal of Engineering Technology and Scientific Research**, v. 1, n. 1, p. 6–9, 2013.
- [20] RODRIGUEZ, T.F.M. et al. "Quantificação de austenita retida por meio de difração de raios-X". **66º CONGRESSO ANUAL DA ABM**, p. 1780-1791, São Paulo, 2011.
- [21] CULLITY, B.D., **Elements of X-Ray Diffraction**, 1 ed., Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [22] J. K. Solberg, E. V. Ladanova, G. Rorvik, and P. E. Kvaale. "Post Weld Heat Treatment Response of Coarse Grained Heat Affected Zone in a Supermartensitic Stainless Steel". **Supermartensitic Stainless Steels**, p. 56-63, Belgium, 1999.
- [23] SURYANARAYANA, C., NORTON, M.G., **X-Ray Diffraction: A Practical Approach**, 1 ed., New York, Plenum Press, 1998.
- [24] Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science – University of Cambridge. Disponível em <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/bragg.php>>

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

[26] YOUNG, R.A., **The Rietveld Method**, 1 ed., New York, Oxford University Press, 1995.

[27] RIETVELD, H. M. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", **J. Appl. Cryst.** v. 2, n. 2, pp. 65-71, June 1969.

[28] L. Yuan, D. Ponge, J. Wittig, P. Choi, J.A. Jiménez, D. Raabe, "Nanoscale austenite reversion through partitioning, segregation and kinetic freezing: Example of a ductile 2 GPa Fe-Cr-C steel", **Acta Materialia** (2012) 1359-6454.