

Universidade Federal de Santa Catarina  
Centro de Blumenau  
Centro Tecnológico de Ciências Exatas e Educação  
Coordenadoria Especial de Engenharia de Materiais

Felipe Michels

INFLUÊNCIA DO TEOR DE ENXOFRE NA TENACIDADE AO  
IMPACTO DO AÇO INOXIDÁVEL 13Cr-4Ni DESOXIDADO AO  
ALUMÍNIO

Blumenau  
2022

Felipe Michels

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE ENXOFRE NA TENACIDADE AO  
IMPACTO DO AÇO INOXIDÁVEL 13Cr-4Ni DESOXIDADO AO  
ALUMÍNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha

Blumenau  
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Michels, Felipe

Influência do teor de enxofre na tenacidade ao impacto  
do aço inoxidável 13Cr-4Ni desoxidado ao alumínio / Felipe  
Michels ; orientador, Marcio Roberto da Rocha, 2022.  
88 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,  
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Aço inoxidável. 3.  
Enxofre. 4. Tenacidade ao impacto. 5. Inclusões não  
metálicas. I. Rocha, Marcio Roberto da. II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de  
Materiais. III. Título.

**Felipe Michels**

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE ENXOFRE NA TENACIDADE AO  
IMPACTO DO AÇO INOXIDÁVEL 13Cr-4Ni DESOXIDADO AO  
ALUMÍNIO**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Felipe Michels (acadêmico)

**Comissão Examinadora**

---

Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha  
Universidade Federal de Santa Catarina  
Orientador

---

Prof. Dr. Wanderson Santana da Silva  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto  
Universidade Federal de Santa Catarina

Blumenau, 19 de Julho de 2022

# Agradecimentos

Aos meus pais, Joanilce e Aroldo, e ao meu irmão Rodrigo, por todo o suporte necessário durante a graduação, me apoiando durante toda a trajetória dentro e fora da Universidade. À toda minha família.

À minha namorada Eduarda pelo incentivo, apoio e carinho durante os momentos difíceis e felizes que permearam minha graduação.

Aos meus amigos, que compartilharam alegria e descontração durante minha jornada acadêmica.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha, pelo suporte, conselhos e orientação durante a realização desta pesquisa.

À pesquisadora assistente da Polytechnique Montreal, Laura Pressi, por todo o auxílio e amparo durante minha trajetória em Montreal, possibilitando colaborar com o projeto.

Ao diretor de pesquisa, prof. Dr. Jean-Philippe Harvey, pela oportunidade de intercâmbio e pela confiança em mim. Obrigado pela sua atenção e dedicação que me guiaram durante a pesquisa, assim como pelo apoio financeiro fornecido.

À todos os meus colegas e amigos da Polytechnique Montreal, CMQ, IREQ e CRCT, que de alguma forma auxiliaram e contribuíram para este projeto.

Aos meus amigos que fizeram parte desta jornada em Montreal, compartilhando experiências e momentos incríveis e me ajudando diariamente.

# Resumo

Falhas em componentes para hidrogenação como pás e palhetas de turbinas estão, geralmente, relacionadas à fenômenos de fadiga, corrosão sob tensão e corrosão sob fadiga. A presença de inclusões não metálicas nestes materiais, utilizados em ambientes agressivos, pode favorecer a formação de pontos de corrosão por pite, os quais atuam como concentradores de tensão, diminuindo a vida útil da peça. Assim, a necessidade de produtos de maior qualidade aumenta a demanda por processos de fundição mais exigentes e otimizados, o que envolve a melhoria dos procedimentos de limpeza química do aço para aumentar a vida destes componentes. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do teor de enxofre na formação de inclusões não metálicas, na microestrutura e na tenacidade ao impacto do aço inoxidável 13Cr-4Ni (ASTM A240) desoxidado ao alumínio. Para isto foram fundidos 4 tarugos do aço inoxidável 13Cr-4Ni em um forno à indução, com concentrações de enxofre iguais a 951 ppm, 396 ppm, 67 ppm e 20 ppm. Foram utilizados 2,5g de alumínio por quilo de aço para realizar a desoxidação e controlar o teor de oxigênio presente. Após a fusão e desmoldagem, cada tarugo foi usinado e seccionado para produzir amostras em seu estado bruto de fusão e tratado termicamente por têmpera e revenimento. Os tarugos foram avaliados quanto a sua tenacidade ao impacto, a dureza, e quanto a presença e quantidade de inclusões e microestrutura presente. Os resultados indicaram que, com o decréscimo do teor de enxofre no aço, maior é a tenacidade ao impacto do material. O teor de oxigênio foi reduzido e controlado a partir da adição de alumínio, no entanto, observou-se a necessidade de cuidar dos fenômenos de reoxidação do aço. Seguindo a metodologia de processo definida no estudo, foi possível obter um tarugo com 20 ppm de enxofre. Disto resultou em uma baixa densidade de inclusões e, para a amostra tratada termicamente, uma média de 142 Joules de absorção de energia, representando uma elevada tenacidade ao impacto a partir de uma microestrutura martensítica refinada. Para os tarugos com valores superiores de enxofre foi verificado a presença de maior quantidade de sulfetos e óxidos na microestrutura que impactaram negativamente na absorção de energia do material. Por fim, constata-se que o nível de enxofre no aço deve ser controlado de modo a minimizar densidade de inclusões do tipo sulfeto, garantindo um material de melhor qualidade e, por consequência, aumentando a vida útil da peça.

**Palavras-Chave:** 1. Aço inoxidável martensítico. 2. Inclusões não metálicas. 3. Enxofre. 4. Sulfetos. 5. Tenacidade ao impacto.

# Abstract

Failures in hydropower components such as turbine blades and vanes are usually related to fatigue, stress corrosion and fatigue corrosion process. The presence of non-metallic inclusions in these materials, used in aggressive environments, can lead to the formation of pitting corrosion sites, which act as stress concentrators, decreasing the life of the part. Thus, the necessity for higher quality products increases the demand for more rigorous and optimized casting processes, which involves improving the steel cleanliness procedures to increase the lifetime of these components. The present work aimed to evaluate the influence of sulfur content on the formation of non-metallic inclusions, on the microstructure and on the impact toughness of aluminum deoxidized 13Cr-4Ni stainless steel (ASTM A240). For this, 4 billets of 13Cr-4Ni stainless steel were cast in an induction furnace, with sulfur concentrations of 951 ppm, 396 ppm, 67 ppm, and 20 ppm. In order to control the oxygen content in the steel, 2.5g of aluminum were added per kilogram of steel. After melting and demolding, each billet was machined and sectioned to produce samples in the as cast and heat treated (quenching and tempering) condition. The billets were evaluated in terms of their impact toughness, hardness, and the presence and amount of inclusions and microstructure. The results indicated that with decreasing sulfur content in the steel, the material's impact toughness increased. The oxygen content was reduced and controlled with the addition of aluminum, however, special care must be taken regarding the reoxidation phenomena of the steel. Following the process methodology defined in this work, it was possible to obtain a billet with 20 ppm sulfur. This resulted in a low inclusions density and, for the heat-treated sample, an average of 142 Joules of energy absorption, which represents a high impact toughness from a refined martensitic microstructure. The billets with higher sulfur contents showed a large quantity of sulfides and oxides in the microstructure that had a negative impact on the energy absorption of the material. Finally, it can be concluded that the sulfur content in the steel should be controlled in order to minimize the density of sulfide inclusions, ensuring a better quality material and, therefore, increasing the service life of the part.

**Keywords:** 1. Martensitic stainless steel. 2. Non metallic inclusions. 3. Sulfur. 4. Sulfides 5. Impact toughness.

# Lista de figuras

Figura 1 – Relação entre o ataque corrosivo em um aço inoxidável austenítico em função do teor de carbono [1]. . . . .	18
Figura 2 – Modelo esquemático de uma turbina hidráulica [2]. . . . .	20
Figura 3 – Diagrama de equilíbrio pseudo binário Fe-Cr [3]. . . . .	21
Figura 4 – Diagrama TRC de um aço CA6NM [3]. . . . .	22
Figura 5 – Diagrama de Schaeffler para aços ligados cromo-níquel. O ponto indica a localização do aço CA6NM no diagrama [4]. . . . .	23
Figura 6 – Estrutura martensítica de um aço CA6NM [5]. . . . .	25
Figura 7 – Esquema ilustrativo da morfologia de uma estrutura martensítica [6]. . . . .	25
Figura 8 – Pás Francis que sofreram o fenômeno de erosão por cavitação [7]. . . . .	28
Figura 9 – Efeito do Mo na resistência a corrosão de um aço 13Cr-0,025C0,45Mn em (a) ambientes contendo CO <sub>2</sub> à 180 °C e (b) em ambientes ricos em sulfetos [8]. . . . .	30
Figura 10 – Efeito dos desoxidantes na solubilidade do oxigênio no ferro e níquel à 1600 °C. Adaptado de [9]. . . . .	33
Figura 11 – Morfologia de crescimento dos óxidos em função da atividade de oxigênio local e alumínio. Adaptado de [10]. . . . .	34
Figura 12 – Morfologia das inclusões de alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) em função da concentração estimada de oxigênio e alumínio. Adaptado de [11]. . . . .	35
Figura 13 – Morfologia típicas de sulfetos. (a) Tipo I: sulfeto globular; (b) Tipo II: MnS Eutético alongado; Tipo III: MnS facetado poliédrico. Adaptado de [12]. . . . .	36
Figura 14 – Correlação dos efeitos de alumínio e enxofre nas propriedades de ductilidade e resistência ao impacto de um aço médio carbono normalizado. Adaptado de [13]. . . . .	37
Figura 15 – Superfície de fratura longitudinal evidenciando os sulfetos de manganês alongados (traços verticais) em um aço temperado [14]. . . . .	37
Figura 16 – Fluxograma das etapas do estudo. . . . .	39
Figura 17 – Forno VIP durante o processo de fundição. . . . .	40
Figura 18 – Molde refratário revestido de alumina. . . . .	41
Figura 19 – Solubilidade do oxigênio (ppm) no aço fundido 13Cr-4Ni em função da temperatura. . . . .	43
Figura 20 – Correlação entre nível de oxigênio (ppm) no fundido em função da adição de alumínio no banho à 1670 °C. . . . .	44



Figura 21 – Efeito da adição de enxofre (g) no nível de enxofre (ppm) no fundido à uma temperatura de 1670 °C. . . . .	44
Figura 22 – Representação das seções cortadas e analisadas de um tarugo fundido. .	47
Figura 23 – Representação esquemática das amostras retiradas para caracterização microestrutural e dureza. . . . .	49
Figura 24 – Função "Esticar e Montar" - Software Keyence. . . . .	50
Figura 25 – Função <i>threshold</i> - Software Keyence. . . . .	50
Figura 26 – Especificação geométrica utilizada para a usinagem do corpo de prova de impacto (mm). . . . .	51
Figura 27 – Tenacidade ao impacto dos tarugos fundidos, no seu estado bruto de fusão (SB) à esquerda e tratado termicamente (ST) à direita. Linha azul - Requisito indicado pela H.-Q. Bola preta - Nível de oxigênio. Bola amarela - Nível de Enxofre. . . . .	54
Figura 28 – Superfícies de fratura de todas as amostras testadas após ensaio de impacto Charpy. . . . .	55
Figura 29 – Valores de dureza Brinell mensurados para todas as amostras analisadas, no estado bruto de fusão (SB) à esquerda e tratados termicamente (ST) à direita. Requisito máximo indicado pela H.-Q. Bola preta - Nível de oxigênio. Bola amarela - Nível de Enxofre. . . . .	57
Figura 30 – Presença de inclusões não metálicas no tarugo fundido com 951 ppm de enxofre. Magnificação de 500x. Figura a) - amostra SB1; Figura b) - amostra ST1. . . . .	58
Figura 31 – Alteração da morfologia dos sulfetos entre a amostra bruta de fusão e com tratamento térmico para a amostra com 951 ppm de enxofre. Magnificação de 1000x. Figura a) - amostra SB1; Figura b) - amostra ST1. . . . .	59
Figura 32 – Presença de inclusões não metálicas no tarugo fundido com 396 ppm de enxofre. Magnificação de 500x. Figura a) - amostra SB2; Figura b) - amostra ST2. . . . .	60
Figura 33 – Alteração da morfologia dos sulfetos entre a amostra bruta de fusão e com tratamento térmico para a amostra com 396 ppm de enxofre. Magnificação de 1000x. Figura a) - amostra SB2; Figura b) - amostra ST2. . . . .	61
Figura 34 – Presença de inclusões não metálicas no tarugo fundido com 67 ppm de enxofre. Magnificação de 500x. Figura a) - amostra SB3; Figura b) - amostra ST3. . . . .	62
Figura 35 – Presença de inclusões não metálicas no tarugo fundido com 20 ppm de enxofre. Magnificação de 500x. Figura a) - amostra SB4; Figura b) - amostra ST4. . . . .	63

Figura 36 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 951 ppm de enxofre, condição bruta de fusão (SB1). . . . .	64
Figura 37 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 951 ppm de enxofre, condição tratada termicamente (ST1). . . . .	65
Figura 38 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 396 ppm de enxofre, condição bruta de fusão (SB2). . . . .	66
Figura 39 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 396 ppm de enxofre, condição tratada termicamente (ST2). . . . .	66
Figura 40 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 67 ppm de enxofre, condição tratada termicamente (SB3). . . . .	67
Figura 41 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 67 ppm de enxofre, condição tratada termicamente (ST3). . . . .	68
Figura 42 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 20 ppm de enxofre, condição bruta de fusão (SB4). . . . .	69
Figura 43 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 20 ppm de enxofre, condição tratada termicamente (ST4). . . . .	70
Figura 44 – Gráficos da Densidade de inclusões vs Diâmetro médio de Feret para todos os tarugos fundidos, em seu estado bruto de fusão e tratado termicamente. . . . .	71
Figura 45 – Gráficos da Densidade de inclusões vs Diâmetro médio de Feret em relação as amostras a) brutas de fusão e b) tratadas termicamente. . .	72
Figura 46 – Microestrutura da amostras SB1, com 951 ppm de enxofre. . . . .	73
Figura 47 – Microestrutura da amostras ST1, com 951 ppm de enxofre. . . . .	74
Figura 48 – Microestrutura da amostras SB2, com 396 ppm de enxofre. . . . .	74
Figura 49 – Microestrutura da amostras ST2, com 396 ppm de enxofre. . . . .	75
Figura 50 – Microestrutura da amostras SB3, com 67 ppm de enxofre. . . . .	75
Figura 51 – Microestrutura da amostras ST3, com 67 ppm de enxofre. . . . .	76
Figura 52 – Microestrutura da amostras SB4, com 20 ppm de enxofre. . . . .	76
Figura 53 – Microestrutura da amostras ST4, com 20 ppm de enxofre. . . . .	77

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Composição química nominal do aço CA6NM segundo a norma ASTM A240 [15]. . . . .	20
Tabela 2 – Composição química em peso exigida pela norma (ferro está em balanço) e a composição química esperada, de acordo com o balanço de massa calculado. . . . .	41
Tabela 3 – Proporção (%) e massa (g) das matérias primas utilizadas para cada tarugo, resultado do balanço de massa. . . . .	42
Tabela 4 – Composição química em peso de cada matéria prima utilizada no estudo.	42
Tabela 5 – Identificação das amostras fundidas neste estudo. . . . .	46
Tabela 6 – Metodologia utilizada para preparação metalográfica. . . . .	48
Tabela 7 – Resultado de composição química (em peso %) por espectroscopia de emissão óptica para cada tarugo fundido. . . . .	52
Tabela 8 – Nível de enxofre e oxigênio (ppm) para todos os tarugos fundidos. . . .	52
Tabela 9 – Valores de energia absorvida dos tarugos fundidos. . . . .	53
Tabela 10 – Resultados obtidos em relação a quantificação das inclusões. . . . .	70
Tabela 11 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra SB1. . .	85
Tabela 12 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra ST1. . .	85
Tabela 13 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra SB2. . .	86
Tabela 14 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra ST2. . .	86
Tabela 15 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra SB3. . .	86
Tabela 16 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra ST3. . .	87
Tabela 17 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra SB4. . .	87
Tabela 18 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra ST4. . .	87

# Lista de Siglas e Abreviaturas

AIMM	<i>Aços Inoxidáveis Martensíticos Macios</i>
AOD	<i>Argon Oxygen Decarburization</i>
B	<i>Bruto de fusão</i>
CRCT	<i>Centro de Pesquisa em Termoquímica Computacional</i>
CMQ	<i>Centro de Metalurgia do Québec</i>
CCC	<i>Cúbica de Corpo Centrado</i>
CFC	<i>Cúbica de Face Centrada</i>
EDS	<i>Energia por Dispersão de Elétrons</i>
EFE	<i>Energia de Falha de Empilhamento</i>
FATCO	<i>Fatigue and Corrosion</i>
FEA	<i>Forno Elétrico à Arco</i>
H.-Q.	<i>Hidro-Québec</i>
IREQ	<i>Instituto de Pesquisa da Hidro-Québec</i>
MEV	<i>Microscópio Eletrônico de Varredura</i>
MO	<i>Microscópio Óptico</i>
UFSC	<i>Universidade Federal de Santa Catarina</i>
SSC	<i>Sulfide Stress Cracking</i>
TRC	<i>Transformação de Resfriamento Contínuo</i>
TTT	<i>Tempo - Temperatura - Transformação</i>
T	<i>Tratado termicamente</i>
VIP	<i>Forno de indução com proteção de argônio líquido</i>

# Sumário

1	INTRODUÇÃO . . . . .	14
1.1	Projeto FATCO . . . . .	15
1.2	Objetivos . . . . .	15
1.2.1	Objetivo Geral . . . . .	15
1.2.2	Objetivos Específicos . . . . .	15
2	REVISÃO DE LITERATURA . . . . .	16
2.1	Aços Inoxidáveis . . . . .	16
2.2	Aço Inoxidável Martensítico CA6NM . . . . .	19
2.2.1	Solidificação do aço CA6NM . . . . .	21
2.2.2	Tratamento Térmico . . . . .	23
2.2.2.1	Têmpera . . . . .	23
2.2.2.2	Revenimento . . . . .	26
2.3	Erosão por cavitação . . . . .	27
2.4	Corrosão sob Tensão - CST . . . . .	29
2.5	Produção de aços inoxidáveis . . . . .	30
2.5.1	Inclusões não metálicas . . . . .	31
2.5.1.1	Óxidos . . . . .	34
2.5.1.2	Sulfetos . . . . .	35
3	METODOLOGIA . . . . .	39
3.1	Cálculos termodinâmicos . . . . .	42
3.2	Procedimento experimental . . . . .	44
3.3	Preparação das amostras . . . . .	46
3.4	Tratamento térmico dos tarugos . . . . .	47
3.5	Composição química . . . . .	48
3.6	Metalografia . . . . .	48
3.7	Caracterização das inclusões . . . . .	49
3.8	Ensaio de Impacto Charpy . . . . .	50
3.9	Dureza Brinell . . . . .	51
4	RESULTADOS . . . . .	52
4.1	Composição química . . . . .	52
4.2	Tenacidade ao impacto . . . . .	53
4.2.1	Fatura dos corpos de prova . . . . .	55
4.3	Dureza . . . . .	56

4.4	Caracterização das inclusões . . . . .	58
4.4.1	Microscopia óptica . . . . .	58
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura . . . . .	63
4.5	Quantificação das inclusões . . . . .	70
4.6	Microestrutura . . . . .	73
5	CONCLUSÕES . . . . .	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	81
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR EDS . . . . .	85

# 1 Introdução

O desenvolvimento de aços inoxidáveis martensíticos para aplicações relacionadas a hidrogenação, apresentou um salto tecnológico quando o aço 13Cr-4Ni ou ASTM CA6NM foi desenvolvido na Suíça no período entre 1959 a 1964. O objetivo inicial deste desenvolvimento era aumentar a resistência ao impacto, a resistência a corrosão e melhorar a soldabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos convencionais, como por exemplo o CA15 [16].

Falhas em componentes para hidrogenação como pás e palhetas de turbinas estão relacionadas à fenômenos de fadiga, corrosão sob tensão e corrosão sob fadiga. A presença de defeitos de fundição nestes materiais, em ambientes agressivos que apresentam elevados índices de cloreto em sua composição, podem levar a formação de pontos de corrosão por pite que atuam como concentradores de tensão. Se estes pontos de corrosão por pite excederem um tamanho crítico, o aumento de tensões locais podem gerar trincas por fadiga e conseqüentemente a falha do componente [17].

O aço CA6NM, por apresentar teores de carbono mais baixos (na ordem de 0,06%) em relação a aços inoxidáveis como o CA15 (em torno de 0,15%) e a adição de Níquel e Molibdênio, apresenta uma redução da presença de defeitos de fundição, como trincas, rechupes e porosidades. Isto ocorre pelo fato do estreitamento do intervalo entre as linhas liquidus e solidus, proporcionando uma melhora na soldabilidade do material, sem a necessidade de pré aquecimento do metal de base e tratamento térmico após a soldagem [18].

Geometrias complexas de fundição, que variam drasticamente em sua espessura de seção, são propensas a trincas a quente, que assim como outros defeitos de fundição, são reparados por solda. O uso do CA6NM para peças de espessura variável reduz a probabilidade de trincas a quente, além de melhorar a soldabilidade destas peças, devido à seu baixo teor de carbono [18].

As vantagens do CA6NM trouxeram uma rápida transformação na indústria de fundição. Aplicações com espessuras variáveis e materiais de qualidade se tornaram realidade. Para contribuir com este salto tecnológico, o sistema AOD (Argon Oxygen Decarburization) permitiu com que se produzisse um material mais refinado, com baixos teores de impurezas como enxofre (S) e fósforo (P), e baixos teores de gases como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio.

No entanto, ainda existem dificuldades na produção de peças de grande porte para aplicações em hidrogenação com baixos níveis de defeitos de fundição e impurezas. O equilíbrio entre propriedades mecânicas, resistência a corrosão e baixo custo são fatores determinantes para a indústria de base produzir peças de qualidade. O estudo do efeito

das inclusões e precipitados em produtos fabricados em fundições é essencial para entender como pode ser aprimorado o desenvolvimento deste tipo de aço inoxidável.

## 1.1 Projeto FATCO

O presente estudo faz parte de um grande projeto científico intitulado de FATCO, no qual investiga o comportamento de fadiga e corrosão-fadiga de aços 13Cr-4Ni e outras ligas fabricadas aditivamente para aplicações em peças de grande porte, como turbinas hidráulicas. A partir do conhecimento aprofundado do comportamento de fadiga e corrosão, pretende-se melhorar as propriedades mecânicas e corrosivas do aço 13Cr-4Ni em serviço. Este projeto foi desenvolvido em conjunto entre a Politécnica de Montreal, a Hidro-Quebec (H.-Q.) e a empresa italiana SACMI.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo Geral

Investigar a influência do nível de enxofre no aço inoxidável 13Cr-4Ni desoxidado ao alumínio, de modo a quantificar o impacto deste elemento de acordo com a presença de inclusões, microestrutura final e influência sobre a tenacidade ao impacto do material.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Estudar a metodologia de síntese baseada em simulações termodinâmicas com a metodologia experimental de síntese do aço 13Cr-4Ni em um forno a indução de escala laboratorial;
- Validar a composição química e o nível de impurezas nos tarugos fundidos, de acordo com o requisitos exigidos;
- Validar a dureza final dos tarugos fundidos, de acordo com o requisitos exigidos;
- Investigar o impacto das inclusões na tenacidade ao impacto do material, no estado bruto de fusão e tratado termicamente;
- Comparar a morfologia e distribuição das inclusões no estado bruto de fusão e tratado termicamente para cada tarugo fundido;
- Avaliar a microestrutura final de cada tarugo fundido quanto a sua homogeneidade e refinamento de grão em ambas as condições estudadas, bruto de fusão e tratado termicamente.



## 2 Revisão de Literatura

### 2.1 Aços Inoxidáveis

Para solucionar a problemática de corrosão e oxidação de produtos feitos de ferro ou aço, foram desenvolvidos no início do século XX, em diversos países simultaneamente, a classe de aços inoxidáveis. A tecnologia se desenvolveu a partir da adição de cromo (Cr) em teores acima de 12%, que permite a formação de uma camada de óxidos protetivos e a dissolução desta camada no meio corrosivo. As variáveis que controlam a formação desta camada, sua impermeabilidade e a sua taxa de dissolução no meio corrosivo, também controlam a resistência a corrosão do material [19].

Porém a presença de cromo não é o suficiente, devido a suscetibilidade destes tipos de aço a chamada corrosão intergranular, provocada pelo empobrecimento de cromo nas regiões de contorno de grãos em consequência da difusão de cromo e sua precipitação a partir do carboneto de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) [20].

A utilização de elementos de liga como o cromo, o níquel, o cobre, o silício, o molibdênio e o alumínio, ajudam a contornar este problema, apesar de influenciar economicamente no custo de produção deste material. Abaixo, são apresentados os efeitos específicos dos principais elementos de liga presentes em aços inoxidáveis [20, 1]:

- **Cromo (Cr):** Elemento mais importante para aços inoxidáveis, responsável pelo aumento da resistência a corrosão e oxidação, além de melhorar a resistência a altas temperaturas. Afeta diretamente na estabilização da austenita;
- **Níquel (Ni):** Estabilizador da austenita. Juntamente com o cromo porém com menor efetividade, aumenta a resistência do aço à corrosão;
- **Silício (Si):** Elemento desoxidante capaz de aumentar a resistência à oxidação. Aumenta a endurecibilidade e a resistência mecânica em aços, bem como a resistência a corrosão, quando em solução sólida;
- **Molibdênio (Mo):** Elemento que melhora a resistência a corrosão, eleva a dureza a quente e a resistência mecânica em trabalhos a quente. Capaz de aumentar a passividade em situações que promovem a corrosão intergranular;
- **Manganês (Mn):** Elemento estabilizador da austenita. Contrabalança a fragilidade decorrente do enxofre (S);
- **Enxofre (S) e Fósforo (P):** Elementos considerados como impurezas e decorrentes do processo de fundição, que em teores elevados podem atuar em mecanismos de fragilização do aço;

- **Alumínio (Al):** Adicionado quando se deseja melhorar a resistência a oxidação à altas temperaturas. É um forte agente desoxidante, permitindo reduzir os teores de oxigênio dissolvido no banho, evitando a formação de porosidades e monóxido de carbono durante a solidificação.

De fato, os elementos de liga citados acima apresentam um papel importante na ação passivante que o aço inoxidável possui. Porém, alguns fatores devem ser levados em consideração quanto a efetividade destes elementos. O primeiro deles seria a condição no qual este material se submeterá, a partir de variáveis como temperatura, pressão, velocidade, sollicitação mecânica, pH, entre outros. O meio agressivo interfere significativamente no desempenho da passivação dos aços inoxidáveis [20].

Outro parâmetro a se destacar é a quantidade destes elementos de liga presentes no material. A presença dos mesmos pode, em geral, aumentar a resistência a corrosão quando dissolvidos na microestrutura. Porém, caso se combinem, podem formar nitretos, sulfetos e carbonetos que afetam a passivação do material e diminuem a vida útil do produto [1].

A corrosão intergranular é um exemplo que deve ser levado em consideração, principalmente, para aços inoxidáveis cromo-níquel (austeníticos). Quando tratados termicamente ou aquecidos à uma faixa de temperatura de 400°C a 900°C, ocorre a precipitação de carbonetos de cromo do tipo  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão. Deste modo, as regiões adjacentes empobrecem-se, tornando menos resistentes ao ataque químico em ambientes agressivos. Produz assim, a corrosão entre os grãos e a separação dos mesmos até a ruptura do material [1].

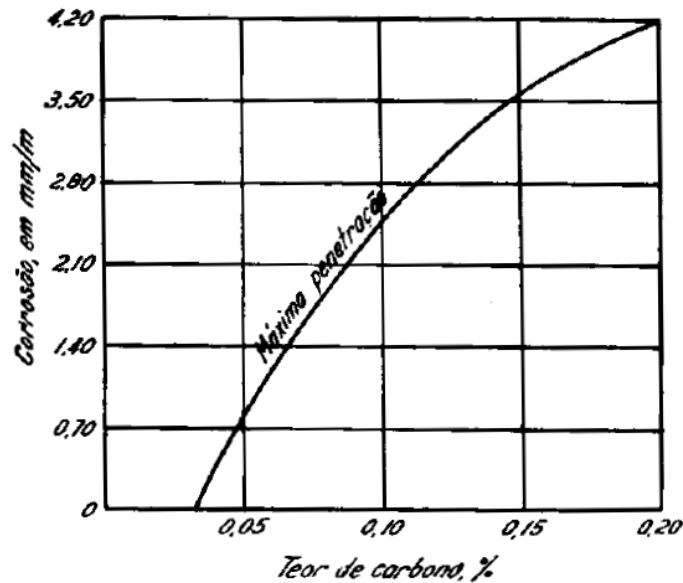
Uma das formas de se combater o fenômeno de corrosão intergranular é a redução do teor de carbono do aço de modo a tornar ineficaz na formação de carbonetos ou na precipitação de cromo nos contornos dos grãos. Na Figura 1 a seguir é possível notar o aumento do ataque corrosivo no metal de acordo com o crescimento do teor de carbono em um aço inoxidável austenítico.

Elementos de liga como titânio, nióbio e tântalo são utilizados para evitar a corrosão intergranular pois apresentam maior afinidade pelo carbono do que o cromo, formando carbonetos que se precipitam e promovem a passivação do material [19].

Estas alterações na composição química permite novas propriedades e consequentemente novas aplicações, sendo possível subdividir e criar as classes de aços inoxidáveis, que vem se desenvolvendo ao longo dos anos. Estas classes serão descritas brevemente abaixo, a fim de entender melhor as diferenças entre os aços inoxidáveis e suas características.

Os aços inoxidáveis austeníticos compreendem as ligas de Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn-Ni, sendo o teor de cromo da ordem de 16% a 25%, níquel de 7% a 20%, manganês abaixo de 15%. Apresentam estrutura cúbica de face centrada (CFC) e estabilidade à altas

Figura 1 – Relação entre o ataque corrosivo em um aço inoxidável austenítico em função do teor de carbono [1].



temperaturas. O custo deste tipo de liga é alto devido a presença em grande quantidade de elementos de liga como o níquel. Apesar deste fator, é o mais encontrado no mercado atual, especialmente pela sua resistência mecânica a quente, soldabilidade e alta resistência a corrosão [20]. As ligas mais comumente utilizadas são AISI 316, 304 e 302.

Os principais elementos estabilizadores da austenita são o níquel, manganês e o carbono. Geralmente, o teor de manganês é fixado em 2%, de modo que o níquel e o carbono se tornam os principais estabilizadores, aumentando o campo austenítico. A presença destes elementos favorece a susceptibilidade destes aços às transformações martensíticas induzidas por trabalho a frio. A estabilidade da austenita em aços austeníticos contribui para a transformação da austenita em martensita durante a deformação à frio [20].

Os aços inoxidáveis ferríticos, por outro lado, somente apresentam ferro e cromo como elementos principais. Isto se deve pelo fato do cromo ser estabilizador da ferrita, de modo que, ao aumentar o teor deste elemento no aço, maior será a estabilização da estrutura ferrítica. Por consequência, estes materiais apresentam a mesma estrutura cristalina do ferro, ou seja, cúbica de corpo centrado (CCC) [21].

Apresentam alta susceptibilidade a corrosão intergranular devido a baixa solubilidade do carbono e nitrogênio na matriz ferrítica. Estas características também favorecerem ao comportamento de transição dúctil-frágil em uma faixa estreita de temperatura. Estas problemáticas limitaram suas aplicações até a invenção do conversor AOD. Esta tecnologia permitiu abaixar significativamente os teores de nitrogênio e carbono no aço e, adicionalmente, estabilizadores como Titânio ou Nióbio foram introduzidos de forma a se ligar preferencialmente com estes elementos, possibilitando o cromo ficar dissolvido na matriz [21]. As ligas mais aplicadas são AISI 430 e 446, que apresentam 17% e 25% de cromo,

respectivamente.

Aços inoxidáveis duplex podem ser relacionados como aços inoxidáveis ferríticos cromo-molibdênio com teores de elementos estabilizadores da austenita capazes de produzir aços com um balanço de matriz ferrítica e austenítica à temperatura ambiente. Esta classe apresenta alto cromo e molibdênio, responsável pela excelente resistência a corrosão de aços inoxidáveis ferríticos, como também boas propriedades mecânicas como os aços inoxidáveis austeníticos [21].

Estes aços apresentam teores de carbono baixos ( $<0,03\%$ ), com teores de cromo e níquel de cerca de 20 a 30% e 5 a 10%, respectivamente. São adicionados elementos de liga como Mo, N, W e Cu de modo a alterar sua microestrutura e resultar em 50% em volume de "ilhas" de austenita em uma matriz ferrítica. Os aços mais aplicados são AISI 2205, 2203 e 2507 [20].

Os aços inoxidáveis martensíticos são essencialmente ligas a base de Fe-Cr-C, com pequenas adições de elementos de liga como Si, Mn, Al, Ni, Nb, entre outros. A presença de elementos gamagênicos favorecem a formação da fase  $\gamma$ , ou seja, a formação da fase martensítica. O teor de cromo pode variar entre 12% a 18%, o que resulta em uma menor resistência a corrosão quando comparado com as outras classes [22].

Apresenta um teor de carbono de no máximo 1,2% e podem ser facilmente trabalhado, seja a frio ou a quente, especialmente quando o teor de carbono for baixo. A medida que o carbono aumenta, a resistência a corrosão pode ser prejudicada, sendo compensado pelo aumento do teor de cromo no aço [22].

Todos os aços inoxidáveis martensíticos são temperados e devido ao seu alto teor de liga, favorece uma elevada temperabilidade. Deste modo, são geralmente resfriados ao ar, garantindo a formação de martensita em sua microestrutura, mesmo em peças de grandes espessuras [1].

A menor resistência a corrosão destas ligas, quando comparado aos ferríticos, e a incidência de defeitos de fundição estão geralmente relacionados à sua microestrutura martensítica. Com o aumento do teor de carbono, a fase martensítica aumenta proporcionalmente sua fragilidade e dureza. Deste modo, quando combinado com tensões residuais, hidrogênio em solução, precipitados e inclusões não metálicas, pode levar a formação de trincas.

## 2.2 Aço Inoxidável Martensítico CA6NM

A presença de carbono em aços inoxidáveis martensíticos pode resultar em inúmeras desvantagens como baixa soldabilidade, baixa tenacidade, susceptibilidade a trincas a frio. Para contornar esta problemática, na década de 60 foram desenvolvidos os aços inoxidáveis martensíticos macios (AIMM). Entre as ligas desta classe está o 13Cr-4Ni ou CA6NM, sendo amplamente utilizado na fabricação de produtos para hidrogenação como

turbinas e pás hidráulicas devido a sua boa resistência mecânica, resistência a corrosão, a erosão por cavitação, excelente soldabilidade e boa fundibilidade [21].

Os aços inoxidáveis fundidos são classificados pelo Alloy Casting Institute (ACI) de acordo com sua aplicação, propriedades e composição química do aço. Deste modo, o aço 13Cr-4Ni apresenta a nomenclatura CA6NM, que pode ser referida como: (C) representa sua resistência à meios corrosivos; (A) indica o valor nominal do teor de cromo e níquel, sendo designado de acordo com o aumento do teor de Níquel, podendo variar entre A até Z; os números subseqüentes as duas primeiras letras correspondem a percentagem máxima de carbono (%x100); (N) e (M) representam a primeira letra dos elementos presentes na liga, ou seja, Níquel e Molibdênio, respectivamente [15]

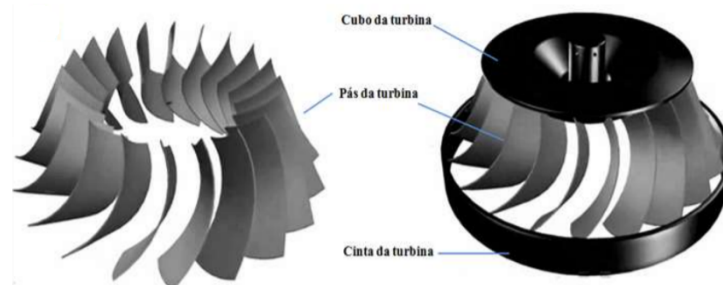
A Tabela 1 apresenta a composição nominal do aço CA6NM de acordo com a norma ASTM A240 (S41500) [15], aplicada a materiais resistentes a corrosão em meios agressivos. O CA6NM apresenta 13% de cromo em sua composição, em geral, ligado a níquel e molibdênio e contendo até 0,3% de carbono.

Tabela 1 – Composição química nominal do aço CA6NM segundo a norma ASTM A240 [15].

Elemento Químico	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P (máx)	S (máx)
Percentual	0.03	0.5-1.00	0.06	11.5-14.0	3.5-5.5	0.5-1.00	0.03	0.03

Uma das aplicações mais importantes deste aço é em turbinas hidráulicas e componentes para hidrogeração como pás Francis, turbinas Pelton, cintas, cubos e palhetas. Estes equipamentos estão em contato com o intenso fluxo de água, propiciando o surgimento de defeitos por cavitação, como trincas induzidas por hidrogênio, corrosão intergranular, etc. A manutenção e reparo destes componentes se torna constante a medida que o meio seja agressivo. Desta forma, estudar os processos de corrosão, bem como os parâmetros de fundição, tratamento térmico e soldagem são de extrema importância para produzir materiais de maior qualidade e assim evitar a necessidade de manutenção frequente [2]. A Figura 2 mostra diferentes aplicações para o aço CA6NM em uma turbina hidráulica.

Figura 2 – Modelo esquemático de uma turbina hidráulica [2].

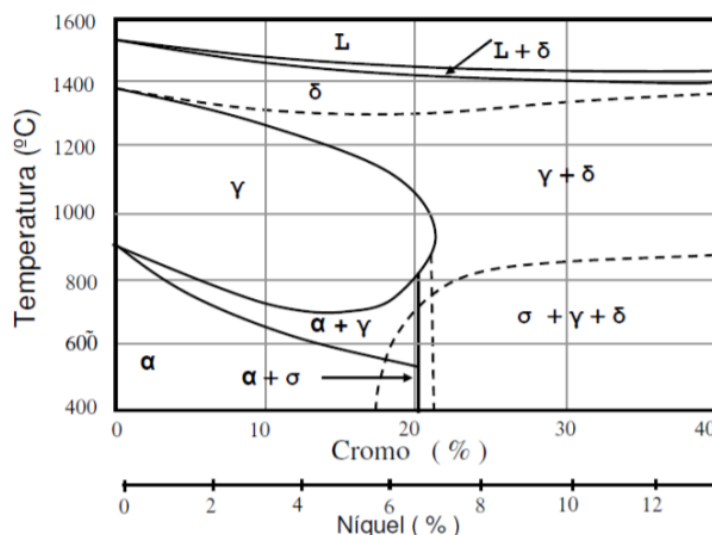


### 2.2.1 Solidificação do aço CA6NM

O aço CA6NM apresenta um baixo teor de carbono, que resulta em um estreitamento do campo austenítico no diagrama Ferro-Cromo. Este fenômeno favorece a estabilidade da ferrita delta em baixas temperaturas, principalmente em condições de tratamento térmico provocando uma redução da tenacidade da liga. Para contrabalançar este efeito, no processo de preparação da liga o níquel é adicionado para expandir o campo austenítico, permitindo a completa austenitização da liga e proporcionar a possibilidade de tratamento térmico para a geração de martensita em sua microestrutura [23].

De acordo com o diagrama de equilíbrio pseudo binário Ferro-Cromo, na Figura 3, é possível evidenciar que a liga 13Cr-4Ni se solidifica a partir de cristais de ferrita  $\delta$ , sendo que o campo de transformação da ferrita  $\delta$  em austenita  $\gamma$  se localiza entre 1320°C e 1240°C. Esta transformação decorre do processo difusional em estado sólido, sendo relativamente lenta e dependente da velocidade de resfriamento [3].

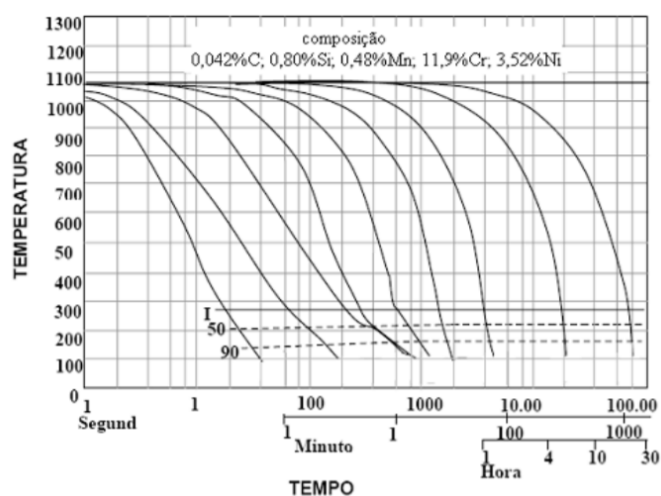
Figura 3 – Diagrama de equilíbrio pseudo binário Fe-Cr [3].



A fase resultante a partir do decréscimo contínuo da temperatura em condições de equilíbrio desde o campo austenítico até a temperatura ambiente é a fase alfa [24]. Contudo, evidencia-se no diagrama TRC (transformação de resfriamento contínuo) apresentado na Figura 4, que mesmo a taxas de resfriamento extremamente lentas, a única fase predominante na sua microestrutura é a martensita. Isto indica uma alta temperabilidade do aço CA6NM, garantida pela presença de elementos de liga como níquel e cromo, por exemplo [24].

De fato, a elevada temperabilidade do aço permite fundir peças com grandes secções, de até 1,0m de diâmetro, mantendo uma microestrutura relativamente homogênea por toda sua extensão [24]. Porém pelo seu impacto econômico, esforços vem sendo feitos de forma a diminuir o teor de níquel no aço e substituí-lo por outros estabilizadores da austenita, como o nitrogênio, que é mais austenitizante que o níquel [25].

Figura 4 – Diagrama TRC de um aço CA6NM [3].



Deste modo, o equilíbrio dos elementos de liga é essencial para a presença de fases deletérias após a solidificação da liga. Elementos como cromo, silício, e molibdênio fazem com que diminua as condições de contorno de temperatura onde a ferrita delta é estável. Ao passo que, elementos como Ni ou Mn aumentam esta faixa [26].

Em condição de equilíbrio, os limites da faixa de transformação da ferrita delta para austenita deve se situar entre 1300°C e 1200°C. Desta forma, a microestrutura resultante da solidificação é constituída principalmente de martensita e favorecendo a formação de pequenas quantidades de ferrita delta e austenita [26].

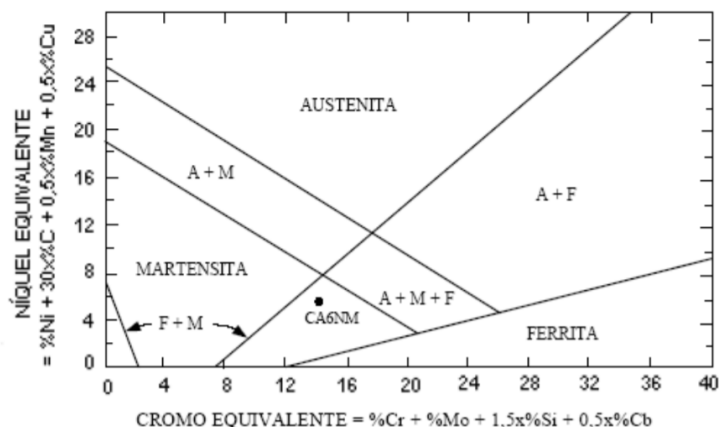
Na prática, devido a presença de outros elementos de liga e a difusão dos mesmos, a solidificação ocorre geralmente fora das condições de equilíbrio, de modo que, o uso de diagramas de fases é muito limitado. Desta forma, foram desenvolvidos expressões que reduzem as complexas composições e agrupa-las de acordo com seus efeitos ferritizantes ou austenitizantes, denominados cromo equivalente ( $Cr_{eqv}$ ) e Níquel equivalente ( $Ni_{eqv}$ ), respectivamente [20].

Um dos diagramas mais utilizados para avaliar o efeitos dos elementos de liga na microestrutura de aços ligados ao cromo e níquel após solidificação é o diagrama de Schaeffler, apresentado na Figura 5. De uma maneira geral, é possível utilizar este diagrama para velocidades lentas de solidificação, como no case de fundição de metais, e prever percentualmente a quantidade das principais fases (ferrita, austenita, martensita) após a solidificação do aço até a temperatura ambiente [4].

Evidencia-se a partir do diagrama que o aço CA6NM está dentro do campo bifásico (martensita + ferrita), estando no limiar de uma microestrutura 100% martensítica. Além destas duas fases presentes, hipoteticamente existe a possibilidade da formação de austenita residual após a solidificação. O resultado é uma matriz martensítica com traços de austenita super resfriada e ferrita dissolvida nela [3].

A ferrita delta em aços inoxidáveis está associada, normalmente, a um decréscimo

Figura 5 – Diagrama de Schaeffler para aços ligados cromo-níquel. O ponto indica a localização do aço CA6NM no diagrama [4].



nos valores de tenacidade. Isto se deve pelo fato de que a ferrita, por mais que seja dúctil e tenaz, não dissolve carbono em sua matriz, de forma que durante o resfriamento lento, favorece a formação de precipitados em seu contorno, levando a baixa tenacidade do material [27].

Desta forma, o efeito combinado da presença de ferrita delta e carbonetos ou inclusões não metálicas na microestrutura de um aço inoxidável pode promover um efeito deletério na ductilidade e tenacidade do material [27]. O desenvolvimento de tecnologias capazes de produzir aços mais refinados e de maior qualidade, sem a presença destes constituintes, pode promover um grande avanço tecnológico neste setor.

## 2.2.2 Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos consistem em um conjunto de operações de aquecimento e resfriamento que são submetidos aos aços, com parâmetros controlados de variáveis como temperatura, tempo, velocidade e atmosfera. Tem como objetivo alterar as propriedades mecânicas por meio de modificações microestruturais [28]. Esta etapa é crítica na produção de peças metálicas de alta qualidade e deve ser realizada conforme especificação para que se atinja os requisitos mecânicos determinados por normas durante os ensaios destrutivos.

Aplicado normalmente à aços baixa-liga, os principais tratamentos térmicos utilizados para aços inoxidáveis martensíticos como o CA6NM são a têmpera e o revenimento. Deste modo, serão detalhados suas características e diferenças, bem como as microestruturas resultantes para cada tratamento térmico aplicado.

### 2.2.2.1 Têmpera

A têmpera consiste no aquecimento da peça até a temperatura de austenitização, seguido de um resfriamento rápido em um meio como óleo, ar, água, salmoura. O objetivo



deste tratamento é obter em sua microestrutura a martensita. A partir do resfriamento rápido, gera-se um choque térmico na peça capaz de provocar tensões residuais que podem ser removidas somente após o processo de revenimento. Portanto, para que se obtenha peças com uma combinação ótima de resistência e tenacidade é necessário realizar têmpera e posterior revenimento [3].

Após a austenitização, o aço é resfriado rapidamente com uma velocidade maior ou igual a velocidade crítica de resfriamento. Este parâmetro pode variar de acordo com a composição do aço (% de carbono e elementos de liga) e da espessura da peça [3].

A faixa temperatura de têmpera para aços CA6NM é, geralmente, entre 950 °C e 1050 °C, uma vez que temperaturas abaixo do especificado permitem a formação de carbonetos não dissolvidos e a presença de ferrita delta, oriunda do estado bruto de fusão, afetando a ductilidade e a tenacidade do material. A temperatura não deve ser muito alta pois assim evita-se o crescimento dos grãos austeníticos [24].

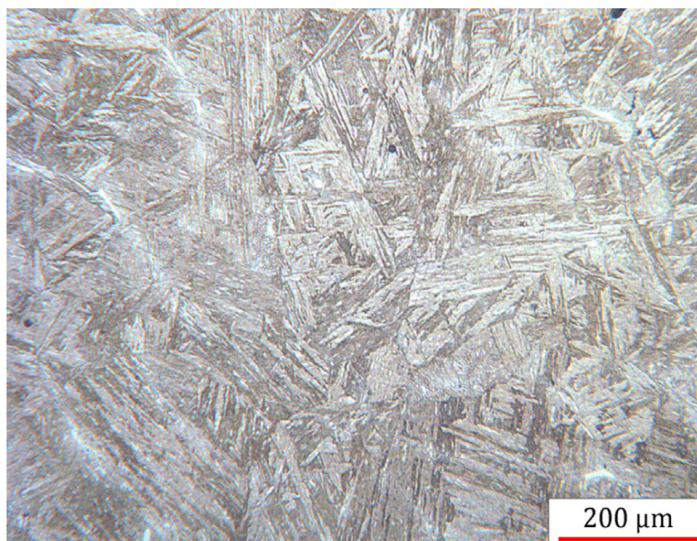
De fato, as variáveis de processo de têmpera são essenciais para a dissolução de carbonetos, sendo dependente da sua estabilidade cinética e termodinâmica, simultaneamente. Esta dissolução se torna complexa ao passo que, a taxa de resfriamento deve ser rápida o suficiente para evitar a formação destes constituintes, porém lenta o bastante para impedir o desenvolvimento de tensões internas no material [29].

Devido a alta temperabilidade destes aços, são normalmente utilizados para peças fundidas de grandes espessuras e geometrias complexas o resfriamento ao ar. O tempo de têmpera também varia de acordo com as características da peça, porém, de modo geral, é aplicado 1 hora de têmpera para cada 25mm de espessura de peça [30].

A microestrutura resultante após o processo de têmpera é geralmente constituída de martensita e precipitados. A martensita é uma fase metaestável, resultante da transformação adifusional da austenita, que promove o endurecimento do material, tornando-o duro e frágil [6].

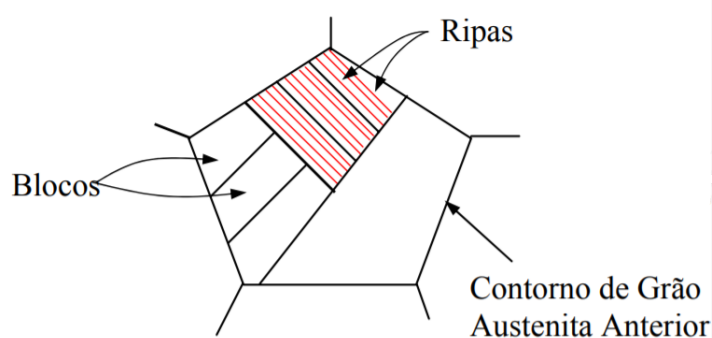
As duas principais morfologias da martensita podem se apresentar em formato de ripas ou blocos, para aços carbono endurecidos por tratamento térmico. A denotação de ripas é derivado da presença de unidades de martensita com mesma direção cristalográfica, que podem ser formar em aços baixo/médio carbono (até 0.6% em massa). Já a morfologia em placas, que apresenta direções cristalográficas aleatórias geralmente se formam em aços alto carbono [31]. Os aços CA6NM, que apresentam baixo teor de carbono em sua composição, apresentam uma estrutura martensítica em forma de ripas, como mostra a Figura 6.

Figura 6 – Estrutura martensítica de um aço CA6NM [5].



Esta estrutura é constituída de um emaranhado denso de discordâncias que formam células [32]. A Figura 7 mostra um esquema ilustrativo da morfologia da martensita.

Figura 7 – Esquema ilustrativo da morfologia de uma estrutura martensítica [6].



A martensita pode ser formada e controlada por diversos fatores. Um dos mais importantes é a temperabilidade do aço, que está associada a capacidade do mesmo em ser endurecido pela formação de martensita ao longo de toda sua extensão. Quanto maior a temperabilidade, mais suscetível a peça é em formar martensita, não apenas em sua superfície, mas também em um elevado grau em seu interior.

A adição da maioria dos elementos de liga aumentam a temperabilidade do aço, retardando as transformações difusionais da austenita, deslocando as curvas TTT (Tempo - Temperatura - Transformação) para a direita. Um exemplo é o manganês (Mn), que diminui as temperaturas de transformação austenítica, diminui a taxa de resfriamento crítica, favorecendo a formação de martensita e aumenta a solubilidade do carbono na austenita, aumentando a temperabilidade do aço [28].

O tamanho de grão austenítico também pode influenciar na formação da martensita, favorecendo o deslocamento das curvas TTT. Este fenômeno acontece pois grãos de aus-

tenita maiores dificultam a formação de perlita, que se iniciam em contornos de grão, promovendo a formação de martensita [28].

Outro fator muito importante é a homogeneidade da austenita. A presença de pontos de heterogeneidades como carbonetos residuais ou regiões ricas em C, que atuam como iniciadores da formação da perlita, pode retardar e dificultar a formação de martensita. Deste modo, é necessário uma boa homogeneidade da austenita para melhorar a temperabilidade do material [33].

Sem a presença de um tratamento térmico posterior para este tipo de aço, a geração de tensões internas podem eventualmente resultar em trincas na peças. Não obstante, a microestrutura resultante da têmpera é uma martensita frágil que apresenta uma alta resistência mecânica, baixa tenacidade e ductilidade. Para alterar estas propriedades de acordo com os requisitos que a peça deve suportar, o revenimento é aplicado posteriormente [33].

#### 2.2.2.2 Revenimento

Aços que passam pelo processo de têmpera, apresentam em sua microestrutura normalmente uma combinação de martensita e austenita retida, de modo que a martensita é a fase predominante. As mudanças volumétricas causadas pela instabilidade dessas duas fases durante a sua decomposição, geram alterações dimensionais e conseqüentemente tensões acumuladas [34].

Deste modo, após a têmpera a peça apresenta um certo grau de tensões residuais, que causam efeito negativo na tenacidade e ductilidade da peça neste estágio. É necessário, portanto, que após a têmpera ocorra o processo de revenimento, com o objetivo de aliviar as tensões decorrentes da transformação martensítica. Esta redução das tensões internas, geram um aumento na ductilidade e tenacidade do material, ajustando a resistência mecânica para o valor desejado [34].

Durante o processo de revenimento da peça evidencia-se fenômenos como segregação de carbono para os defeitos, formação de precipitados de carbonetos e ferrita, recuperação e recristalização da estrutura martensítica. Para aços CA6NM existe a possibilidade de formação de austenita retida após resfriamento [22].

A boa tenacidade após revenimento é resultado principalmente da austenita formada entre 500 e 600 °C e da martensita revenida após resfriamento. No caso de aços CA6NM pode ser realizado um revenimento simples ou duplo revenimento [24]. Geralmente se aplica duplo revenimento ao material a fim de diminuir ao máximo a dureza e conseqüentemente aumentar a tenacidade, através do formação da austenita retida [18].

Esta redução de dureza se deve ao fato de que, existem aplicações no qual demandam peças resistentes a corrosão sob tensão em meios contendo H<sub>2</sub>S (sulfeto de hidrogênio). Para estas situações, aplica-se a norma MR-01-75 da NACE, no qual restringe uma dureza

máxima de 22 Rockwell C [35], no qual a partir de somente um revenimento é difícil de se obter [18].

O ciclo térmico de revenimento simples aplicado à aços CA6NM, é geralmente realizado com um tempo de processo de 1 hora para cada 25mm de espessura de peça e revenimento em forno fechado ou ao ar. Para revenimento duplo, o primeiro tratamento é feito geralmente à uma temperatura mais alta, cerca de 670 °C, e o segundo revenimento é feito na faixa de 550 e 600 °C [24]. Apesar de melhorar as propriedades, o duplo revenimento deve ser aplicado cuidadosamente, uma vez que impacta no tempo de processamento da peça, bem como no custo geral do produto.

O impacto da temperatura de revenimento pode reduzir a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos macios. Esta redução esta diretamente ligada a precipitação de carbonetos de cromo que se desenvolve durante o revenimento. Consta-se que a condição somente temperada é utilizada em algumas situações, pois assim se obtém a máxima resistência a corrosão (exceto corrosão sob tensão) [36].

## 2.3 Erosão por cavitação

Uma das formas de sollicitação mecânica mais comuns presentes em estações hidroelétricas aplicadas a aços inoxidáveis, como o CA6NM, é a erosão-cavitação. Este fator é agravado pela presença de meios quimicamente agressivos, que quando atuam simultaneamente (efeitos mecânicos e eletroquímicos) a perda de massa e a susceptibilidade à trincas aumenta consideravelmente [37].

A erosão por cavitação acontece quando as condições do sistema (fluxo, pressão, velocidade de um fluido) favorecem a nucleação de bolhas de gás ou vapor de água, as quais são capazes de aderir a superfície do material e entrar em colapso, causando deformação plástica ou perda de massa. Por exemplo, em aços inoxidáveis que apresentam uma alta resistência a corrosão, a destruição da camada passiva é gerada pelas ondas de choque, oriundas da implosão das bolhas de condensação, que desagregam os elementos de menor coesão presentes na superfície e geram pequenos orifícios, dando um aspecto corroído e esponjoso à superfície [37]. A Figura 8 apresenta uma turbina hidráulica do tipo Francis que sofreu erosão por cavitação.

A seleção de materiais adequados e projetados para suportar as sollicitações mecânicas e corrosivas nestas aplicações é solução mais viável para reduzir defeitos e problemas em peças estruturais. Para isso, algumas características são fundamentais para desenvolver materiais resistentes a cavitação [38]:

- Restrição da Mobilidade de discordâncias parciais que promove um aumento de dureza (para somente um grupo de materiais);
- Refinamento do tamanho de grãos;

Figura 8 – Pás Francis que sofreram o fenômeno de erosão por cavitação [7].



- Tenacidade característica suficiente para limitar a propagação de trincas;
- Uma baixa energia de falha de empilhamento (EFE) e distribuição homogênea dos pontos de ancoragem de discordâncias.

A degradação da superfície pelo fenômeno de cavitação é manifestado por meio da erosão de regiões encruadas na superfície do material. Materiais que apresentam baixa EFE tem susceptibilidade a sofrer encruamento e conseqüentemente minimizar erosão. Fica evidente, portanto, que materiais que apresentem facilidade no surgimento de maclas finas, que manifestem transformação martensítica por toda a extensão da peça e apresentem um refinamento microestrutural favorecem uma grande resistência a cavitação [39].

O aço martensítico CA6NM, se projetado adequadamente, consegue resistir à estas intempéries de maneira adequada pois apresenta elementos de liga que contribuem para estas propriedades. O teor de cromo é suficiente para formar a camada passiva contra corrosão e aumentar a dureza sem promover a fragilidade do material. Não obstante, a presença de cromo e silício favorecem a diminuição da energia de falha de empilhamento e são essenciais na liga. O manganês promove um aumento significativo na resistência a erosão-cavitação, além de regular a presença de martensita e beneficiar a transformação de fase [39].

Em ambientes agressivos, o dano por cavitação pode ser acentuado, seja pelo rompimento mais facilitado da camada passiva como pela presença, em certos casos, de ácidos e íons que tornam susceptíveis as reações com a superfície do material e gerar conseqüências graves à equipamentos [40].

## 2.4 Corrosão sob Tensão - CST

A corrosão sob tensão decorre da presença de tensões mecânicas, residuais ou aplicadas, submetidas à materiais que estão em um meio corrosivo. Esta ação simultânea entre sollicitação mecânica e corrosão pode tornar o material susceptível a trincas intergranulares ou transgranulares. Este tipo de corrosão é caracterizado por ser um processo lento e por conseguinte crítico, que se não for feita a manutenção correta, pode atingir um tamanho crítico e levar a ruptura do material [41].

Um dos problemas mais recorrentes em meios agressivos é a contaminação por hidrogênio, no qual este elemento pode penetrar facilmente nos metais a partir da sua forma atômica durante a aplicação. A rápida difusão do hidrogênio para o interior do material se deve ao pequeno volume que o mesmo ocupa, nesta região o mesmo retorna a sua forma molecular, provocando um aumento de pressões internas localizadas que levam ao aparecimento de trincas [40].

No caso de ambientes agressivos ricos em sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), o enxofre combina-se com o ferro formando assim, sulfeto ferroso ( $FeS$ ) e hidrogênio atômico que se difunde por entre o reticulado do ferro e causando a fragilização por hidrogênio. Ao se estender por toda a extensão da peça, esta molécula pode causar uma redução brusca da ductilidade [42].

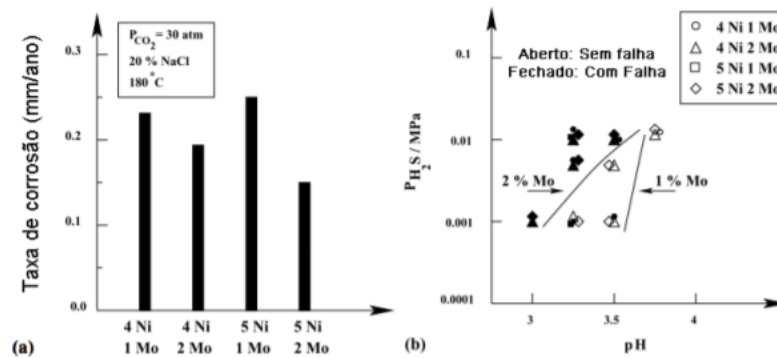
A presença de inclusões como sulfetos de manganês ( $MnS$ ) podem servir como pontos de ancoragem para o hidrogênio molecular e assim tornar o aço mais susceptível a trincas. Além do fato de que, teores elevados de S e outras impurezas no aço, podem levar à uma vulnerabilidade do material fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão assistida por sulfeto - SSC ("Sulfide Stress Cracking") [40].

Existem algumas formas para solucionar estes problemas, uma delas é a limpeza e refino do aço, para evitar a formação de sulfetos e inclusões não metálicas na microestrutura do fundido e assim evitar pontos de ancoragem do hidrogênio. Outro fator essencial, é a presença de Molibdênio ( $Mo$ ) na composição de aços martensíticos de baixo C. Como mostra a Figura 9 (a), este elemento melhora a resistência do ambientes contendo  $CO_2$  à altas temperaturas, pela formação de carbonetos de  $Mo$  durante o revenimento [8].

A figura Figura 9 (b) apresenta o efeito do molibdênio na resistência do aço a corrosão por SSC. O valor crítico de pH para o aço 2%  $Mo$  na pressão parcial de  $H_2S$  de 0,001 MPa foi de 3,0 e para o aço 1%  $Mo$  foi de 3,5. O valor crítico de  $H_2S$  para o aço 2%  $Mo$  na pressão parcial de 0,01 MPa foi o mesmo que para o aço 1%  $Mo$ . Isso demonstra a melhora das propriedades corrosivas com o aumento do teor de  $Mo$ .

Como mencionado anteriormente, para aplicações em meio contendo  $H_2S$ , é estabelecido a norma norma MR-01-75 da NACE, que especifica as características e propriedades que o material deve possuir para atuar neste meio. Dentre elas, é estabelecido que a dureza de 22 Rockwell C do aço não pode ser excedida [35]. Como requisito exigido pela

Figura 9 – Efeito do Mo na resistência a corrosão de um aço 13Cr-0,025C0,45Mn em (a) ambientes contendo CO<sub>2</sub> à 180 °C e (b) em ambientes ricos em sulfetos [8].



Hydro-Quebec (H.-Q.), empresa que financia este estudo e desenvolve aplicações com este material para hidrogenação, a dureza máxima permitida é de 285 HB, para contornar este problema de corrosão por SSC.

## 2.5 Produção de aços inoxidáveis

Atualmente, a produção de aços carbono e aços inoxidáveis segue duas rotas principais de processamento - Um sistema integrado de alto forno seguido de um conversor a oxigênio (Basic Oxygen Furnace - BOF) e a rota que utiliza metal reciclado e pellets de ferro pré-reduzido aplicado à fornos elétricos. Aços ligados, como o aço inoxidável 13Cr-4Ni, são primariamente produzidos pela rota a partir de fornos elétricos a arco ou fornos elétricos à indução [43].

Esta rota de processamento utiliza a combinação de metais reciclados e matéria prima para fundir aços inoxidáveis. Os fornos elétricos conseguem fundir uma vasta variedade de materiais reciclados e aceitam um certo nível de sucata contaminada [44]. Para isso, é aplicado processos de refinamento químico utilizando matéria prima para auxiliar na fundição do material e para abaixar a quantidade de carbono de metal líquido. Este refinamento permite uma flexibilização na seleção da matéria prima e assim obter a composição química desejada. A fundição secundária a partir de fornos elétricos se torna, portanto, eficiente em termos de energia e consumo de energia e permite uma redução dos custos de produção [45].

Existem alguns métodos de tratamento do metal líquido que podem ser aplicados de acordo com o tipo de processo utilizado - (a) purificação química do metal líquido a partir de um gás quimicamente inerte para controlar a temperatura e homogeneidade química; (b) Tratamento à vácuo do metal líquido que impede a interação de gases (hidrogênio, oxigênio e nitrogênio) com o ambiente externo; (c) inserção de materiais capazes de reagir com elementos prejudiciais ao aço, fósforo e enxofre, e tornar o material mais limpo; (d) inserção de elementos desoxidantes capazes de reagir com o oxigênio e evitar a presença de

óxidos no metal e (e) controle das reações metal-escória adicionando agentes formadores de escória [45].

Os processos de refinamento citados acima são algumas das práticas utilizadas pela indústria que garantem a qualidade do aço, reduzindo ou eliminando as impurezas do metal líquido. Estas impurezas são, geralmente, compostos não metálicos provenientes das reações entre os elementos metálicos e oxigênio, nitrogênio, enxofre ou carbono: óxidos, nitretos, sulfetos, carbonetos e suas combinações complexas [45]. A presença destas inclusões não metálicas em grande quantidade pode produzir um efeito deletério nas propriedades mecânicas do aço.

É importante ressaltar que os métodos citados, requerem uma grande quantidade de gasto energético, bem como consumo de materiais e manutenção de equipamentos. Deste modo, os processos aplicados devem ser selecionados de acordo com o tipo de metal que será fundido de acordo com o nível de qualidade desejada pelo cliente.

Um dos métodos mais utilizados pela indústria, especialmente aplicado para aços inoxidáveis 13Cr-4Ni, é a descarburização argônio-oxigênio (AOD). O metal líquido é fundido em um forno elétrico a arco ou a indução e posteriormente transportado para um segundo tratamento e vazado em um reator AOD. O metal é submetido à uma mistura de oxigênio e argônio com alta intensidade. O metal líquido resultante apresenta valores significativamente baixos de carbono e garantem uma limpeza do aço pela expulsão das impurezas a partir da escória produzida neste reator.

### 2.5.1 Inclusões não metálicas

A crescente demanda por produtos de alta qualidade tornaram os processos de fundição mais exigentes e otimizados. O ajuste fino das propriedades do aço tem como objetivo aprimorar a performance do material e atender aos rigorosos requisitos de limpeza do aço.

O refinamento do aço pode ser relacionado com o controle do nível de impurezas que se formam durante todo o processo de fundição. Estas impurezas geralmente são encontradas na forma de precipitados e fases não metálicas presentes na matriz do material. As inclusões não metálicas podem atuar como concentradores de tensão, alterando elasticamente e plasticamente a região da matriz metálica local e conseqüentemente afetar as propriedades mecânicas [46].

Algumas propriedades são mais sensíveis que outras mas, em geral, as inclusões apresentam um efeito prejudicial à performance do produto. Podem, por exemplo, reduzir significativamente a ductilidade, diminuir a vida em fadiga do material e diminuir a resistência a corrosão de aços inoxidáveis, bem como a resistência a trincas induzidas por hidrogênio [47] [13].

De acordo com a norma ASTM E45 [48], as inclusões podem ser definidas e classificadas de acordo com sua composição química: tipo A - Sulfetos, tipo B - Alumina, tipo



C - silicatos e tipo D - óxidos globulares. Porém outros aspectos também podem ser levados em consideração, permitindo uma investigação e caracterização mais detalhada do material.

Deste modo, as inclusões não metálicas podem ser caracterizadas em termos de sua distribuição, tamanho, morfologia, composição e fração volumétrica. O grau de perda de propriedade mecânica dependerá do acurado controle destes fatores durante o processo de fundição do metal [47].

Deve se levar em consideração também a fase de formação destas inclusões, que impactam significativamente nas características gerais citadas acima. Existem duas classificações que correspondem a esta etapa de formação, as inclusões exógenas e endógenas [49].

As inclusões não metálicas exógenas são derivadas de causas externas, surgindo da interação química e mecânica do metal líquido com o ambiente externo e adjacências. As causas mais comuns dizem respeito à erosão do refratário, reoxidação do metal, arraste da escória, bem como os pós utilizados para o molde ou para a cobertura do distribuidor, entre outros fatores [49].

Este tipo de inclusão é normalmente esporádico, derivado do processo de fervura e solidificação do metal que permite o aprisionamento acidental. Na grande maioria dos casos, inclusões exógenas são macroscópicas e resultam em um significativo efeito deletério nas propriedades mecânicas do material [46].

As inclusões endógenas são introduzidas no aço como um produto de reação do processo de refino ou resfriamento do metal fundido. Essas reações derivam principalmente do processo de desoxidação ou do processo de solidificação do material, surgindo precipitados na forma de nitretos, sulfetos ou óxidos [13].

Por ser um processo que origina-se das reações dos elementos dissolvidos no aço, o tamanho das inclusões pode ser considerado microscópico [13]. Deste modo, há uma maior sensibilidade dos efeitos resultantes nas propriedades mecânicas do aço, necessitando de uma investigação mais detalhada do processo.

Como citado acima, um dos processos que mais influenciam na garantia de qualidade e limpeza do aço é o processo de desoxidação e reoxidação do metal líquido. As reações decorrentes da atividade do oxigênio em contato com o metal líquido geralmente são controlados pela presença do elemento com maior afinidade com o oxigênio [13].

A solubilidade sólida do oxigênio no ferro é extremamente baixa de modo que, durante a solidificação, o oxigênio é rejeitado pelo líquido remanescente e acaba reagindo com o carbono presente, formando monóxido de carbono (CO) e resultando no aparecimento de porosidade [13].

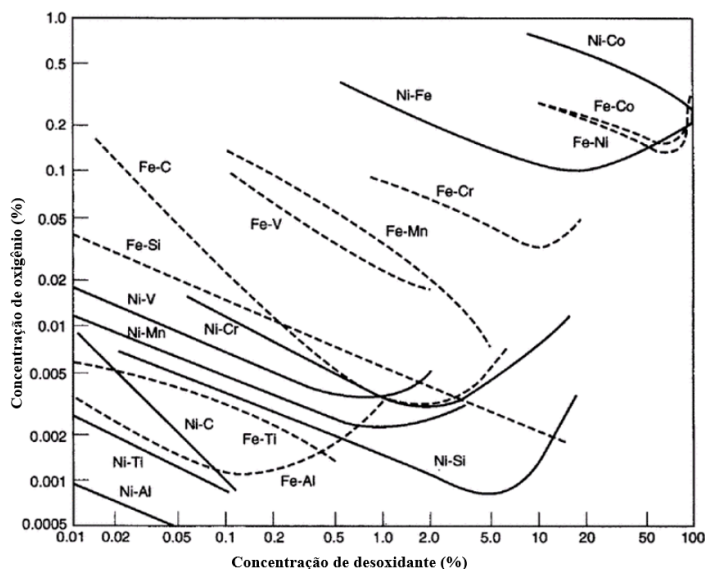
Deste modo, o objetivo da desoxidação é reduzir o nível de oxigênio dissolvido no banho líquido, a partir da adição de elementos de maior estabilidade do que aquele que retém o oxigênio no banho. Este processo resulta na formação de óxidos que, posteriormente, são

eliminados com a retirada da escória do banho. Os agentes desoxidantes mais utilizados são: Ferro-ligas de silício e manganês e alumínio [9].

Elementos de liga como silício e manganês podem ser considerados como desoxidantes suaves, não conseguindo evitar a formação de porosidade no material por reagir fracamente com o oxigênio. São adicionados comumente para parar a fervura do carbono e controlar a composição química [9].

Nesse caso, os desoxidantes que apresentam uma estabilidade maior com o oxigênio são alumínio, cálcio, titânio. O alumínio é elemento de liga mais utilizado na indústria para evitar a formação de bolhas e porosidades devido a sua alta reatividade e estabilidade com o oxigênio. A Figura 10 mostra o efeito dos desoxidantes na solubilidade do oxigênio no ferro e no níquel [9].

Figura 10 – Efeito dos desoxidantes na solubilidade do oxigênio no ferro e níquel à 1600 °C. Adaptado de [9].



Nota-se, a partir deste diagrama, a alta eficiência do alumínio como agente desoxidante e sua reatividade com o oxigênio no ferro e no níquel líquido. O produto de reação resultante entre o elemento de liga e oxigênio é a formação de óxidos na estrutura do material que, normalmente são retirados durante o processo de retirada de escória.

Porém, a adição destes elementos de forma excessiva pode ocasionar defeitos relacionados à falhas intergranulares e um metal com alto nível de inclusões não metálicas, principalmente óxidos. A composição química final comum de alumínio utilizada na indústria é aproximadamente de 0.03 a 0.05% em peso [9].

A reoxidação também pode ocorrer durante o processo de fundição. Após a desoxidação do aço, o nível de oxigênio dissolvido no aço é baixo, permitindo uma rápida absorção de ar do ambiente externo. A exposição do aço à atmosfera resulta na formação de películas de óxido na superfície do líquido. Estes óxidos fluem durante o fervilhamento do aço e formam planos de partículas de óxido após a solidificação [46].

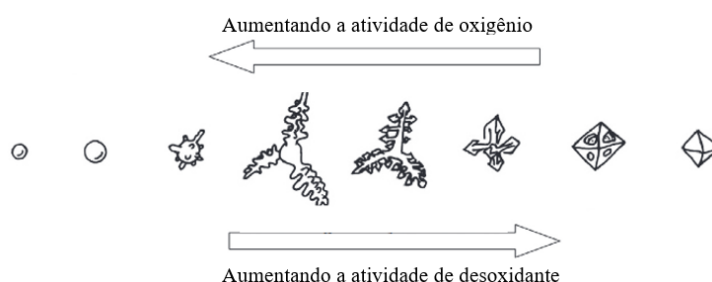
A reoxidação é uma das principais fontes de inclusões exógenas no metal, formando principalmente macro inclusões na forma de aglomerados ou clusters, sendo o principal deles é o óxido de alumínio ou alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A melhor solução para evitar este processo é limitar a exposição do ar ao processo de fundição. Esta proteção normalmente é gerada em um forno de indução a partir do encobrimento da superfície do aço líquido por uma cortina de gás inerte injetado (geralmente argônio), purgas de gás inerte ou utilização de forno à vácuo [46].

### 2.5.1.1 Óxidos

A principal inclusão não metálica formada nos aços desoxidados ao alumínio é a alumina. Dependendo da composição química resultante, estes óxidos podem se formar em diferentes formas.

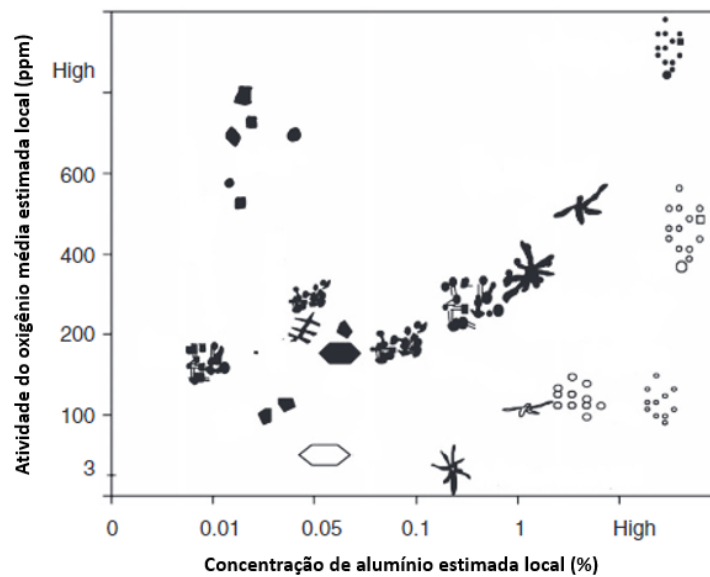
A supersaturação de oxigênio tem um papel importante na morfologia de crescimento das partículas de óxido. A Figura 11 mostra a variação de morfologia dos óxidos de com a acordo do nível de oxigênio local e a atividade da adição de alumínio no aço.

Figura 11 – Morfologia de crescimento dos óxidos em função da atividade de oxigênio local e alumínio. Adaptado de [10].



A morfologia dos óxidos pode ser classificada de acordo com seu formato: esféricos, facetados, corais, em forma de placas, aglomerados e dendríticos. As inclusões de alumina em formato dendrítico normalmente são formadas em ambientes com o alto nível de oxigênio. Os aglomerados de alumina são formados durante o processo de desoxidação ou reoxidação e os corais são originadas das dendritas e aglomerados [46]. A morfologia de crescimento das partículas de alumina no aço em função da sua atividade no fundido é detalhada graficamente na Figura 12.

Figura 12 – Morfologia das inclusões de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em função da concentração estimada de oxigênio e alumínio. Adaptado de [11].



A morfologia da alumina pode ter um impacto significativo nas propriedades finais do material. Principalmente os aglomerados de alumina, que se formam a partir de mecanismos de colisão e aglomeração devido à sua alta energia interfacial.

### 2.5.1.2 Sulfetos

Enxofre é um elemento que está presente em praticamente quase todos os aços fabricados e é controlado principalmente pelo processo de refinamento da escória no forno. É geralmente tido como elemento residual presente no aço, podendo ser incorporado através das matérias primas contaminadas ou através da reação entre o material refratário da panela e o metal fundido.

Em certas aplicações, pode ser adicionado intencionalmente para melhorar a usinagem de peças. Porém, é considerado um elemento danoso às propriedades mecânicas devido a sua alta ductilidade em relação a matriz. Deste modo, o controle deste elemento deve ser refinado a fim de deixar o mais baixo possível.

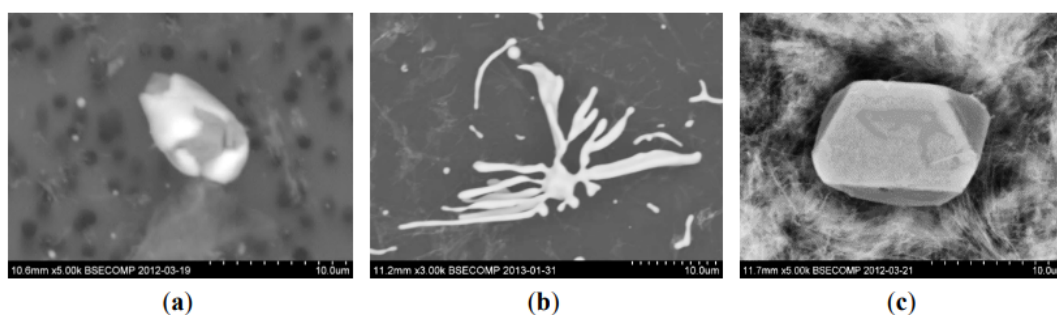
A formação de sulfetos no aço se origina a partir da fase líquida remanescente nos estágios finais de solidificação, quando o soluto (enxofre) é rejeitado pelo metal em solidificação. Este líquido saturado com enxofre se torna supersaturado, chegando no limite da transformação eutética no sistema ferro-enxofre, no qual os sulfetos começam a nuclear [50].

Estes sulfetos nucleados crescem e podem se apresentar na forma de sulfeto de ferro ( $\text{FeS}$ ) ou sulfeto de manganês ( $\text{MnS}$ ). Ao adicionar elementos de liga como o manganês, altera-se a concentração e a temperatura de transformação eutética, resultando em sulfetos com diferentes morfologias [50]. Os sulfetos podem ser classificados em três categorias [12]:

- Tipo I: morfologia globular, geralmente formada quando a solubilidade do oxigênio é alta e a solubilidade do enxofre é baixa. Estas inclusões são precipitadas através de uma reação monoeutética quando o nível de alumínio no aço é menor que 0.001% em peso;
- Tipo II: inclusões alongadas combinadas em cadeias. Geralmente formadas nos contornos de grão do aço. Formadas geralmente em aços desoxidados por alumínio, com um teor final de 0.007% em peso;
- Tipo III: Partículas facetadas poliédricas normalmente isoladas nos espaços interdendríticos, quando há um excesso de alumínio como desoxidante resultando em um teor de 0.038% de alumínio em peso.

As diferentes morfologias dos sulfetos podem ser vistas na Figura 13:

Figura 13 – Morfologia típicas de sulfetos. (a) Tipo I: sulfeto globular; (b) Tipo II: MnS Eutético alongado; Tipo III: MnS facetado poliédrico. Adaptado de [12].

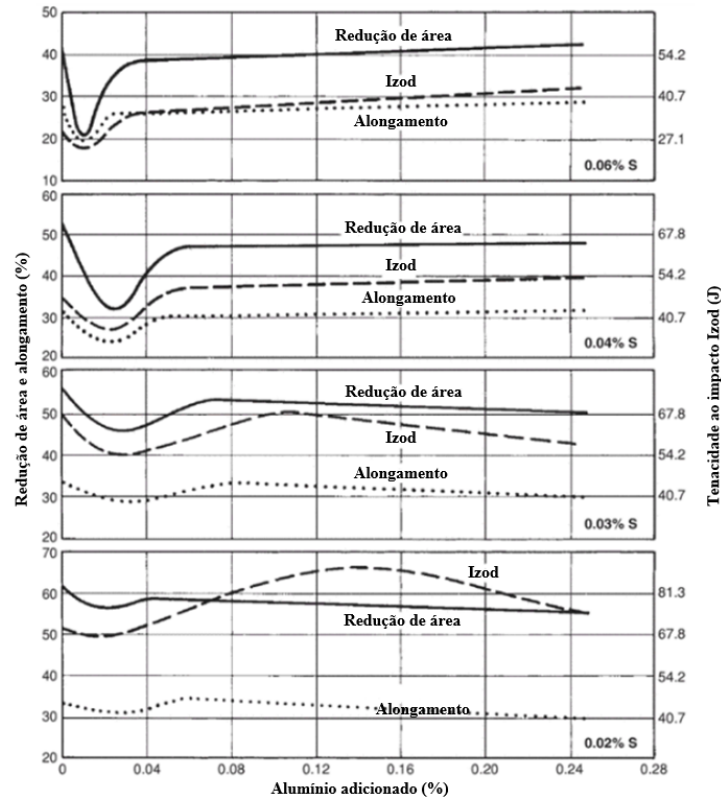


Sulfetos do tipo I geralmente apresentam um óxido no núcleo e deste modo são mais duros do que sulfetos tipo II, que podem ser deformados e alongados durante uma deformação do material. Este alongamento das inclusões introduzem uma anisotropia local ao material, alterando as propriedades mecânicas do metal, podendo levar a uma diminuição da resistência, tenacidade e ductilidade na direção transversal. Este mecanismo de deformação da inclusão torna o sulfeto tipo II e III mais prejudiciais ao material [12].

Sulfetos de manganês apresentam pouco ou quase nenhum efeito na resistência ao escoamento, resistência máxima e ductilidade na direção longitudinal à tensão aplicada [14]. Devido a anisotropia dos sulfetos de manganês Tipo II, uma diminuição da ductilidade transversal e redução de área pode ser encontrada, como pode ser visto Figura 14. No entanto, o processo de limpeza do aço em termos de nível de enxofre não apresenta uma forte correlação entre a ductilidade transversal [14].

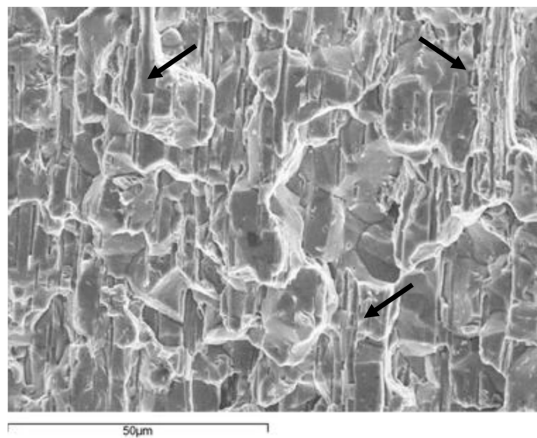
O impacto dos efeitos do sulfetos de manganês na resistência ao impacto de metais já é conhecida, afetando principalmente as regiões mais dúcteis do que aquelas perto da temperatura de transição dúctil-frágil [14]. De fato, isto pode ser analisado na Figura 14, no qual o aumento do teor de enxofre promove um decréscimo da resistência ao impacto Izod.

Figura 14 – Correlação dos efeitos de alumínio e enxofre nas propriedades de ductilidade e resistência ao impacto de um aço médio carbono normalizado. Adaptado de [13].



Em geral, a resistência a fratura pode ser diminuída de 25 a 50% com o aumento de teor de enxofre no aço dependendo a direção de tensão aplicada e da anisotropia das inclusões. A Figura 15 mostra a imagem da superfície de fratura de um aço temperado com a presença de sulfetos observado um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Figura 15 – Superfície de fratura longitudinal evidenciando os sulfetos de manganês alongados (traços verticais) em um aço temperado [14].



A superfície de fratura de aços com alto teor de enxofre apresentam, normalmente, fraturas frágeis com aparência intergranular. Na Figura 15, esta característica pode ser acompanhada pelo fator do aço estar na condição temperada. Porém, os sulfetos de

manganês tem uma presença importante e dominante no mecanismo de fratura frágil de aços com elevado teor de enxofre [14].

Portanto, a orientação relativa destas inclusões de acordo com sua morfologia e a direção de tensão, assim como a densidade de inclusões são variáveis importantes que podem afetar as propriedades e aumentar o risco de falha da peça [14].

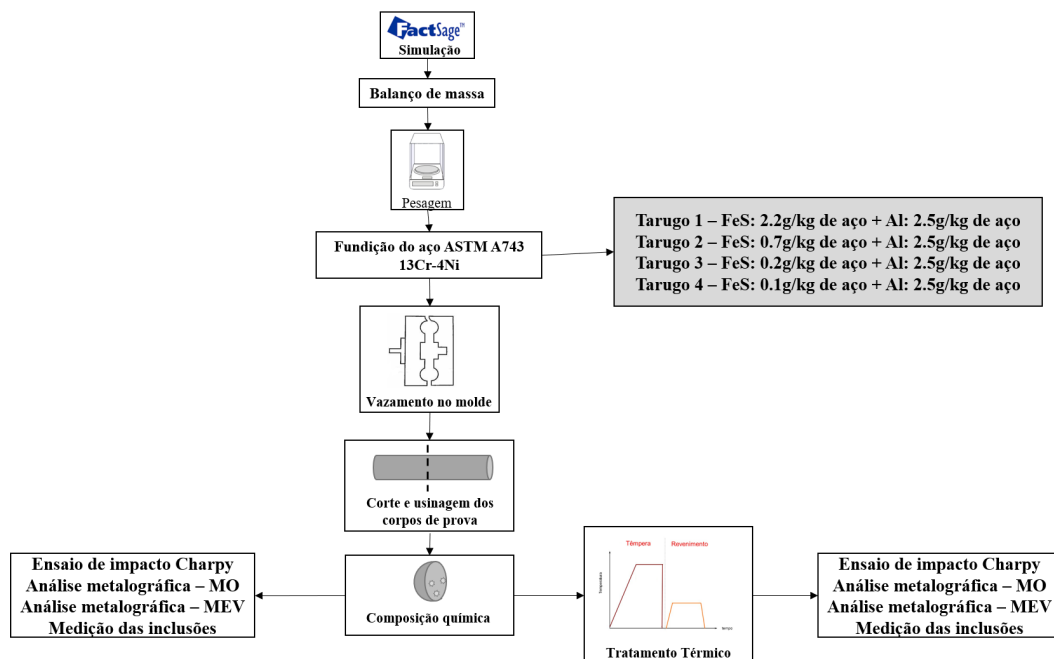
### 3 Metodologia

Esta seção define a metodologia utilizada durante todo o estudo de síntese do aço inoxidável 13Cr-4Ni com diferentes níveis de enxofre (S), utilizando o alumínio como desoxidante. Esta metodologia foi desenvolvida em colaboração com o Centro de Metalurgia do Quebec (CMQ), com o Instituto de Pesquisa da Hidro-Québec (IREQ) e com o Centro de Pesquisa em Termoquímica Computacional (CRCT). O CMQ forneceu o apoio especializado relativo à fundição e matéria prima e o IREQ colaborou nas caracterizações relacionadas ao estudo. O grupo CRCT auxiliou nos cálculos termodinâmicos relacionados ao processo de fundição do aço 13Cr-4Ni utilizando o software computacional FactSage, desenvolvido por este grupo.

O primeiro passo para produzir amostras do aço inoxidável 13Cr-4Ni, foi mimetizar a composição química aplicada a turbinas de hidrogeração, utilizando o software computacional FactSage para desenvolver simulações termodinâmicas do processo de fundição.

Após esta etapa, utilizando um balanço de massa preciso, foi possível contaminar propositalmente as amostras do aço inoxidável a partir da adição de alumínio e sulfeto de ferro, produzindo quatro (4) tarugos com diferentes níveis de enxofre (S): 1000ppm, 300ppm, 70ppm e 20 ppm. Posteriormente, todos estes tarugos foram cortados, usinados, tratados termicamente e caracterizados. Um fluxograma foi elaborado para apresentar todas as etapas do estudo e está destacado na Figura 16.

Figura 16 – Fluxograma das etapas do estudo.



Fonte: elaborado pelo autor.



Para fundir os tarugos mencionados, foi utilizado o forno de indução presente no CMQ identificado como VIP, no qual opera em atmosfera aberta com uma proteção de argônio líquido em cima do banho. Esta proteção decorre do fato de que é formado um filme de argônio líquido, protegendo o aço da oxidação excessiva ou de processos de reoxidação.

Enquanto isso, uma corrente elétrica passa por bobinas de fio de cobre que rodeiam o cadinho presente no forno. Esta corrente induz um campo magnético e elétrico à bobina, que conseqüentemente induz correntes parasitas que geram calor devido ao efeito Joule. A partir deste fenômeno, o cadinho será aquecido e o material contido nele será derretido. A Figura 17 mostra o forno VIP durante o processo de fundição do aço, com o argônio líquido sendo despejado em cima do banho.

Figura 17 – Forno VIP durante o processo de fundição.



Fonte: CMQ.

O forno VIP apresenta um sistema aberto no qual fica exposto à atmosfera tornando fácil a adição de elementos e matérias primas em diferentes etapas do processo, verificar a condição do banho e avaliar periodicamente a temperatura durante o processo. Além disso, após a fervura do aço, é possível remover a escória produzida, promovendo uma limpeza melhor do aço.

Foram produzidos moldes refratários de grafite revestidos de alumina, como mostra a Figura 18. A seção interna apresenta uma cavidade em forma cilíndrica com aproximadamente 57 mm e comprimento de cerca de 381 mm.

Quatro moldes foram preparados para o processo de fundição. Os mesmos passaram pelo processo de limpeza e aplicação do revestimento. Antes de serem utilizados, passaram por um tratamento térmico, cerca de 498 °C, de forma a prevenir fenômenos de umidade e choque térmico durante o vazamento do metal líquido dentro do molde.

Após a solidificação do aço, o molde refratário é então quebrado em várias partes e o tarugo resultante é retirado para dar início à próximas etapas do estudo.

Figura 18 – Molde refratário revestido de alumina.



Fonte: CMQ.

A composição química de referência foi planejada de acordo com a norma A240 [15]. O objetivo era obter um teor de carbono abaixo do especificado para evitar a formação de trincas de solidificação e controlar os níveis dos elementos residuais como enxofre e fósforo para que se possa obter a relação entre microestrutura e propriedades mecânicas desejada.

A partir da composição química das matérias primas disponíveis, foi possível realizar o balanço de massa inicial, quantificando a fração de matéria prima que será utilizada para cada tarugo, levando em consideração a sua pureza. A Tabela 2 mostra a composição química exigida pela norma e esperada.

Tabela 2 – Composição química em peso exigida pela norma (ferro está em balanço) e a composição química esperada, de acordo com o balanço de massa calculado.

<b>Fe</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>
Requisito: Balanço	0.03	0.5-1.00	0.03 (máx)	0.03 (máx)	0.06	11.5-14.0	3.5-5.5	0.5-1.00
Esperado: 81.04	0.01	0.90	0.01	-	0.15	12.72	4.40	0.75

Fonte: elaborado pelo autor.

A proporção e massa de cada matéria prima utilizada para estimar a composição química de referência para o aço 13Cr-Ni pode ser observada na Tabela 3. A composição química de cada matéria prima está indicada na Tabela 4.

Tabela 3 – Proporção (%) e massa (g) das matérias primas utilizadas para cada tarugo, resultado do balanço de massa.

Matéria Prima	Proporção (%)	Massa (g)
Fe master	75.358	6836.36
Ni master	4.396	398.79
Fe-Cr master	18.117	1643.57
Adição: Mn	0.873	79.19
Adição: Mo	1.256	113.94
Total	100	9071.85

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 4 – Composição química em peso de cada matéria prima utilizada no estudo.

Matéria Prima	Fe	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
Fe master	99.925	0.004	0.04	0.007	0.0027	0.003	0.01	0.006	0.0015
Ni master	0.0012	0.007		0.0002	0.0007	0.0005		99.9	
Fe-Cr master	29.987	0.025		0.016	0.002	0.77	70.2		
Adição: Mn	0.001	0.001	99.7		0.03	0.002		0.0002	
Adição: Mo	39.5	0.44		0.0005					59.8
Adição: FeS	mín 40				mín 45	máx 8			

Fonte: elaborado pelo autor.

Os cálculos de balanço de massa levaram em consideração o volume presente no molde utilizado, restringindo a quantidade em massa do aço 13Cr-4Ni de acordo com este molde, resultando em tarugos com massas de aproximadamente 9 kg.

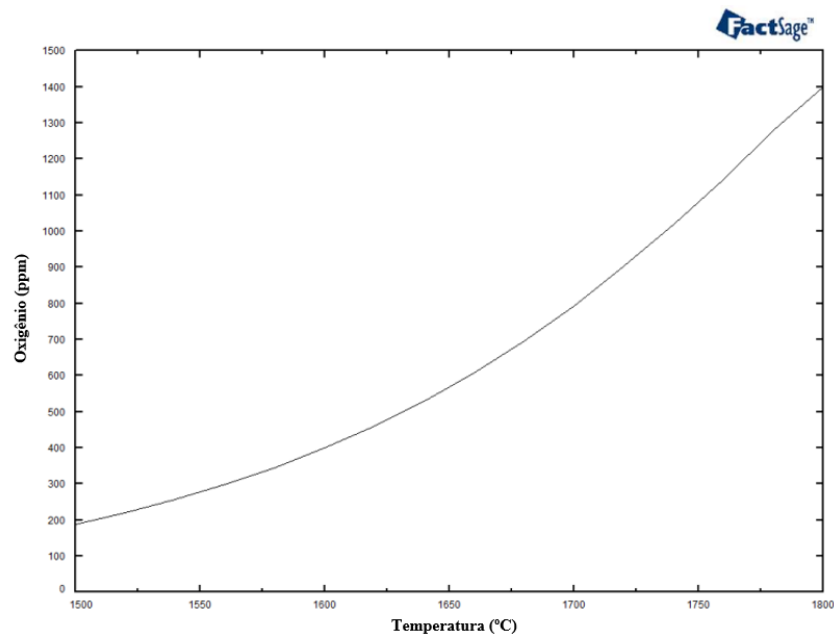
### 3.1 Cálculos termodinâmicos

As simulações termodinâmicas foram realizadas utilizando o software FactSage, a partir de diversas bases de dados termoquímicas presentes: FactPS (fases gasosas), FToxid (escória e inclusões sólidas) e FSstel (fusão e fases intermetálicas). Estes cálculos levaram em consideração a composição química segundo a Tabela 2, impondo uma pressão de 1 atm.

Com a ajuda de especialistas do grupo CRCT, foi possível simular o processo de fusão do material e elaborar o protocolo do processo de fundição utilizando o forno VIP. A partir das simulações, a temperatura mínima objetivada foi de 1600 °C, de forma a fundir todo o ferro-cromo durante o processo. Foi esperado uma perda de manganês por evaporação, de acordo com a temperatura, no qual já foi levado em consideração no balanço de massa. Baseado nos cálculos feitos utilizando o FactSage, podemos obter alguns parâmetros:

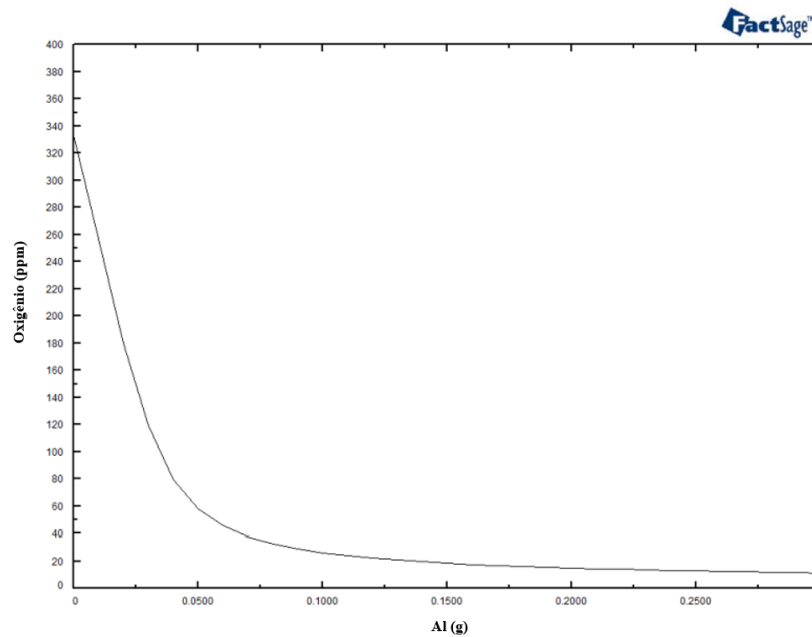
- A evolução da solubilidade do oxigênio no fundido em função da temperatura (Figura 19). É possível avaliar que o limite de solubilidade é de cerca de 300 a 800ppm durante a faixa de temperatura atingida no forno VIP;
- A evolução do nível de oxigênio em função da adição de alumínio à uma temperatura de 1670 °C (Figura 20). A partir deste gráfico, foi estabelecido a quantidade de alumínio que será utilizada no estudo (2.5g/kg de aço), de modo a reduzir o nível de oxigênio;
- Dissolução do FeS no aço à uma temperatura de 1670 °C (Figura 21). Teoricamente, será de relativa facilidade obter 1000 ppm de enxofre no fundido pois está longe do limite de saturação.

Figura 19 – Solubilidade do oxigênio (ppm) no aço fundido 13Cr-4Ni em função da temperatura.



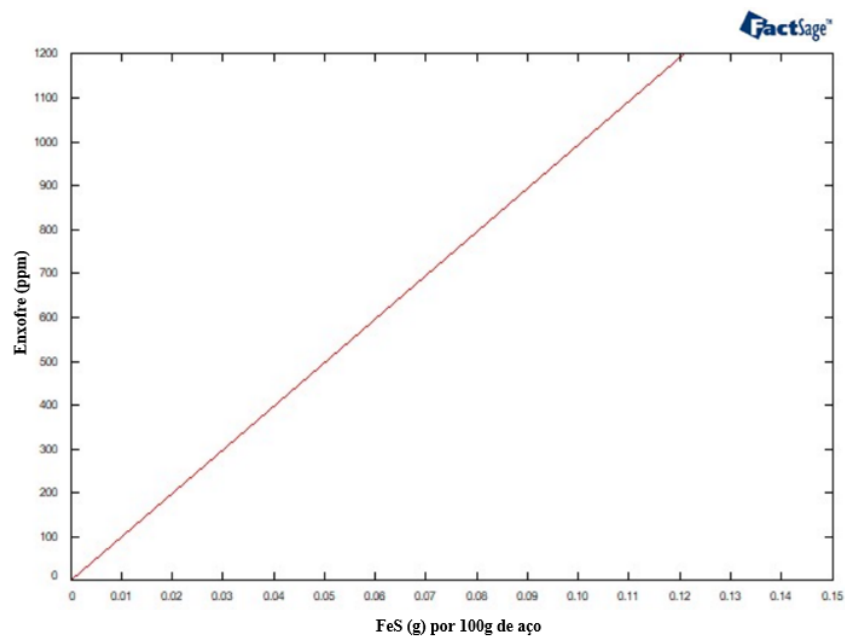
Fonte: elaborado no FactSage.

Figura 20 – Correlação entre nível de oxigênio (ppm) no fundido em função da adição de alumínio no banho à 1670 °C.



Fonte: elaborado no FactSage.

Figura 21 – Efeito da adição de enxofre (g) no nível de enxofre (ppm) no fundido à uma temperatura de 1670 °C.



Fonte: elaborado no FactSage.

## 3.2 Procedimento experimental

As operações do processo de fundição das amostras foram auxiliados pela equipe técnica do CMQ. Os procedimentos citados abaixo foram supervisionados delicadamente,

dando o suporte necessário de acordo com o objetivo do estudo. As etapas de fundição dos tarugos no forno VIP são descritas abaixo:

- Preparação do molde de grafite: limpeza, aplicação de um revestimento a base de alumina e pré aquecimento do mesmo com a finalidade de remover a umidade e reduzir o choque térmico com a temperatura ambiente;
- Preparação e limpeza dos cadinhos;
- Pesagem precisa da matéria prima de acordo com a proporção estimada;
- Injeção do gás argônio puro na superfície do banho líquido a partir de uma mangueira acoplada ao sistema. Este gás de argônio puro funciona como um filme líquido protetivo sob o banho metálico impedindo reações entre o metal e a atmosfera;
- O potência do forno foi aumentada até atingir cerca de 100 kW. Assim, deu-se início do processo de fundição, adicionando Fe master e aumentando a temperatura até o limite objetivado (1670 °C);
- Posteriormente à homogeneização do banho, foi adicionado as próximas matérias primas: FeCr master, Ni master, Mo e Mn. O FeS e alumínio eletrolítico (99,9%) são adicionados por último como carga fria, após homogeneização do banho;
- Antes de adicionar o próximo elemento, foi garantido uma boa homogeneização e mistura;
- À todo tempo, foi realizado o controle da temperatura, garantindo que a temperatura esteja acima da faixa liquidus da liga. Após este procedimento, foi calculado 10 minutos de espera;
- Retirada da escória da superfície;
- Enchimento do molde pré aquecido com o metal fundido.

Após a solidificação dos tarugos, os mesmos foram identificados de acordo com o objetivo do estudo. A Tabela 5 apresenta todos os tarugos fundidos neste estudo de acordo com a sua identificação e adição de Al e FeS. Cada tarugo foi dividido em seções que passaram ou não pelo tratamento térmico. Cada seção foi então usinada/cortada para que as amostras sejam utilizadas para a realização das caracterizações pretendidas pelo estudo.

Tabela 5 – Identificação das amostras fundidas neste estudo.

Amostra	FeS (g/kg de aço)	Al (g/kg de aço)	Nível de S objetivado (ppm)	Tipo de Processo
SB-I	2.2	2.5	1000	Bruto de fusão
SB-II	0.7	2.5	300	
SB-III	0.2	2.5	70	
SB-IV	0.1	2.5	20	
ST-I	2.2	2.5	1000	Tratado termicamente
ST-II	0.7	2.5	300	
ST-III	0.2	2.5	70	
ST-IV	0.1	2.5	20	

Fonte: elaborado pelo autor.

Cada amostra apresenta sua identificação baseada no tipo de processo, antes do tratamento térmico e após o tratamento térmico (B - bruto de fusão; T - Tratado termicamente). Esta letra vem seguida de um número romano crescente, no qual identifica o nível de FeS e Al adicionado no banho de acordo com o estudo.

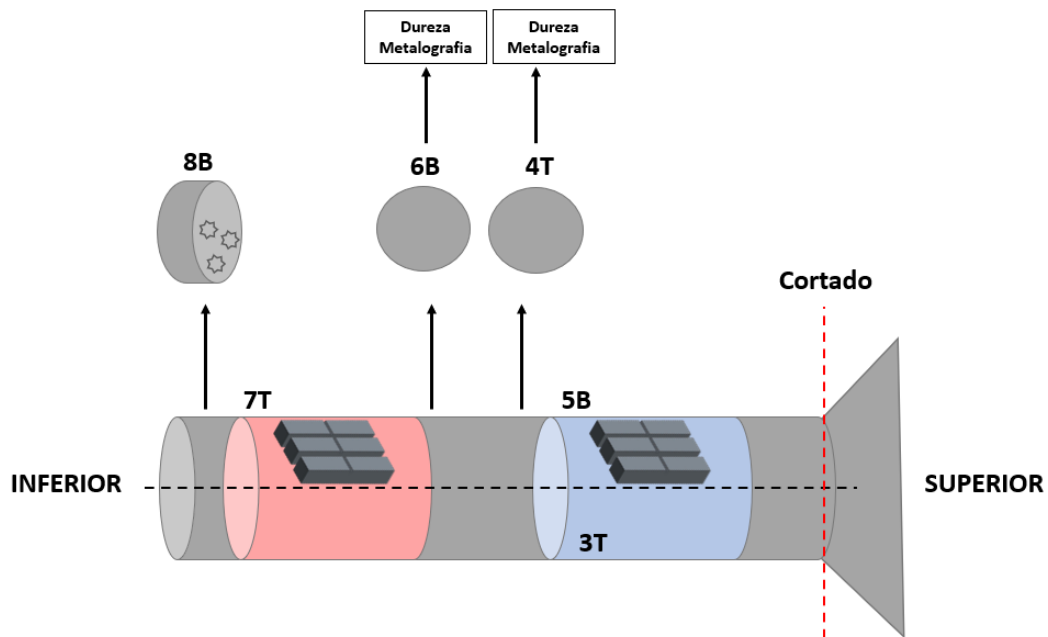
### 3.3 Preparação das amostras

A Figura 22 mostra a divisão do tarugo de acordo com o tipo de caracterização e processo utilizado. A parte superior de cada tarugo foi cortada devido a presença de rebarbas. Analisando um tarugo fundido, cada seção apresenta sua numeração de acordo com a posição retirada ao longo do comprimento do mesmo. Essa numeração vem seguida do tipo de processo analisado, bruto de fusão (B) e tratado termicamente (T).

A posição 8 de cada tarugo foi utilizada para a aferição da composição química em três pontos diferentes radialmente. As seções 7 e 5 do mesmo tarugo, foram usinadas e utilizadas para o ensaio de impacto Charpy, de acordo com o tipo de processo. Deste modo, a região central restante do tarugo foi dividida em duas seções, 6 (bruto de fusão) e 4 (tratado termicamente). Estas seções foram cortadas e utilizadas para a caracterização metalográfica e dureza Brinell. Exemplificando, todas as amostras identificadas como 6B, usadas para a análise metalográfica, vieram da mesma posição ao longo comprimento para cada tarugo fundido e estão no seu estado bruto de fusão.

Todos os tarugos deste estudo foram cortados/usinados utilizando a mesma estratégia mencionada acima. Os cortes foram obtidos com uma serra abrasiva e um sistema de resfriamento por água, diminuindo o calor gerado durante o processo.

Figura 22 – Representação das seções cortadas e analisadas de um tarugo fundido.



Fonte: elaborado pelo autor.

### 3.4 Tratamento térmico dos tarugos

Como mencionado no tópico acima, cada tarugo fundido foi seccionado em partes menores e foram separados em duas seções: bruto de fusão e tratado termicamente. Todas as amostras que apresentam esta etapa de tratamento térmico, passaram pelo procedimento descrito a seguir, de modo a mimetizar a microestrutura final produzida na indústria e obter as propriedades mecânicas semelhantes.

O tratamento térmico aplicado ao aço 13Cr-4Ni neste estudo, pode ser definido como uma etapa de têmpera, seguido de um processo de revenimento. O tempo de cada processo foi determinado a partir da espessura das amostras, no qual são menores que 200 mm. O resfriamento para os dois procedimentos foi realizado em forno.

Todas as amostras selecionadas foram então colocadas dentro do forno com uma taxa de aquecimento de  $\leq 30$ /hora até atingir o limite de temperatura pretendido de  $1025 \pm 20$  °C. Esta patamar foi mantido por 8 horas e, posteriormente, uma etapa de resfriamento lento em forno até a temperatura ambiente.

Após a têmpera, as amostras foram inseridas em um forno e passaram por um processo térmico de 20 horas à uma temperatura  $\leq 90$  °C. Em seguida, o revenimento foi efetuado com uma taxa de aquecimento de  $\leq 30$ /hora até atingir o patamar de  $615 \pm 15$  °C. Essa temperatura foi mantida por 8 horas até o resfriamento lento em forno com uma taxa de resfriamento de  $\leq 50$  °C/hora até 200°C. Ao atingir esta temperatura, as amostras foram retiradas do forno e deixadas resfriando ao ar livre.



### 3.5 Composição química

A análise química foi efetuada a partir da seção 8 (Figura 22) de cada tarugo fundido. Para realizar este tipo de aferição foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica, que possibilita avaliar uma ampla faixa de elementos químicos em níveis sub-ppm a níveis percentuais, a partir da norma ASTM A751 [51]. Porém este tipo de análise apresenta pouca precisão quando se avalia gases como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. Para isso, foi utilizado o método de fusão em gás inerte para quantificação do oxigênio, seguindo a norma ASTM E1019-18 [52].

### 3.6 Metalografia

As amostras 6B e 4T de todos os tarugos fundidos (Figura 22) foram separadas, lixadas, polidas, atacadas e caracterizadas em um microscópio óptico e em um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Primeiramente, estas amostras foram embutidas em baquelite para um melhor análise da superfície, posteriormente foram lixadas e polidas em um equipamento automático de lixamento/polimento. Ao preparar esta máquina para estes procedimentos, foi programado a aplicação uniforme de 27 N de carga durante todo o processo. Ao todo, 4 etapas são realizadas: 1) lixamento da superfície utilizando lixa abrasiva com granulometria de #120; 2) polimento com pasta de diamante de 9  $\mu\text{m}$ ; 3) polimento com pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$ ; 4) polimento com pasta de alumina (0.05  $\mu\text{m}$ ).

Entre cada etapa, a amostra era lavada com sabonete e água e finalmente secada. Ao final de todo o processo, as amostras foram submergidas em um béquer com álcool e postas em uma lavadora ultrassônica por 5 minutos para garantir a limpeza e a remoção de qualquer partícula que pudesse danificar a superfície da amostra. A Tabela 6 resume todo o procedimento de preparação metalográfica utilizada neste estudo.

Tabela 6 – Metodologia utilizada para preparação metalográfica.

Marca	Abrasivo	Rotação (rpm)	Tempo (min)
CarbiMet	Lixa abrasiva SiC - Granulometria #120	300	Até plano
UltraPad	Pasta de diamante 9 $\mu\text{m}$	150	5:00
TriDent	Pasta de diamante 3 $\mu\text{m}$	150	3:00
ChemoMet	Pasta de alumina 0.05 $\mu\text{m}$	150	2:00

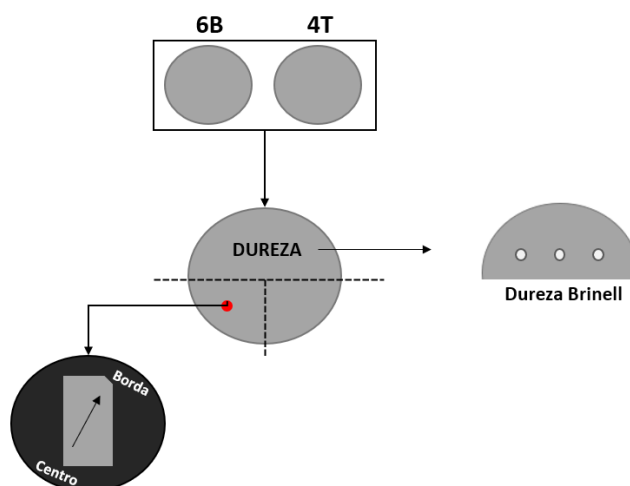
Fonte: elaborado pelo autor.

Após a análise de inclusões, as amostras passaram por um ataque químico para revelar a sua microestrutura. O reagente utilizado para este procedimento foi o Vilella (1g de ácido pícrico, 5 ml de HCl e 100 ml de álcool). O ataque foi realizado por 40 segundos à temperatura ambiente.

### 3.7 Caracterização das inclusões

A amostra retirada para realizar a caracterização microestrutural foi cortada das seções 6B e 4T de todos os tarugos fundidos presentes neste estudo. O esquema ilustrativo da Figura 23 mostra a região utilizada para avaliar o nível de inclusões e microestrutura do material, bem como a fração utilizada para a aferição da dureza.

Figura 23 – Representação esquemática das amostras retiradas para caracterização microestrutural e dureza.



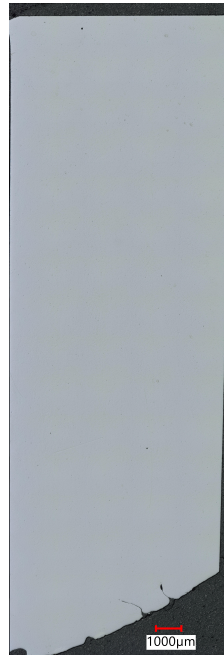
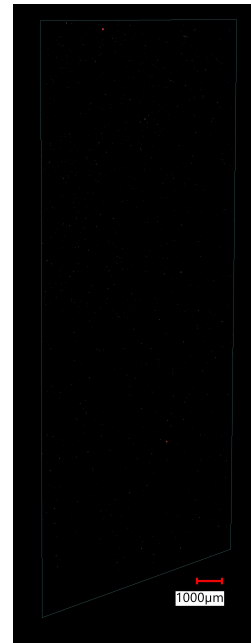
Fonte: elaborado pelo autor.

Ao total 8 amostras tiveram sua superfície caracterizada no microscópio óptico e MEV. Para realizar a análise das inclusões, foi utilizado a função de "esticar e montar" do microscópio óptico Keyence com magnificação de x100, revelando toda a extensão da amostra, como mostra a Figura 24. Este software permite reconstituir toda a superfície, integrando e montando várias fotos da mesma amostra. Após este procedimento, é aplicado a função *threshold* do software da Keyence nesta imagem montada para obter todas as inclusões presentes na superfície analisada (Figura 25).

A partir da função *threshold*, o software é capaz de extrair todas as partículas presentes na imagem, retirar partículas que não sejam inclusões (riscos, porosidades, poeira, etc) e medir alguns parâmetros acerca da morfologia e tamanho de cada uma delas, como: área, diâmetro vertical e horizontal de Ferret, perímetro, circularidade, etc. Estes parâmetros podem ser convertidos em um arquivo Excel<sup>®</sup>. Os dados podem ser selecionados e manipulados para realizar a análise estatística das inclusões presentes.

As 8 amostras selecionadas foram utilizadas também para a caracterização microestrutural em MEV e energia por dispersão de elétrons (EDS). As amostras foram analisadas em diferentes magnificações para verificar as diferentes morfologias, tamanho e composição química das inclusões.

Figura 24 – Função "Esticar e Montar" - Software Keyence.

Figura 25 – Função *threshold* - Software Keyence.

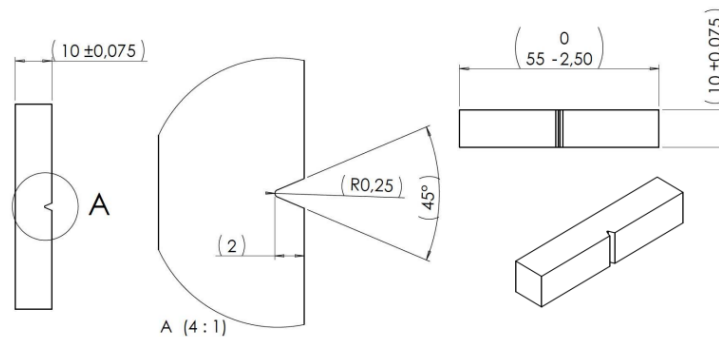
Fonte: elaborado pelo autor.

### 3.8 Ensaio de Impacto Charpy

Os ensaios de impacto Charpy foram executados no Instituto de Pesquisa da Hydro-Québec (IREQ) por um técnico. Os corpos de prova de impacto foram cortados e usinados com entalhe em V (Figura 26), de acordo com a norma ASTM E23 [53], a partir das seções 5B e 7T de cada tarugo fundido (Figura 22). Foram usinados 3 corpos de prova por seção, a fim de avaliar a homogeneidade dos valores de impacto em relação a microestrutura do material. Os ensaios de impacto Charpy foram efetuados a uma temperatura de 0 °C, com uma velocidade do pêndulo de impacto de 5.234 m/s e máxima absorção de energia de 300J.

Após a realização de todos os testes de impacto, foram fotografados no microscópio óptico todas as fraturas dos corpos de prova para investigar a comportamento de fratura dos tarugos fundidos, sejam eles dúcteis ou frágeis. As imagens foram retiradas utilizando a função de "esticar e montar" do software da Keyence em uma magnificação de 50x para avaliar todos os 3 corpos de prova de impacto de cada amostra.

Figura 26 – Especificação geométrica utilizada para a usinagem do corpo de prova de impacto (mm).



Fonte: Hidro-Québec.

### 3.9 Dureza Brinell

Para realizar a aferição de dureza Brinell, foram selecionados 4 amostras no estado bruto de fusão (seção 6B) e 4 no estado tratado termicamente (seção 4T), de acordo com a posição representada na Figura 23. A superfície das amostras foram lixadas manualmente com lixas abrasivas #120 e #240 à uma velocidade de 150 rpm, com o objetivo de evitar erros de paralelismo e aferir incorretamente a dureza da amostra. Para amostras tratadas termicamente, foi necessário remover a carepa presente sob a superfície usando uma lixa de granulometria 60. Foi aplicado o método Brinell em todas as amostras, com uma esfera de 10 mm de diâmetro e carga de 3000 Kgf por de 10 a 15 segundos, conforme a norma ASTM E10-15 [54].

## 4 Resultados

### 4.1 Composição química

O resultado de composição química em peso de todos os tarugos fundidos (seção 8B) está descrito na Tabela 7, medido por espectroscopia de emissão ótica. O requisito exigido pela norma A240 está também evidenciado na tabela abaixo para efeitos de comparação. A Tabela 8 revela os valores obtidos para o nível de enxofre e oxigênio em ppm para todas as amostras analisadas, de modo que, a quantidade de oxigênio apresentada é a média de 3 valores nominais obtidos pelo método de fusão em gás inerte.

Tabela 7 – Resultado de composição química (em peso %) por espectroscopia de emissão óptica para cada tarugo fundido.

<b>Amostras</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>	<b>Mo</b>	<b>Al</b>
Requisito	0.03	11.5-14.0	3.5-5.5	0.5-1.0	0.03 (máx)	0.03 (máx)	0.6	0.5-1.0	-
Tarugo 1	0.026	12.50	4.52	0.72	0.01	0.095	0.12	0.72	0.034
Tarugo 2	0.027	12.51	4.52	0.83	0.01	0.039	0.16	0.73	0.023
Tarugo 3	0.008	12.72	4.63	0.85	0.01	0.006	0.088	0.745	0.077
Tarugo 4	0.029	13.16	4.93	0.89	0.012	0.002	0.098	0.74	0.067

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 8 – Nível de enxofre e oxigênio (ppm) para todos os tarugos fundidos.

<b>Amostras</b>	<b>S (ppm)</b>	<b>O (ppm)</b>
Tarugo 1	951	188
Tarugo 2	396	150
Tarugo 3	67	1093
Tarugo 4	20	150

Fonte: elaborado pelo autor.

De modo geral, as composições químicas resultantes estão dentro dos requisitos exigidos pela norma estabelecida para este material, exceto o enxofre que é o alvo de estudo neste trabalho. É possível validar que, a partir da estratégia utilizada neste estudo, o nível de enxofre no aço pode ser controlado em escala laboratorial, de acordo com o desejado, utilizando FeS como polutante. Os valores obtidos na prática se aproximaram dos valores teóricos simulados termodinamicamente.

A quantidade de carbono alcançada está dentro do limite máximo permitido, especialmente o tarugo 3, inibindo a porcentagem de formação de carbonetos ou precipitações de cromo nos contornos dos grão.

O alumínio adicionado foi efetivo na desoxidação do aço durante a fundição, corroborando com a simulação feita no FactSage. Esta reação entre alumínio e oxigênio formam precipitados de alumina que flotaram até superfície do banho e foram retirados no processo de separação da escória. Este fenômeno pode ser validado pelo baixo nível de oxigênio obtido para cada tarugo, exceto para o tarugo 3, no qual excepcionalmente se obteve um pico elevado de oxigênio. Para este mesmo tarugo, o nível de Alumínio dissolvido no banho foi o mais elevado entre os 4, o que deve ser um indicativo de alguma possível reação indesejada entre este elemento e o oxigênio.

Este valor elevado de oxigênio (1093ppm) pode ter sido causado pela reoxidação do aço durante o processo de fundição, onde possivelmente ocorreu alguma falha na camada protetiva de gás argônio em cima do banho, que permitiu a interação entre o oxigênio da atmosfera com o metal líquido. Esta exposição à atmosfera pode formar filmes óxidos sob a superfície do líquido fluído, que com o processo de difusão, são "dobrados" pelo líquido e podem formar grandes inclusões internas após a solidificação [46].

Elementos desoxidantes como Al, Ca, Si, etc, são preferencialmente oxidados pelo oxigênio da atmosfera, formando inclusões não metálicas do tipo óxidos que são, geralmente, de uma a duas ordens de grandeza maiores do que as inclusões pelo processo de desoxidação [46]. Deste modo, deve-se atentar ao utilizar esses tipos de agentes desoxidantes, garantindo uma boa proteção contra a exposição do ar durante o processo de fundição.

## 4.2 Tenacidade ao impacto

Os resultados de energia absorvida a partir do ensaio de impacto com entalhe em V são apresentados na Tabela 9. Esta tabela compreende os testes de todos tarugos fundidos, no estado bruto de fusão e tratado termicamente.

Tabela 9 – Valores de energia absorvida dos tarugos fundidos.

Corpo de impacto	SB1 (J)	ST1 (J)	SB2 (J)	ST2 (J)	SB3 (J)	ST3 (J)	SB4 (J)	ST4 (J)
1	2,62	6,92	11,9	32,69	29,15	30,49	68,52	137,45
2	3	8,34	17,41	33,38	20,19	39,66	40,06	147,46
3	2,89	7,57	11,9	33,31	20,12	84,96	55,95	143,11
Média	2,83	7,59	13,51	33,13	22,79	46,84	53,55	142,61
Desvio padrão	0,16	0,58	2,60	0,31	4,24	23,81	11,65	4,10

Fonte: elaborado pelo autor.

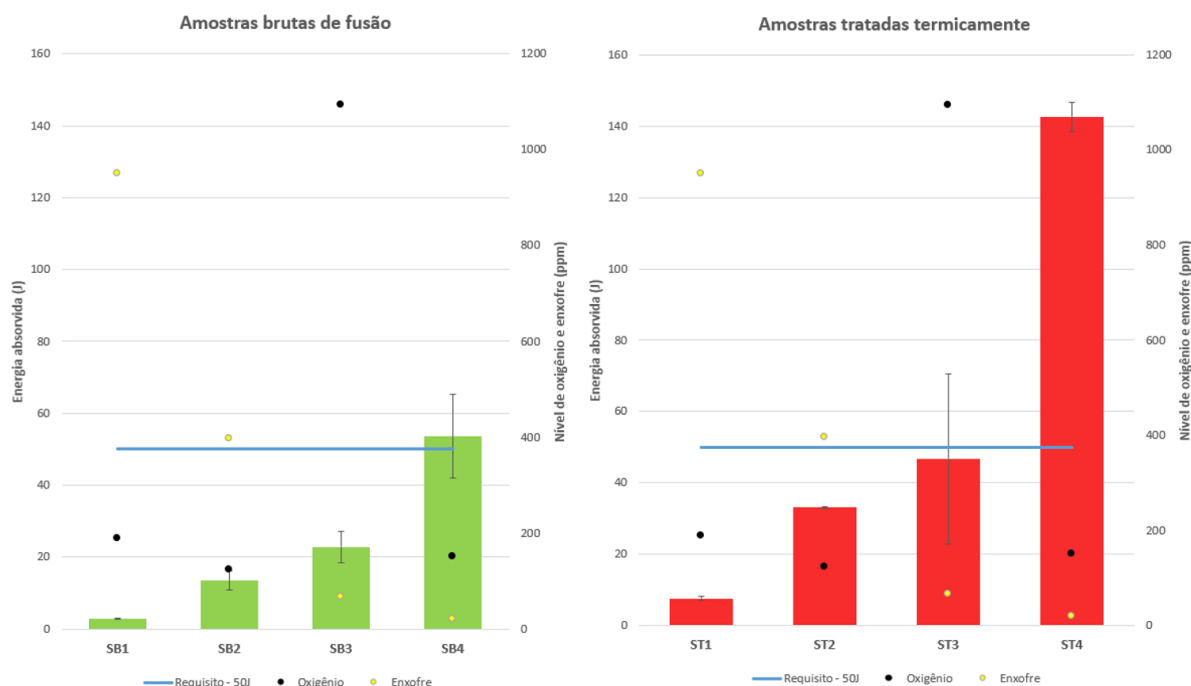
Os valores de energia absorvida mostram que somente as amostras SB4 e ST4 ultrapassaram o requisito mínimo exigido pela H.-Q. de 50 J. Estas amostras compreendem o tarugo com 20 ppm de enxofre, com o maior pico de energia absorvida para os corpos de prova tratados termicamente. De fato, todos os tarugos apresentaram resultados melhores para as amostras que passaram pelo processo térmico, evidenciando que a temperatura

seguida de revenimento promoveram o alívio das tensões decorrentes da transformação martensítica.

O desvio padrão calculado revela uma baixa variação dos valores obtidos em relação aos 3 corpos de prova para cada amostra. Esse resultado demonstra uma boa homogeneidade da microestrutura e da presença de inclusões ao longo da extensão usinada para a retirada dos corpos de prova de impacto. No entanto, o tarugo que obteve maior desvio padrão é o que apontou 67 ppm de enxofre e 1093 ppm de oxigênio. Esta variação nos resultados obtidos pode ser relacionada com a heterogeneidade da microestrutura presente para este tarugo.

Para uma melhor visualização da tenacidade ao impacto dos tarugos fundidos, a Figura 27 apresenta gráficos relacionando com os resultados obtidos, o requisito mínimo e o nível de oxigênio e enxofre para cada tarugo.

Figura 27 – Tenacidade ao impacto dos tarugos fundidos, no seu estado bruto de fusão (SB) à esquerda e tratado termicamente (ST) à direita. Linha azul - Requisito indicado pela H.-Q. Bola preta - Nível de oxigênio. Bola amarela - Nível de Enxofre.



Fonte: elaborado pelo autor.

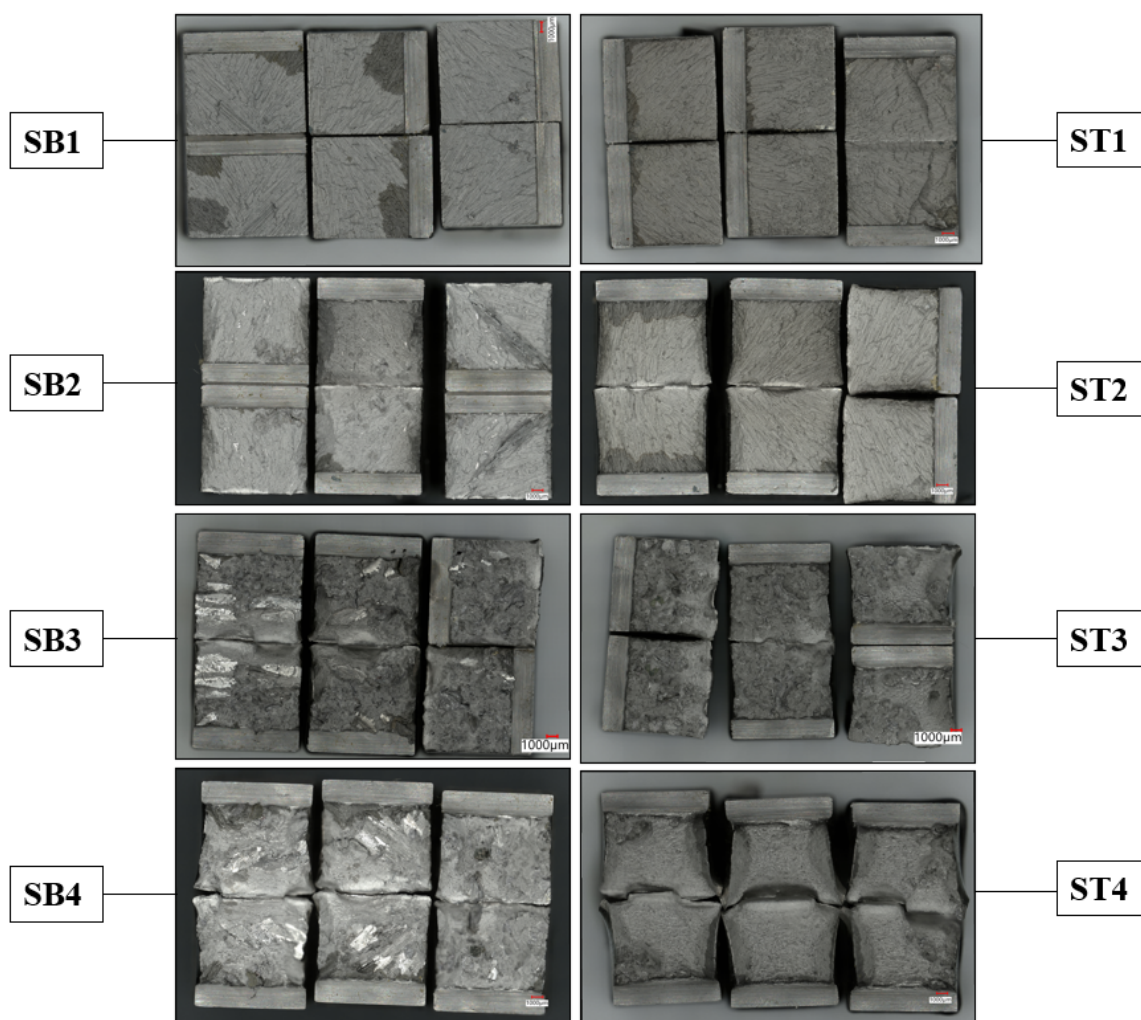
Evidencia-se que, com o decréscimo do nível de enxofre presente no aço, maior é a energia absorvida pela material. A hipótese é a presença de inclusões do tipo sulfeto, que são prejudiciais para as propriedades mecânicas deste aço, principalmente para os tarugos com 951 e 396 ppm de enxofre. O tarugo com 67 ppm de enxofre teoricamente deveria ter obtido valores elevados de energia absorvida, devido a baixa quantidade de elementos contaminantes neste aço (P e S). No entanto, este aço apresenta um valor

significativamente elevado de oxigênio (1093 ppm), levantando a suposição de que houve a formação de óxidos na microestrutura do material.

#### 4.2.1 Fratura dos corpos de prova

A Figura 28 mostra todas superfícies de fratura após os ensaios de impacto Charpy à uma temperatura de 0 °C, para amostras fundidas no forno a indução VIP. Como pode ser observado, três corpos de impacto foram testados por amostra para verificar a homogeneidade entre os valores de absorção de impacto e as fraturas resultantes. Para cada tarugo foram testados em ambas as condições, bruto de fusão (figuras do lado esquerdo) e tratados termicamente (figuras do lado direito).

Figura 28 – Superfícies de fratura de todas as amostras testadas após ensaio de impacto Charpy.



Fonte: elaborado pelo autor.

As amostras SB1 e ST1, que apresentam 951 ppm de enxofre, resultaram em fraturas com aspecto frágil, sendo possível observar as linhas de propagação das trincas, o que leva à uma rápida ruptura do material com quase nenhuma absorção de energia. Estas fraturas tem característica de serem transgranulares, fato que ocorre quando há a separação os



planos atômicos, de modo que a trinca se propague por dentro dos grãos formando planos de clivagem com uma textura facetada. Mesmo passando por processos térmicos, as amostras ST1 apresentam fratura frágil com pouca absorção de energia, evidenciando o fato de que a presença de inclusões pode ser um fator determinante.

As amostras SB2 e ST2 apresentam quase as mesmas características mencionadas acima, fraturas por clivagem com aspecto frágil que demonstram baixas absorções de energia. Para as amostras tratadas termicamente (ST2), é possível observar uma sutil deformação plástica nas adjacências dos corpos de prova, associada a fratura. No entanto, o aspecto frágil é predominante, caracterizado pela formação e propagação de trincas que originam planos de cisalhamento na direção de  $90^\circ$  com a tensão original.

As superfícies de fratura das amostras SB3 e ST3 apresentam um aspecto peculiar. Podem ser caracterizadas como uma combinação entre fratura frágil (superfícies brilhantes e facetadas) e fraturas dúcteis. Contudo, apresentam gumes de arrancamento de material indicando a separação de certas partículas ou inclusões durante o processo de fratura. As amostras ST3 demonstram regiões com aparência mais dúctil, decorrente do processo de alívio de tensões da microestrutura gerado durante o tratamento térmico.

Uma clara distinção entre superfícies de fratura das amostras SB4 e ST4 pode ser observada, uma vez que, o baixo nível de enxofre vai influenciar minimamente nos valores de absorção de energia. Para a amostra bruta de fusão, o aspecto frágil é predominante, com uma aparência brilhante e plana, com a rápida propagação de trincas indicando uma baixa absorção de energia.

Já para a amostra tratada termicamente (ST4), caracteriza-se uma fratura predominantemente dúctil, onde há uma lenta propagação de trincas, de modo que o material resistente tende a se deformar plasticamente para absorver essa energia. Esta propagação de trincas acontece a partir de uma tensão de cisalhamento que se propaga pelo material à uma direção de  $45^\circ$  em relação a tensão original. Deste modo, é possível observar a elevada deformação gerada nas extremidades dos corpos de prova, resultante desta grande absorção de energia do material no momento do ensaio.

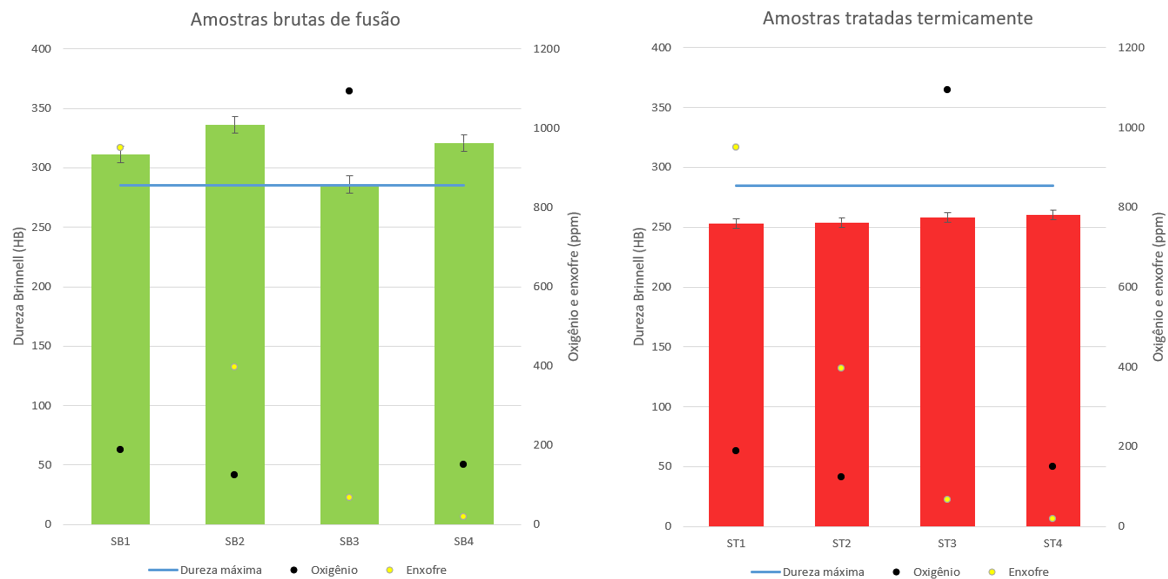
De fato, observa-se que o tarugo com menor teor de enxofre obteve a superfície de fratura com características mais dúcteis em relação às amostras na condição tratada termicamente. O baixo nível de impurezas neste aço restringe a possibilidade de propagação de trincas pela microestrutura de forma rápida, elevando a tenacidade do material e aumentando a vida útil da peça.

### 4.3 Dureza

Os gráficos apresentados na Figura 29 relacionam os valores de dureza Brinell com o nível de enxofre e oxigênio avaliados neste estudo. O resultado apresentado nas colunas em verde e vermelho é a média das dureza obtidas para cada amostra. A dureza Brinell

é indicada no eixo Y esquerdo, enquanto que o nível de oxigênio e enxofre são indicados no eixo Y localizado na direita do gráfico. A linha em azul representa a dureza máxima permitida para este aço, como requisito da H.-Q.

Figura 29 – Valores de dureza Brinell mensurados para todas as amostras analisadas, no estado bruto de fusão (SB) à esquerda e tratados termicamente (ST) à direita. Requisito máximo indicado pela H.-Q. Bola preta - Nível de oxigênio. Bola amarela - Nível de Enxofre.



Fonte: elaborado pelo autor.

De forma geral, avalia-se que houve um decréscimo dos valores de dureza em relação as amostras brutas de fusão para as tratadas termicamente, o que era esperado uma vez que o processo térmico tende a reduzir a dureza do material, formando uma martensita revenida homogênea e com menos tensões internas.

Todas as amostras após tratamento térmico obtiveram valores dentro do requisito máximo exigido pela H.-Q, fato que promove uma melhora nas propriedades corrosivas do material em meios contendo sulfeto de hidrogênio, como discutido no Capítulo 2.

No entanto, não há nenhuma correlação entre os valores de dureza e o nível de enxofre e oxigênio presentes no material. Os resultados se apresentaram de forma homogênea em relação à estes parâmetros, não havendo grandes diferenças de dureza para cada tarugo fundido. Deste modo, a dureza é associada às propriedades da microestrutura do material, antes e após o tratamento térmico, e não apresenta conexão com o nível, morfologia ou tamanho das inclusões presentes.

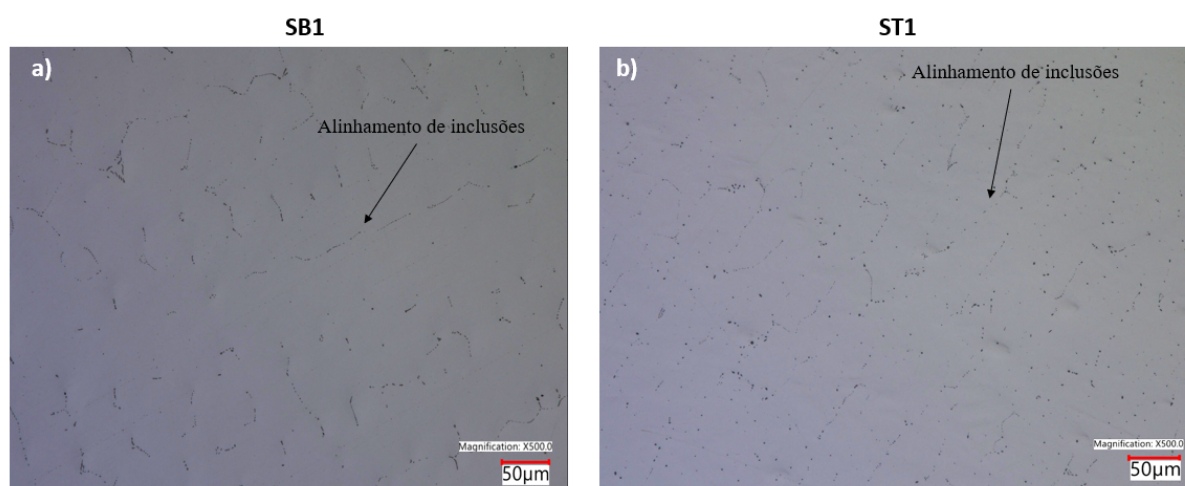
## 4.4 Caracterização das inclusões

### 4.4.1 Microscopia óptica

A análise e quantificação das inclusões foi feita a partir do microscópio óptico Keyence, por meio da avaliação da superfície das amostras retiradas das seções 6B e 4T de cada tarugo fundido. Todas as amostras foram fotografadas nas magnificações de 100x, 500x e 1000x, a fim de avaliar a homogeneidade, alinhamento, tamanho e morfologia das inclusões presentes.

A Figura 30 a seguir apresenta as micrografias das amostras SB1 e ST1 com uma magnificação de 500x, retiradas do tarugo que apresentou 951 ppm de enxofre. As imagens lado a lado permitem evidenciar as diferenças de inclusões presentes entre a amostra bruta de fusão e a tratada termicamente.

Figura 30 – Presença de inclusões não metálicas no tarugo fundido com 951 ppm de enxofre. Magnificação de 500x. Figura a) - amostra SB1; Figura b) - amostra ST1.



Fonte: elaborado pelo autor.

Nota-se que a amostra SB1 apresenta de um alinhamento de inclusões de sulfeto de manganês do tipo II, caracterização da composição química que foi avaliada com mais detalhes na seção 4.4.2. Este tipo de inclusão decorre do elevado nível de enxofre presente neste tarugo e fato que promove a presença deste tipo de inclusão por toda a extensão da amostra analisada, possivelmente por todo o tarugo fundido.

O sulfeto de manganês é um das inclusões não metálicas que mais prejudicam as propriedades do material. A dureza baixa e alta deformabilidade promove uma baixa adesão superficial entre a matriz e a inclusão, atuando como pontos de iniciação e propagação das trincas, reduzindo assim, as propriedades mecânicas, como a absorção de impacto [55].

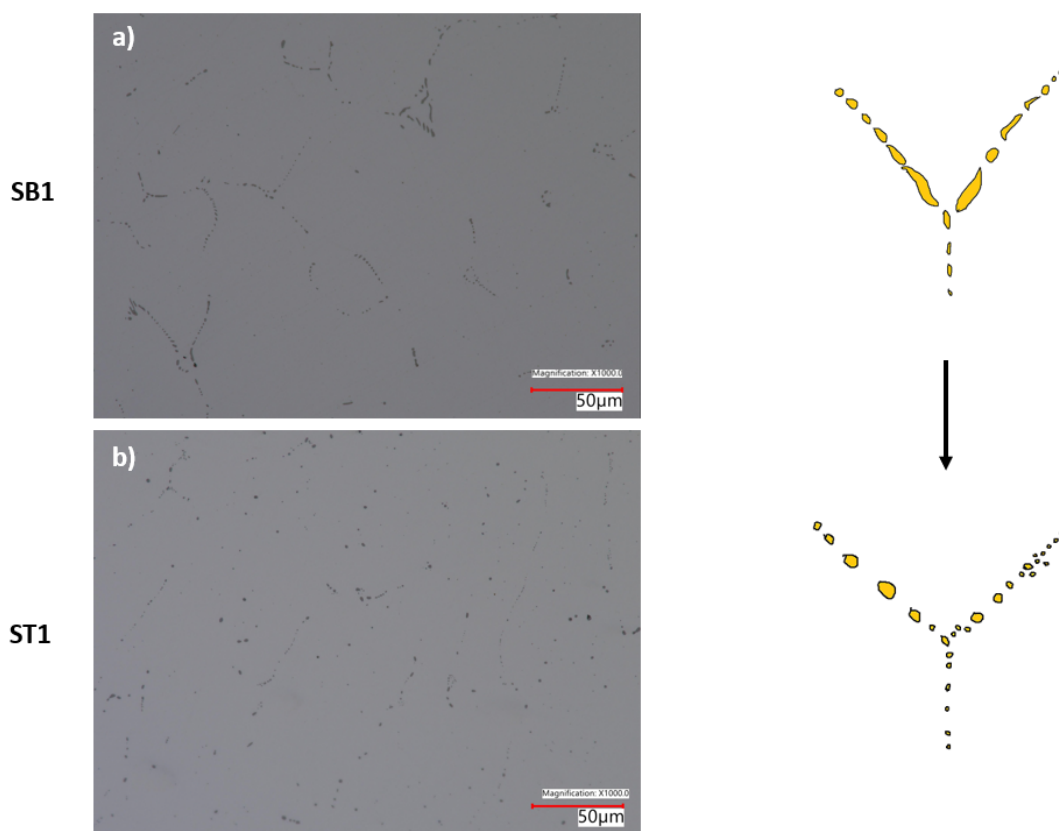
A micrografia da amostra ST1 esclarece a diferença no formato das inclusões entre as duas amostras. Para seção retirada no estado bruto de fusão, avalia-se MnS mais alongados e com tamanhos maiores. Já para a amostra que passou pelo processo térmico,

observa-se MnS esféricos e com o tamanho reduzido, porém com o mesmo alinhamento analisado em SB1.

É possível evidenciar a homogeneidade e distribuição destas inclusões em ambas as micrografias por toda a extensão, se formando entre os contornos de grãos do metal, de acordo com o processo de solidificação do tarugo. A taxa de solidificação neste caso é essencial, pois em zonas de resfriamento rápido, tende-se a formar MnS mais esféricos. A medida que as dendritas colunares crescem com o processo de solidificação tende a formar MnS com a morfologia dendrítica, de barra fina e/ou em forma de folha [55]. No caso, como foi usinado estas seções da região central do tarugo, é possível observar inclusões do tipo dendríticos.

Esta morfologia pode ser analisada com mais detalhes na Figura 31, onde é apresentado as micrografias em ambos os estados, em uma magnificação de 1000x. Ao lado, um esquema ilustrativo é apresentado mostrando a diferença de estruturas presentes para cada amostra analisada.

Figura 31 – Alteração da morfologia dos sulfetos entre a amostra bruta de fusão e com tratamento térmico para a amostra com 951 ppm de enxofre. Magnificação de 1000x. Figura a) - amostra SB1; Figura b) - amostra ST1.



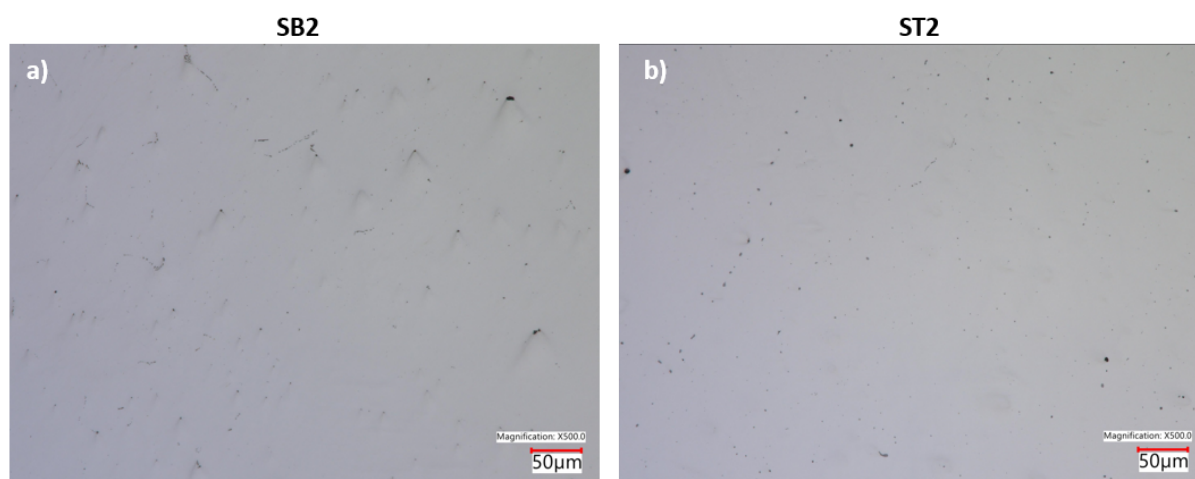
Fonte: elaborado pelo autor.

Para a micrografia SB1, observa-se uma morfologia de MnS mais alongada e no formato dendrítico, causado pela solidificação do material. Para a amostra ST1, observa-se que ocorreu uma ovulação dessa estrutura dendrítica para sulfetos mais esféricos devido

a difusão superficial durante o processo térmico, que promoveu a mudança para uma estrutura de menor energia (esférica) [56].

A Figura 32 revela as micrografias para o tarugo com aproximadamente 396 ppm de enxofre, em ambos os estados analisados (SB2 e ST2).

Figura 32 – Presença de inclusões não metálicas no tarugo fundido com 396 ppm de enxofre. Magnificação de 500x. Figura a) - amostra SB2; Figura b) - amostra ST2.

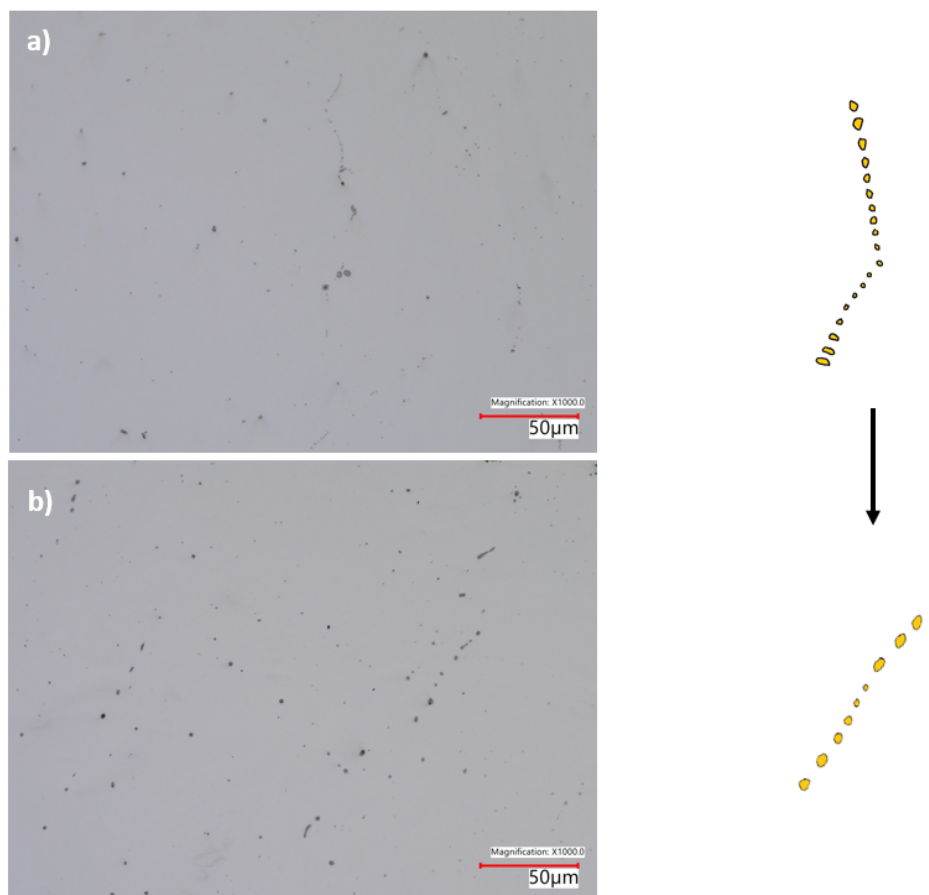


Fonte: elaborado pelo autor.

Evidencia-se o fato do decréscimo de inclusões presentes para este tarugo em relação ao tarugo com 951 ppm de S, estando mais distribuídas homoganeamente e apresentando menores tamanhos. No entanto, ainda se observa sulfetos de manganês em formato dendrítico (em menor escala) e também com a morfologia esférica, provavelmente decorrente do nível de enxofre neste aço. A Figura 33 apresenta de forma mais detalhada essas morfologias, a partir de um aumento de 1000x. Ao lado, um esquema foi desenvolvido para ilustrar melhor o comportamento das inclusões em ambos os estados.

A amostra ST2 apresenta quase que somente inclusões esféricas devido ao processo de ovulação durante o processo térmico. Uma das consequências desse processo de difusão é o espaçamento entre uma região concentrada de MnS, como mostra a ilustração na Figura 33. Nesta amostra, as inclusões estão mais dispersas uma das outras em relação a amostra bruta de fusão, que apresenta regiões mais agregadas e que formam a estrutura dendrítica observada. Com o tratamento térmico, estes sulfetos tendem a apresentar uma instabilidade de forma, seguido de uma esferoidização da estrutura e crescimento.

Figura 33 – Alteração da morfologia dos sulfetos entre a amostra bruta de fusão e com tratamento térmico para a amostra com 396 ppm de enxofre. Magnificação de 1000x. Figura a) - amostra SB2; Figura b) - amostra ST2.



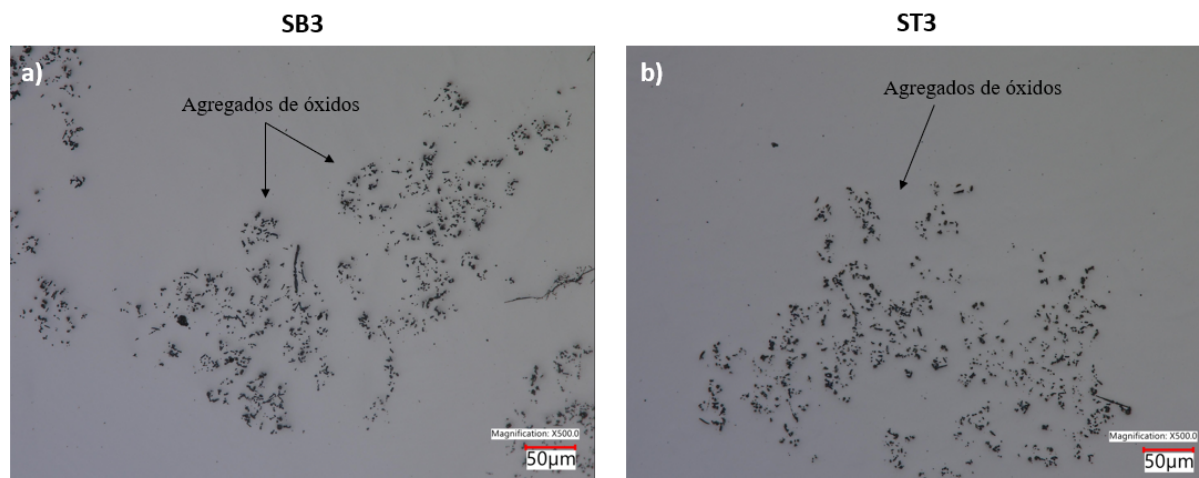
Fonte: elaborado pelo autor.

Há uma grande diferença do nível e do tipo de inclusões encontradas nas micrografias dos tarugos discutidos acima, em relação as amostras do tarugo com 67 ppm de enxofre. A Figura 34 mostra as micrografias retiradas para este tarugo em ambos os estados, em uma magnificação de 500x.

Apesar deste tarugo apresentar somente 67 ppm de enxofre, um nível baixo comparado aos requisitos estabelecidos para este material, o mesmo apresenta uma grande quantidade de inclusões. A partir das micrografias é possível evidenciar que estas inclusões se aproximaram formando diferentes agregados de inclusões com morfologias irregulares e tamanho de inclusão distintos.

As inclusões presentes neste tarugo são majoritariamente compostas de alumínio e oxigênio, formando alumina (como será discutido na seção 4.4.2). A hipótese de formação desses agregados de alumina vem do fato de que, para este tarugo, o nível de oxigênio se alterou durante a fundição do aço de tal forma que resultou em aproximadamente 1000 ppm após fundido. Ou seja, diferente dos outros tarugos, este sofreu um processo de reoxidação, causado pela falha do camada protetiva de argônio expondo o metal fundido à atmosfera ou a falha da retirada total da escória que pode ter entrado em contato com

Figura 34 – Presença de inclusões não metálicas no tarugo fundido com 67 ppm de enxofre. Magnificação de 500x. Figura a) - amostra SB3; Figura b) - amostra ST3.



Fonte: elaborado pelo autor.

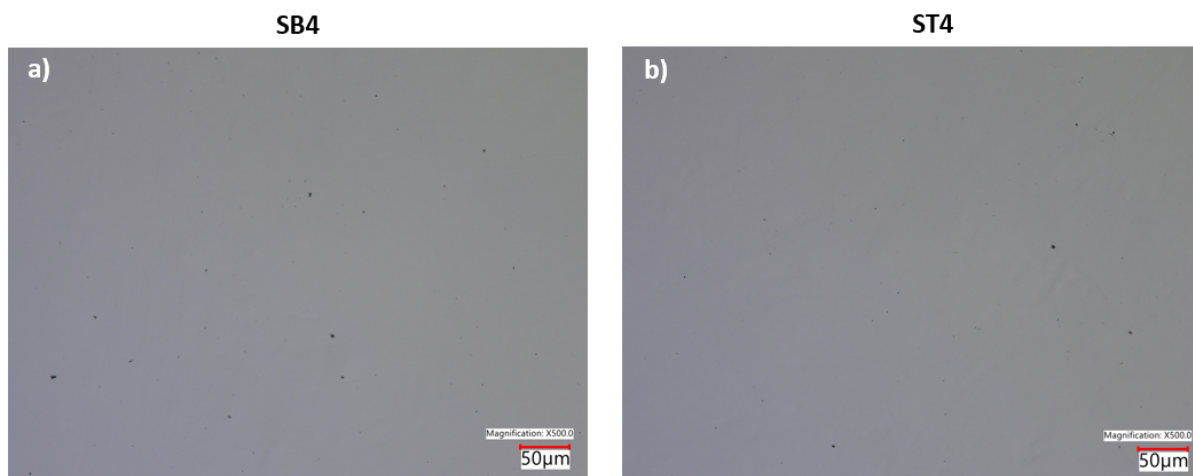
o metal líquido. Novas inclusões vão se formar dessa interação, como a alumina, que vão se nuclear e se precipitar pela reação do oxigênio absorvido da atmosfera e o alumínio dissolvido.

Como pode ser observado nas micrografias acima, os agregados de alumina crescem pela colisão entre as partículas menores irregulares devido a sua alta tensão superficial. Por apresentar uma grande quantidade destes aglomerados por toda a extensão da amostra analisada, é possível evidenciar que possivelmente este foi a grande causa pela redução da energia absorvida para este tarugo, mesmo para a seção que passou pelo processo térmico.

A Figura 35 mostra as micrografias retiradas das seções do tarugo com 20 ppm de enxofre, no estado bruto de fusão e tratado termicamente.

Para este caso, o nível de enxofre obtido tem pouca ou quase nenhuma influência na formação de inclusões não metálicas, como o MnS. Diferente do tarugo com 1093 ppm de oxigênio, a desoxidação com alumínio aconteceu corretamente e o nível de oxigênio dissolvido no metal é baixo. Deste modo, existe uma baixa tendência à formação de óxidos e sulfetos, que pudessem prejudicar as propriedades mecânicas.

Figura 35 – Presença de inclusões não metálicas no tarugo fundido com 20 ppm de enxofre. Magnificação de 500x. Figura a) - amostra SB4; Figura b) - amostra ST4.



Fonte: elaborado pelo autor.

Ao avaliar as micrografias nota-se que a presença de inclusões caiu drasticamente comparando com os tarugos anteriores, em ambas as condições. As inclusões evidenciadas acima indicam uma morfologia esférica, distribuídas e de tamanho pequeno. Estes fatores contribuem para que o material se torne mais resistente à trincas e rachaduras, absorvendo mais energia durante a aplicação.

#### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A seção anterior revelou as principais diferenças do nível, homogeneidade, distribuição das inclusões para cada tarugo fundido, demonstrando a influência da presença de enxofre e oxigênio no metal fundido, seja no estado bruto ou tratado termicamente.

No entanto, o efeito do nível de inclusões no aço nas propriedades mecânicas e corrosivas também dependem do seu formato, tamanho e sua composição química.

Para revelar tais características com mais detalhes, o microscópio óptico de varredura (MEV) foi utilizado no modo de elétrons retro espalhados (BSD) em uma magnificação de 3000x e uma tensão de aceleração de 15 kV, dando atenção as inclusões maiores que são mais prejudiciais ao material. A caracterização semi-quantitativa dos elementos foi avaliada por EDS e pode ser analisada nas tabelas respectivas para cada amostra.

##### SB1

A Figura 36 apresenta as principais inclusões observadas na amostra SB1. O tamanho referente a tais inclusões varia entre 2 a 10 µm, no entanto, os mesmos se concentram e foram morfologias dendríticas. Outro fator que colabora neste sentido, é a incidência de formatos mais alongados, que são características para a condição bruta de fusão.

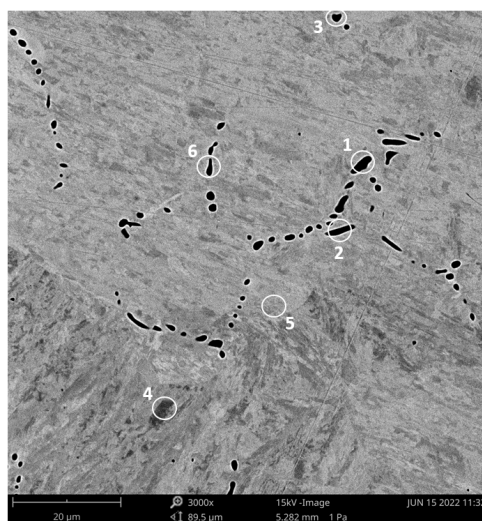
O espectro de composição química (Apêndice A) revela que estas inclusões são majoritariamente compostas de S, Mn e Fe. Estes elementos formam os principais tipos de



sulfetos, como por exemplo, o sulfeto de manganês (MnS) e sulfeto de ferro (FeS).

Ao analisar a diferença de composição de carbono entre as inclusões e a matriz (pontos 4 e 5) é possível evidenciar que os sulfetos apresentam uma certa quantidade de carbono em sua composição. No entanto, a caracterização por EDS não é um método acurado para a quantificação de elementos leves, como o carbono (C). Deste modo, deve-se avaliar com cuidado a quantificação deste elemento.

Figura 36 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 951 ppm de enxofre, condição bruta de fusão (SB1).



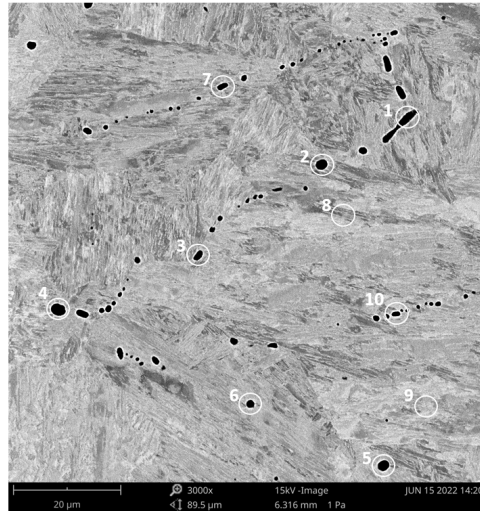
Fonte: elaborado pelo autor.

### ST1

A influência do tratamento térmico na morfologia das inclusões é evidenciada na Figura 37. A precipitação de sulfetos é predominante para este tarugo, no entanto, estas inclusões diminuíram de tamanho (aproximadamente de 2 a 5µm). O fator que contribui para esta característica é o fenômeno de ovulação dessas inclusões com o processo térmico, resultando em morfologias mais esféricas.

A composição química (Apêndice A) auxilia na evidência da elevada presença de sulfetos neste material. A maioria das inclusões analisadas aponta elementos como S, Mn e Fe. Somente um dos pontos indica a presença de óxidos globulares, uma vez que os elementos majoritários são O, Al e Fe. O carbono se destaca em todas as inclusões, observando um possível segregamento para estas partículas não metálicas. O contraste deste elemento pode ser observado entre a composição química da matriz (ponto 8 e 9) e os demais pontos. De modo geral, a presença elevada dessas inclusões do tipo sulfeto, em ambos os estados, possivelmente contribuiu para a negativa resposta deste tarugo em relação à energia absorvida.

Figura 37 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 951 ppm de enxofre, condição tratada termicamente (ST1).



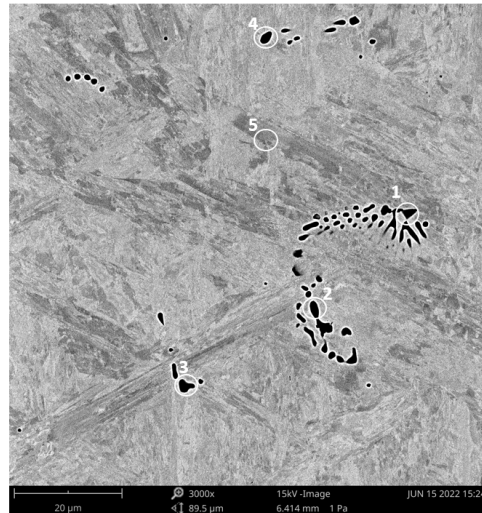
Fonte: elaborado pelo autor.

## SB2

Uma diminuição na quantidade de sulfetos presentes na microestrutura do material podem ser observados na Figura 38, quando comparado com a amostra SB1. No entanto, podem ainda ser encontrados sulfetos do tipo II de morfologia dendrítica. Devido a uma quantidade mais baixa de enxofre (396 ppm), a distribuição desses sulfetos alongados diminuiu e sulfetos poliédricos e globulares podem ser encontrados nesta amostra.

Como discutido na Capítulo 2, estes sulfetos globulares podem apresentar óxidos em sua morfologia, fato que pode ser validado a partir dos pontos obtidos por EDS (Apêndice A). De forma geral, a maioria das partículas encontradas para esta amostra são sulfetos a base de elementos como Mn, Fe e óxidos ( $Al_2O_3$ ). O espectro químico da matriz também ajuda a corroborar estas hipóteses, uma vez que há uma grande diferença entre os valores destes elementos quando comparado às inclusões. Inclusive o espectro de carbono para a matriz, detectando uma segregação deste elemento na composição das partículas.

Figura 38 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 396 ppm de enxofre, condição bruta de fusão (SB2).



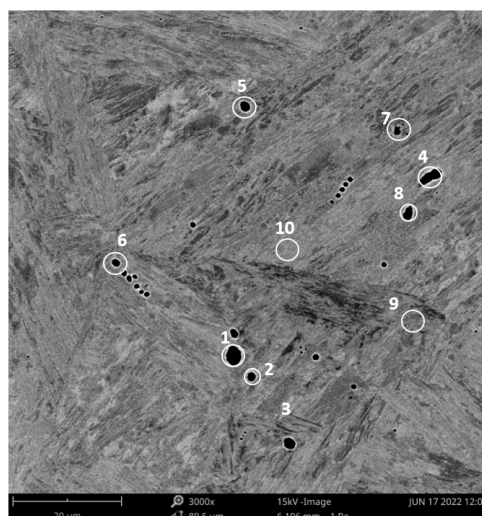
Fonte: elaborado pelo autor.

## ST2

Na Figura 39 a mudança de formato dos sulfetos para morfologias mais esféricas, de acordo com o tratamento térmico, é evidenciado também nesta amostra, devido ao fenômeno de difusão superficial para um estado de menor energia. As inclusões diminuíram de tamanho neste caso, cerca de 2-5 µm.

De fato, ao observar a composição química (Apêndice A) das partículas evidenciadas na imagem, constata-se o fato de que estas inclusões não metálicas são sulfetos de manganês ou sulfeto de ferro, com alguma segregação de carbono. É evidenciado a presença de óxidos em algumas das inclusões analisadas, porém em baixa quantidade.

Figura 39 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 396 ppm de enxofre, condição tratada termicamente (ST2).



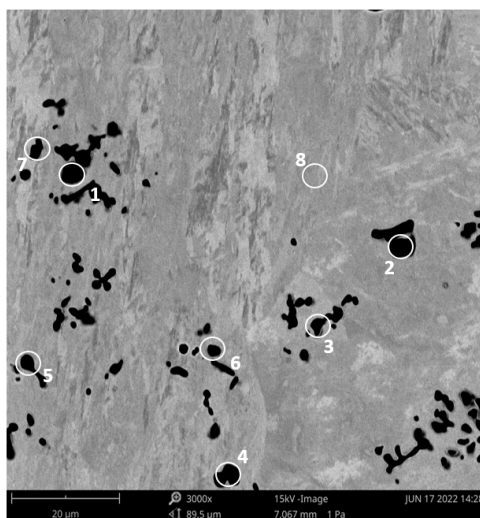
Fonte: elaborado pelo autor.

## SB3

Como discutido na seção anterior, este tarugo com 67 ppm de enxofre apresenta um elevado nível de oxigênio, mesmo com a desoxidação do aço utilizando alumínio. A hipótese neste caso é de que este alumínio pode ter capturado e reagido com o oxigênio da atmosfera, formando inclusões não metálicas do tipo óxido, que não foram retirados no processo de separação de escória.

A partir da composição química obtida por EDS (Apêndice A) é possível concluir que esse óxido formado é composto principalmente de alumínio e oxigênio, formando  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Praticamente todos os pontos analisados contém estes elementos predominantes, exceto a matriz. O carbono, neste caso, está em concordância com o espectro da matriz e, desse modo, não está presente nas inclusões. Estas inclusões do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam morfologia irregular e podem variar bastante de tamanho de acordo com o formato apresentado (cerca de 5 a 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro), como pode ser observado na Figura 40. Essa morfologia de alumina presente nas amostras pode ser corroborado a partir Figura 11, indicando uma alta atividade do oxigênio local e uma alta concentração de alumínio no aço, formando estes agregados de óxidos.

Figura 40 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 67 ppm de enxofre, condição tratada termicamente (SB3).



Fonte: elaborado pelo autor.

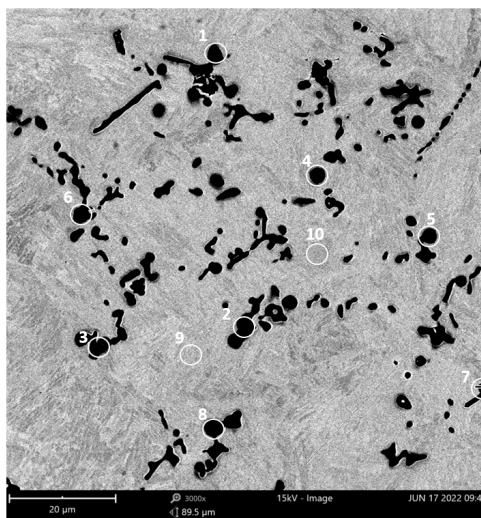
### ST3

A Figura 41 apresenta as principais inclusões obtidas para a amostra com 67 ppm de enxofre, na condição tratada termicamente. Evidencia-se as mesmas características e formatos das inclusões ao comparar esta amostra com a seção que está na condição bruta de fusão, validando que o processo térmico não altera a morfologia dos óxidos formados. O tamanho também apresenta alta variação e depende do formato obtido para estas inclusões, geralmente variando de 5 a 100  $\mu\text{m}$  dependendo a região analisada.

A formação de óxidos pode ser validada a partir da composição química (Apêndice A), onde praticamente todos os pontos analisados são inclusões do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Neste caso, há

um indicativo de uma pequena variação de carbono nas inclusões em relação aos pontos da matriz. Para as inclusões, o carbono está ligeiramente acima do espectro da matriz, no entanto é uma variação muito pequena e não é possível afirmar que exista uma segregação de carbono para esses óxidos. De forma geral, devido ao tamanho e distribuição dessa alumina na microestrutura do material, possivelmente foi o fator determinante para a baixa absorção de energia obtida para este tarugo, em ambas as condições.

Figura 41 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 67 ppm de enxofre, condição tratada termicamente (ST3).



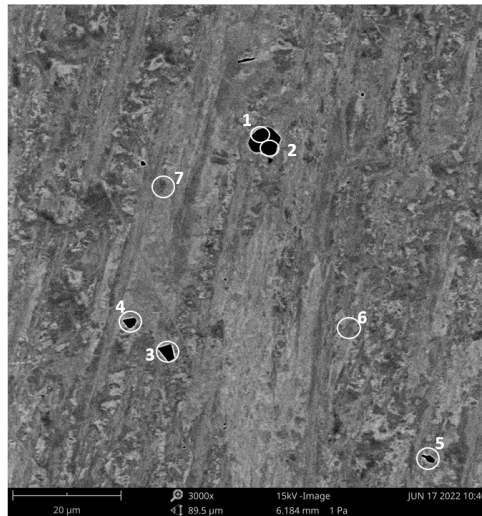
Fonte: elaborado pelo autor.

#### SB4

As principais inclusões evidenciadas neste tarugo, com 20 ppm de enxofre, podem ser encontradas na Figura 42. Foi identificada uma menor distribuição e menor tamanho de inclusões ao longo de toda a extensão da amostra, influenciando na propagação de trincas a partir da fratura do material. De fato, este tarugo obteve a melhor resposta em termos de absorção de impacto Charpy em relação aos outros tarugos.

O formato e tamanho das inclusões podem variar de acordo com o espectro químico das partículas presentes (Apêndice A). É evidenciado a presença de óxidos (pontos 1 e 2), predominantemente alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), com um formato mais arredondado e esférico. Já para as inclusões mais facetadas (pontos 3, 4 e 5), o espectro químico indica a presença de óxidos de composição variada com carbono, ferro e cromo. No entanto, a indicativa de carbono deve ser cautelosa, uma vez que se aproxima dos valores da matriz. Estes óxidos de fase ( $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) apresentam formatos angulares e com tamanho de 2 a 10 µm. Nesta amostra não foi encontrada evidência de inclusões do tipo sulfeto.

Figura 42 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 20 ppm de enxofre, condição bruta de fusão (SB4).



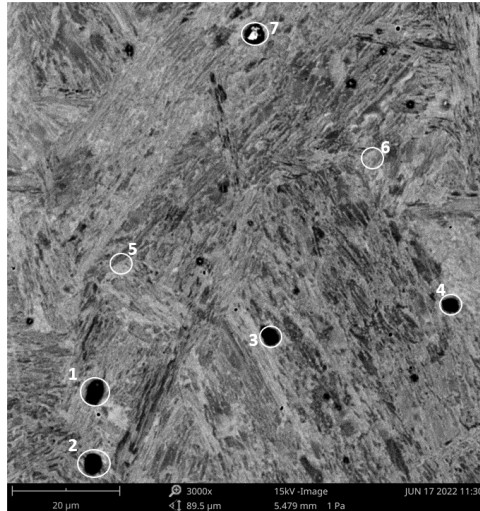
Fonte: elaborado pelo autor.

#### ST4

A Figura 43 mostra as inclusões presentes para a amostra ST4. Revela-se a presença de inclusões com morfologias mais arredondadas e com tamanho variando aproximadamente de 5 a 10 µm. A partir do espectro químico (Apêndice A) indica-se que estas inclusões quase esféricas apresentam O, Fe, Cr e Al como elementos majoritários em sua composição, estes formam óxidos de fase ( $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Estas inclusões podem ter mudado de formato com o tratamento térmico.

Ao comparar o espectro do carbono das inclusões com os pontos da matriz, há pouca diferença nos valores obtidos, evidenciando que possivelmente estas inclusões não apresentem carbono em sua composição. O ponto 7 é uma exceção de todos os pontos analisados. Com morfologia facetada, esférica e brilhante, esta inclusão apresenta ferro e níquel em sua composição. Isto pode determinar que provavelmente se formou uma partícula intermetálica na microestrutura. No entanto, esse foi o único ponto observado para a amostra e possivelmente não influenciou nos resultados mecânicos obtidos. Também, para esta amostra, não se indica a presença de sulfetos, ao avaliar a diferença de composição das inclusões com os pontos da matriz. Isto corrobora que a metodologia de processo foi aplicada corretamente, obtendo um baixo nível de impurezas e, conseqüentemente, uma alta absorção de energia para esta amostra.

Figura 43 – Imagem por MEV mostrando as principais inclusões do tarugo com 20 ppm de enxofre, condição tratada termicamente (ST4).



Fonte: elaborado pelo autor.

## 4.5 Quantificação das inclusões

A quantificação das inclusões foi realizada por meio do software Keyence utilizando as funções de "Esticar e montar" e posteriormente a aplicação do *threshold* para revelar as inclusões presentes por toda a extensão da amostras. Partículas, sujeiras e riscos foram retirados ao máximo durante o processo para evitar erros de análise, de forma que, no final, um arquivo em formato de planilhas é gerado com todas as informações das inclusões presentes. O resultado obtido em relação a quantificação das inclusões presentes para cada amostra pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados obtidos em relação a quantificação das inclusões.

Tarugo	Amostra	Nível de enxofre (ppm)	Nível de oxigênio (ppm)	Area total analisada (mm <sup>2</sup> )	Número total de inclusões (#)	Densidade de inclusões (#/mm <sup>2</sup> )
1	SB1	951	188	95,76	27791	290,22
	ST1	951	188	91,26	27864	305,33
2	SB2	396	124	174,78	21875	125,15
	ST2	396	124	212,21	11794	55,58
3	SB3	67	1093	68,65	9921	144,51
	ST3	67	1093	137,39	13739	100,00
4	SB4	20	150	103,19	2635	25,54
	ST4	20	150	102,47	1815	17,71

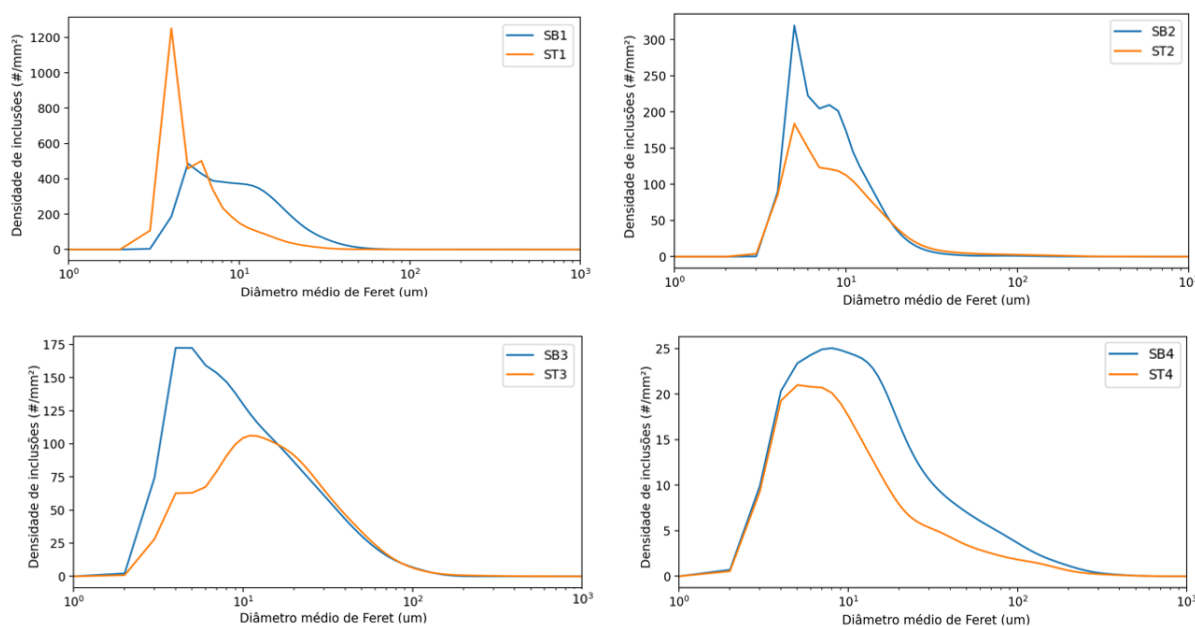
Fonte: elaborado pelo autor.

Um código em Python foi montado e aplicado à estas planilhas a fim de obter um gráfico da densidade de probabilidade Kernel em função do diâmetro médio de Feret. Este gráfico mostra, portanto, a probabilidade de que as inclusões encontradas para aquela amostra apareçam, de acordo com o seu diâmetro médio. Esta densidade Kernel foi então

multiplicada pelo número total de inclusões encontradas para cada amostra (representado por #) e dividida pela área analisada no MO em  $\text{mm}^2$ , resultando em uma densidade de inclusões ( $\#/\text{mm}^2$ ) em função do diâmetro médio de Feret ( $\mu\text{m}$ ).

A Figura 44 mostra os gráficos de densidade de inclusões em função do diâmetro médio de Feret para todos os tarugos fundidos, relacionando as inclusões encontradas em seu estado bruto de fusão com a condição tratada termicamente.

Figura 44 – Gráficos da Densidade de inclusões vs Diâmetro médio de Feret para todos os tarugos fundidos, em seu estado bruto de fusão e tratado termicamente.



Fonte: elaborado pelo autor.

Com exceção do tarugo 1, todos os outros tarugos obtiveram uma menor densidade de inclusões para a condição com o processo térmico. Para estas amostras, o diâmetro médio das inclusões não variou consideravelmente entre os dois estados. De fato, todas as análises indicam que as inclusões se concentraram em diâmetros médios variando entre 5 a 30  $\mu\text{m}$ .

Para o tarugo 1, avalia-se que a amostra SB1 apresenta uma menor densidade de inclusões, porém, com maiores diâmetros do que a amostra ST1. Como discutido nas seções anteriores, este indicativo de diâmetros maiores pode ser relacionado com o alongamento das estruturas dendríticas dos sulfetos durante a solidificação. Após o processo térmico, há uma diminuição do tamanho médio, de forma que, as inclusões se concentrem em diâmetros menores, devido ao fenômeno de ovulação. Deste modo, a amostra ST1 exibe uma alta densidade de inclusões, no entanto, estão condensadas em uma faixa pequena de tamanho (entre 2 a 10  $\mu\text{m}$ ).

A amostra ST2 apresentou uma menor densidade de inclusões quando comparado a amostra SB2. A faixa de tamanho de inclusões é um pouco mais dispersa para esta



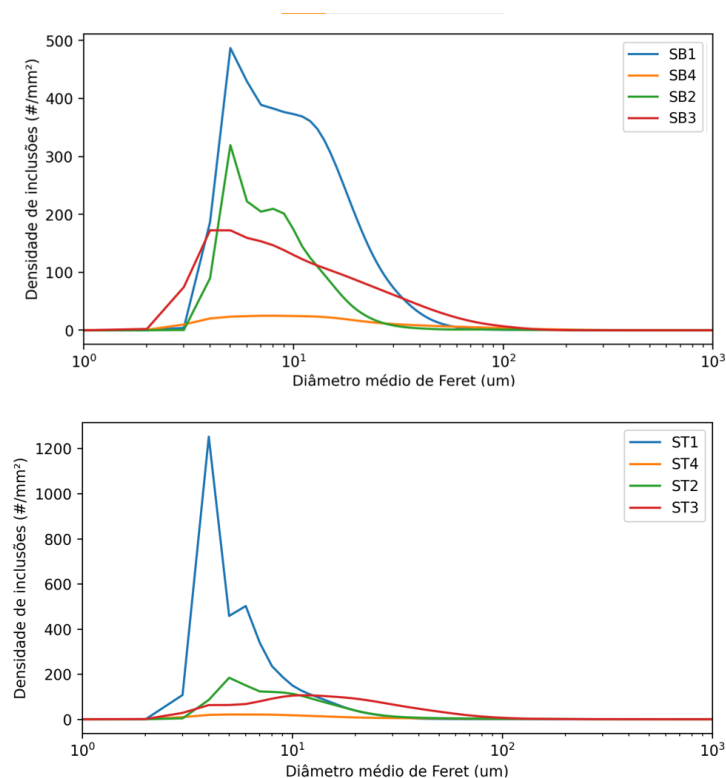
amostra. A hipótese é de que os sulfetos tendem a se esferoidizar durante o tratamento térmico, formando partículas mais arredondadas ou até mesmo crescendo [56].

A diferença entre densidade de inclusões entre SB3 e ST3 pode ser observada na Figura 44. Esta diferença pode ser relacionada com o aparecimento de agregados de alumina nas amostras, ocorrendo de forma aleatória e não representam uma diferença de densidade devido ao processo térmico. A amostra SB4 e ST4 obtiveram quase o mesmo padrão de curva para o tamanho médio das inclusões e uma pequena diferença da densidade das inclusões, no entanto não foi observado nada que pudesse indicar essa correlação com o tratamento térmico.

A Figura 45 mostra os gráficos de densidade de inclusões vs Diâmetro médio de Feret de acordo com o tarugo fundido, onde a figura a) representa o estado bruto de fusão e b) o tratado termicamente.

Observa-se a grande diferença na densidade de inclusões entre o tarugo com 951 ppm de enxofre para os demais devido ao fato da presença, em grande quantidade, de sulfetos por toda a extensão da amostra. O tarugo com 67 ppm de enxofre apresentou mais inclusões do que as amostras com 396 ppm. Isto é derivado da presença de aglomerados de alumina em grande escala para estas amostras. Estes aglomerados impactaram também na curva de diâmetro médio, no qual é possível perceber maiores tamanhos de inclusão para este tarugo (variando de 5 a 100  $\mu\text{m}$ ).

Figura 45 – Gráficos da Densidade de inclusões vs Diâmetro médio de Feret em relação as amostras a) brutas de fusão e b) tratadas termicamente.



Fonte: elaborado pelo autor.

O tarugo 2 apresentou uma menor absorção de energia, de acordo com Tabela 9, e uma menor densidade de inclusões do que o tarugo 3. Este fato indica que, por mais que se tenha uma menor quantidade de inclusões, estas mesmas podem impactar mais nas propriedades do que aquelas encontradas no tarugo 3. Portanto, a presença de sulfetos na microestrutura das amostras SB2 e ST2 pode ser mais prejudicial à resistência ao impacto do que aglomerados de alumina encontrados em SB3 e ST3.

As amostras SB4 e ST4, com 27 ppm de enxofre, apresentaram a menor densidade de inclusões entre todas, o que corrobora com o fato de que este tarugo obteve os melhores resultados de absorção de impacto neste estudo. Esta redução da densidade e tamanho de inclusões se deve ao baixo nível de impurezas alcançadas para este tarugo. Deste modo, a metodologia utilizada visando baixos teores de enxofre e desoxidação do aço por alumínio, pode melhorar o desempenho do material e diminuir a possibilidade de falha da peça durante aplicação.

## 4.6 Microestrutura

Deve-se tomar cuidado ao analisar o nível de inclusões e sua relação com as propriedades mecânicas, pois a microestrutura do material também pode ser uma variável importante na influência dos resultados finais. Deste modo, foi realizado o ataque químico das amostras com o reagente Vilella e a microestrutura foi caracterizada utilizando o microscópio óptico com magnificação de 200x. A Figura 46 até a Figura 53 mostram as microestruturas para todas as amostras analisadas.

Figura 46 – Microestrutura da amostras SB1, com 951 ppm de enxofre.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 47 – Microestrutura da amostras ST1, com 951 ppm de enxofre.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 48 – Microestrutura da amostras SB2, com 396 ppm de enxofre.



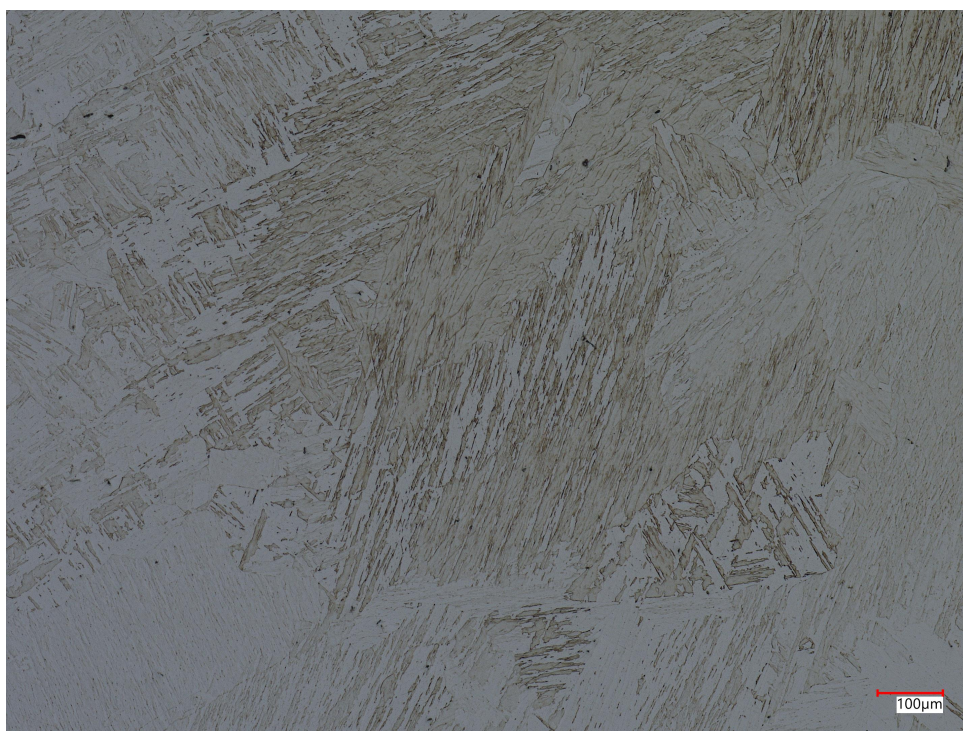
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 49 – Microestrutura da amostras ST2, com 396 ppm de enxofre.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 50 – Microestrutura da amostras SB3, com 67 ppm de enxofre.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 51 – Microestrutura da amostras ST3, com 67 ppm de enxofre.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 52 – Microestrutura da amostras SB4, com 20 ppm de enxofre.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 53 – Microestrutura da amostras ST4, com 20 ppm de enxofre.



Fonte: elaborado pelo autor.

Observa-se a diferença de microestrutura entre as duas condições analisadas. As amostras brutas de fusão são compostas por uma martensita grosseira já formada durante o processo de solidificação dos tarugos. Devido à alta temperabilidade deste material, esta martensita já formada pode ser decorrente do processo de resfriamento de um tamanho de grão austenítico grande antes da transformação. Nota-se os veios dendríticos que se formam durante o processo de resfriamento do metal. A homogeneidade da microestrutura pode variar de acordo com a posição analisada, havendo uma heterogeneidade na microestrutura, devido a sua condição pré estabelecida.

Já as amostras tratadas termicamente evidenciam uma microestrutura majoritariamente martensítica. O processo térmico foi efetuado de maneira correta resultando em uma microestrutura refinada e homogênea ao longo de toda a extensão das amostras. Para as amostras com alto teor de enxofre, é possível perceber pontos corroídos que diferem do contraste natural da microestrutura após ataque químico. Estas regiões correspondem às inclusões do tipo sulfeto, que sofrem uma corrosão preferencial e ficam evidentes ao realizar a caracterização. A partir do ataque químico, nota-se perceptível que os sulfetos se formaram nos contornos de grãos do material durante os estágios de solidificação.

O refinamento da estrutura martensítica após o tratamento térmico contribui para a condição final de resistência ao impacto observado para estas amostras. O tarugo 4, que apresenta 20 ppm de enxofre e baixo nível de oxigênio, é caracterizado por um baixo nível de inclusões não metálicas e uma microestrutura martensítica homogênea e refinada, resultando em uma melhor tenacidade do material. Isto corrobora que a metodologia de

processo foi efetuada corretamente e o controle de impurezas deve ser otimizado para se obter os melhores resultados de tenacidade do material.

## 5 Conclusões

O presente trabalho investigou a influência do teor de enxofre no aço inoxidável martensítico 13Cr-4Ni utilizando alumínio como desoxidante primário. O controle de impurezas foi realizado seguindo uma metodologia estrita, que possibilitou fundir tarugos com baixo nível de oxigênio e controlar o nível de enxofre de acordo com o esperado nas simulações termodinâmicas. A partir disso, foi possível avaliar o impacto do enxofre na densidade, morfologia e tamanho de inclusões, além da resistência ao impacto Charpy, dureza e microestrutura nas condições brutas de fusão e tratadas termicamente.

A execução correta da metodologia de processo de fundição em escala laboratorial em conjunto com a aplicação de simulações termodinâmicas, resultou em tarugos que apresentaram uma composição química dentro dos requisitos exigidos pela H.-Q. Todos os tarugos obtiveram valores de enxofre e oxigênio semelhantes aos esperados teoricamente, com exceção do tarugo com 67 ppm de enxofre, que apresentou um elevado teor de oxigênio.

Ao analisar as duas condições estudadas, não houve uma correlação entre os valores de dureza obtidos com o teor de enxofre para cada tarugo. No entanto, o processo térmico aplicado neste estudo promoveu uma diminuição da dureza de forma a ficar dentro dos requisitos exigidos pela H.-Q (285 HB). Este fator pode ser relacionado com o refinamento da microestrutura e alívio de tensões da estrutura martensítica com o processo de revenimento.

Os resultados de resistência ao impacto Charpy evidenciam uma tendência do aumento da absorção de energia do material com o decréscimo do teor de enxofre dissolvido no aço 13Cr-4Ni. O baixo valor de tenacidade ao impacto para o tarugo com elevado valor de enxofre pode ser resultado da presença de inclusões do tipo sulfeto, que estão distribuídos homogeneamente por toda a extensão das amostras. Estes sulfetos são formados a medida que as dendritas colunares crescem e se solidificaram preferencialmente nos contornos de grãos do material, como observado nas caracterizações realizadas.

Observa-se uma mudança de morfologia desses sulfetos com o processo térmico, de modo que, estes precipitados sofrem um coalescimento, a partir do processo difusional, de seu formato alongado para estruturas mais esféricas. Esta diferença de morfologia pode ser corroborado pela quantificação das inclusões, que indicam uma diminuição do diâmetro médio de Feret para a amostra tratada termicamente.

A medida que o teor de enxofre diminuiu, a densidade de inclusões presentes no material também diminuiu, restringindo a propagação de trincas pela microestrutura e aumentando a absorção de energia do material. De fato, observa-se características mais dúcteis nas fractografias das amostras com 67 e 20 ppm de enxofre após tratamento térmico.



No entanto, o tarugo com 67 ppm de enxofre apontou um alto valor de oxigênio dissolvido. Apesar do baixo nível de enxofre, a amostra tratada termicamente obteve valores de absorção de energia abaixo do requisito mínimo. Isto decorre da presença de agregados de alumina relativamente grandes que podem ter impactado negativamente na tenacidade ao impacto do material. A hipótese é de que o alumínio, utilizado como desoxidante, pode ter capturado e reagido com o oxigênio da atmosfera, formando óxidos que não foram retirados no processo de separação da escória. Esta reoxidação pode ter sido causada pela falha da camada protetiva de argônio, expondo o metal fundido à atmosfera. Deste modo, a proteção do banho em relação a atmosfera deve ser feita cuidadosamente para que o metal fundido apresente baixos níveis de oxigênio.

O tarugo com 20 ppm de enxofre apresentou os melhores resultados de resistência ao impacto, com baixa densidade de inclusões, as quais possuem pequenos diâmetros e sem presença inclusões do tipo sulfeto. Esta redução de inclusões impactou diretamente na tenacidade do material, o que evidencia o fato de que a diminuição de impurezas pode aumentar a vida útil da peça, caso a metodologia de processo seja feita corretamente.

As microestruturas resultantes indicam uma clara diferença de homogeneidade e refinamento entre as duas condições analisadas. As amostras brutas de fusão são compostas por martensita grosseira e não homogênea, formada no processo de solidificação do material. A microestrutura após tratamento térmico evidencia preferencialmente uma estrutura martensítica refinada e homogênea por toda a extensão das amostras. Este refinamento da martensita contribui para a tenacidade do material, demonstrando que a metodologia de processo deve ser seguida corretamente para que se obtenha um material com baixo nível de impurezas, que atenda os requisitos exigidos e que tenha uma vida útil prolongada.

# Referências Bibliográficas

- 1 CHIAVERINI, V. *Acos e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, Principais tipos*. Sao Paulo: ABM, 2008. 7, 16, 17, 18, 19
- 2 LIANG, Q. et al. Numerical simulation of fluid added mass effect on a francis turbine runner. *Computers Fluids*, v. 36, n. 6, p. 1106–1118, 2007. 7, 20
- 3 FOLKHARD, E. Welding metallurgy of austenitic stainless steels. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*, p. 197–222, 1988. 7, 21, 22, 24
- 4 CRAWFORD, J.; ROHRIG, K.; BECHET, S. High-strength cast stainless steels with enhanced corrosion resistance. *Stainless Steel Castings*. 7, 22, 23
- 5 FOROOZMEHR, F. et al. Effect of inclusions on fracture behavior of cast and wrought 13% cr-4 *Engineering Fracture Mechanics*, v. 175, p. 262–278, 2017. ISSN 0013-7944. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001379441730156X>>. 7, 25
- 6 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. Milton, QLD: John Wiley and Sons Australia, Ltd, 2021. 7, 24, 25
- 7 MACINTYRE, A. J. *Maquinas motrizes hidráulicas*. 1. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983. 7, 28
- 8 CARROUGE, D. *Phase transformations in welded supermartensitic stainless steels*. 195 p. Tese (Doutorado) — University of Cambridge, 2002. 7, 29, 30
- 9 INTERNATIONAL, A. Shape casting of steel. In: \_\_\_\_\_. *Casting*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2008. 7, 33
- 10 STEINMETZ, E.; LINDENBERG, H. Morphology of inclusions at aluminum deoxidation. *Arch Eisenhüttenwes*, v. 47, n. 4, p. 199–204, 1976. 7, 34
- 11 TIEKINK, W. et al. Some aspects of alumina created by deoxidation and reoxidation in steel. *Ironmaking amp; Steelmaking*, v. 37, n. 7, p. 488–495, 2010. 7, 35
- 12 ÅNMARK, N.; KARASEV, A.; JÖNSSON, P. G. The effect of different non-metallic inclusions on the machinability of steels. *Materials*, v. 8, n. 2, p. 751–783, 2015. 7, 35, 36
- 13 INTERNATIONAL, A. Inclusion-forming reactions. In: \_\_\_\_\_. *Casting*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2008. 7, 31, 32, 37
- 14 INTERNATIONAL, A. 29.3 fatigue resistance. In: \_\_\_\_\_. *Handbook of Case Histories in Failure Analysis, Volume 3*. Ohio: ASM International, 2019. ISBN 978-1-62708-239-6. 7, 36, 37, 38
- 15 ASTM. *ASTM A240 - Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications*. West Conshohocken: ASTM, 2019. 10, 20, 41

- 16 GYSEL, W.; GERBER, E.; TRAUTWEIN, A. Ca6nm: New developments based on 20 years experience. *Stainless Steel Castings*, 1982. 14
- 17 NIKITASARI, A. et al. Pitting corrosion resistance of ca6nm as geothermal turbine blade material in simulated artificial geothermal brine. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 541, n. 1, p. 012016, 2019. 14
- 18 NALBONE, C. Effects of carbon content and tempering treatment on the mechanical properties and sulfide stress-corrosion cracking resistance of aod-refined ca6nm. *Stainless Steel Castings*. 14, 26, 27
- 19 SILVA, A. L. V. d. C. e.; MEI, P. R. *Acos e ligas especiais*. Sao Paulo: Edgard Blucher, 2010. 16, 17
- 20 PADILHA, A. F. *Acos inoxidaveis austeniticos: microestrutura e propriedades*. Sao Paulo (SP): Hemus, 1994. 16, 17, 18, 19, 22
- 21 CRAMER, S. D. *ASM Handbook, Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2003. 18, 19, 20
- 22 SMITH, W. F. *Structure and Properties do Engineering Alloys*. Singapore: McGraw-Hill, 1993. 19, 26
- 23 LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. Welding metallurgy and weldability of stainless steels. *Choice Reviews Online*, v. 43, n. 04, 2005. 21
- 24 CRAWFORD, J. D. Ca6nm an update. In: \_\_\_\_\_. *29th Annual Steel Founder's Society of America Technical and Operating Conference*. USA: Steel Founders Society of America, 1974. p. 1–13. 21, 24, 26, 27
- 25 STRAUBE, H. Developments for additional improvement of low carbon martensitic cr-ni stainless steel. *Conference on Material Development in Turbo Machinery Design*, p. 12–14, 1988. 21
- 26 BILMES, P.; SOLARI, M.; LLORENTE, C. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13cr–nimo martensitic steel weld metals. *Materials Characterization*, v. 46, n. 4, p. 285–296, 2001. 22
- 27 SCHAFER, L. Influence of delta ferrite and dendritic carbides on the impact and tensile properties of a martensitic chromium steel. *Journal of Nuclear Materials*, v. 258-263, p. 1336–1339, 1998. 23
- 28 COLPAERT, H.; SILVA, A. L. V. d. Costa e. *Metalografia dos produtos siderurgicos comuns*. Sao Paulo: Ed. Blucher, 2012. 23, 25, 26
- 29 IWABUCHI, Y.; SAWADA, S. Metallurgical characteristics of a large hydraulic runner casting of type 13cr-ni stainless steel. *Stainless Steel Castings*. 24
- 30 BUENO, A. *Estudo do comportamento de materiais e efeitos de parâmetros de processo para aumento de vida útil de turbinas hidráulicas tipo Francis*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2021. 24
- 31 KRAUSS, G.; MARDER, A. R. The morphology of martensite in iron alloys. *Metallurgical Transactions*, v. 2, n. 9, p. 2343–2357, 1971. 24

- 32 MARDER, A. R.; KRAUSS, G. *Hardenability Concepts with Applications to Steels*. Michigan: AIME, 1978. 25
- 33 MENDES, M.; FARIA, G.; MACIEL, P. Efeito da composição química e temperatura de austenitização sobre a temperabilidade jominy de aços baixo carbono. In: . Rio de Janeiro: 15th Enemet, 2017. p. 2624–2633. 26
- 34 SILVA, A. L. V. d. C. e.; MEI, P. R. *Aços e ligas especiais*. São Paulo: Edgard Blucher, 2010. 26
- 35 NACE Standard MR-01-75. *Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Material for Oil Field Equipment*. MR-01-75. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1980. 27, 29
- 36 BREZINA, P. Martensitic bainite steels with low carbon content. *Escher Wyss News*, 1980. 27
- 37 NEVILLE, A.; HODGKISS, T.; DALLAS, J. T. A study of the erosion-corrosion behavior of engineering steels for marine pumping applications. *Wear*, v. 233-235, 1995. 27
- 38 BOCCANERA, F. L. *Resistência a erosão por cavitação de revestimentos depositados por soldagem e aspersão térmica*. 130 p. Tese (Doutorado) — Universidade de Santa Catarina, 1999. 27
- 39 RIBEIRO, H. O. et al. Resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis austeníticos ao Mn-Si-N depositados por pta. *XXXV CONSOLDA – Congresso Nacional de Soldagem*, 2009. 28
- 40 ZAKROCZYMSKI, T. Entry of hydrogen into iron alloys from liquid phase. In: ORLANI, R. A. (Ed.). *Hydrogen degradation of ferrous alloy*. Noyes: Park Ridge, 1985. cap. 11, p. 215–250. 28, 29
- 41 BALLESTEROS, A.; PONCIANO, J. A.; I., D. S. Susceptibilidade de juntas soldadas circunferenciais de aço API 5L X80 à corrosão sob tensão e à fragilização por hidrogênio. *Tecnol. Metal. Mater. Miner*, v. 6, 2010. 29
- 42 RAMIREZ, E. et al. Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel. *Corrosion Science*, v. 50, p. 3534–3541, 2008. 29
- 43 GHOSH, A.; CHATTERJEE, A. *Ironmaking and steelmaking: Theory and practice*. New Delhi: Prentice-Hall of India, 2015. 30
- 44 INTERNATIONAL, A. *ASM Handbook: Power Supply*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2010. v. 15. 30
- 45 BIZYUKOV, P. *An experimental study of non-metallic inclusions precipitation and its effect on impact toughness variations in low alloy steel subjected to complex deoxidation*. 1–134 p. Tese (Doutorado) — UNI ScholarWorks, 2017. 30, 31
- 46 ZHANG, L.; THOMAS, B. G. State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 37, n. 5, p. 733–761, 2006. 31, 32, 33, 34, 53

- 47 WILSON, A. D. Clean steel technology – fundamental to the development of high performance steels. United States, 1999. 31, 32
- 48 INTERNATIONAL, A. *E45-18a, Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel*. West Conshohocken, PA: ASTM Standard, 2018. 31
- 49 KIESSLING, R. *Non metallic inclusions in steel*. Leeds: Institute of Materials. Minerals and Mining, 1978. 32
- 50 BIGELOW, L. K. *Sulfide Inclusions in Steel*. Tese (Doutorado) — Cambridge, 1970. 35
- 51 INTERNATIONAL, A. *A751-20 - Standard Test Methods and Practices for Chemical Analysis of Steel Products*. Materials Park, Ohio: ASTM Standard, 2020. 48
- 52 INTERNATIONAL, A. *E1019-18 - Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Inert Gas Fusion Techniques*. Materials Park, Ohio: ASTM Standard, 2018. 48
- 53 INTERNATIONAL, A. *ASTM E23 18 - Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials*. Materials Park, Ohio: ASTM Standard, 2018. 1-26 p. 50
- 54 INTERNATIONAL, A. *E10-15 - Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials*. Materials Park, Ohio: ASTM Standard, 2012. 1-36 p. 51
- 55 YU, Q. et al. Study on mns inclusion aggregation along continuous casting slab thickness of medium carbon structural steel. *Metals*, v. 12, n. 1, 2022. ISSN 2075-4701. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2075-4701/12/1/56>>. 58, 59
- 56 XIA, Y. et al. Morphological changes of elongated mns inclusions during heat treatment process. *Ironmaking & Steelmaking*, Taylor Francis, v. 48, n. 2, p. 222–228, 2021. 60, 72

# APÊNDICE A – Espectros de composição química por EDS

A Tabela 11 mostra o espectro de composição química da amostra SB1 obtido por EDS referente a Figura 36.

Tabela 11 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra SB1.

Ponto	C	S	Mn	O	Fe	Cr	Ni	Si	Al
1	18.31	19.50	32.09	4.87	13.95	10.70	0.41	0.16	
2	14.51	20.54	31.98	4.85	16.80	10.80	0.14	0.28	0.11
3	14.01	20.58	34.07	4.97	13.73	11.88	0.62	0.13	
4 (matriz)	7.79	0.31	1.23	2.76	73.49	10.30	3.76	0.36	
5 (matriz)	9.12	0.22	0.59	2.95	72.20	10.77	3.77	0.37	
6	13.45	15.02	26.06	4.55	27.89	11.34	1.54	0.15	

Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 12 mostra o espectro de composição química da amostra ST1 obtido por EDS referente a Figura 37.

Tabela 12 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra ST1.

Ponto	C	S	Mn	O	Fe	Cr	Ni	Si	Al
1	19.42	14.93	26.75	4.00	26.81	6.34	0.62	0.08	0.08
2	22.23	21.38	41.97	4.98	4.97	3.00	0.53	0.07	0.04
3	16.54	19.30	39.63	2.74	16.28	4.59	0.91		
4	13.32	4.17	8.22	16.58	37.45	6.60	0.69		12.97
5	15.07	21.59	43.98	7.42	6.37	2.52			3.06
6	27.39	15.32	32.37	5.28	12.08	3.43	1.12	0.13	2.88
7	16.05	17.17	36.69		23.93	5.31	0.78	0.07	
8 (matriz)	7.40	0.25	1.12		74.65	11.28	5.11	0.19	
9 (matriz)	6.57	0.27	1.02		75.64	11.57	4.76	0.16	
10	15.22	12.72	24.89		36.32	7.53	2.20	0.05	

Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 13 mostra o espectro de composição química da amostra SB2 obtido por EDS referente a Figura 38.

Tabela 13 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra SB2.

Ponto	C	S	Mn	O	Fe	Cr	Ni	Si	Al
1	19.29	10.51	14.01	6.07	37.24	9.69	2.01	0.06	1.12
2	23.28	9.13	14.81	20.86	11.63	6.52	0.63	0.04	13.10
3	22.21	18.97	27.27	4.64	14.57	11.55	0.69	0.07	0.03
4	19.18	8.66	15.50	26.51	8.50	5.42	0.45	0.06	15.73
5 (matriz)	4.28	0.25	0.77		78.80	11.59	4.00	0.23	

Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 14 mostra o espectro de composição química da amostra ST2 obtido por EDS referente a Figura 39.

Tabela 14 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra ST2.

Ponto	C	S	Mn	O	Fe	Cr	Ni	Si	Al
1	13.48	23.22	41.31	5.16	12.47	4.27		0.04	0.05
2	12.19	20.88	42.49	10.00	6.88	2.44	0.66		4.48
3	9.31	25.10	47.89	4.86	8.50	3.94	0.30	0.10	
4	7.63	16.87	29.97	4.20	30.02	9.86	1.44		
5	8.73	18.50	35.26	4.09	24.91	6.18	0.25	0.15	0.11
6	9.47	16.45	33.97	4.04	28.17	6.31	1.56	0.04	
7	6.73	7.26	11.63	2.68	57.40	10.66	3.50	0.15	
8	7.96	16.72	29.87	4.09	33.34	6.99	0.89	0.06	0.06
9 (matriz)	5.82	0.36	0.70	2.76	75.35	11.12	3.69	0.21	
10 (matriz)	6.46	0.25	0.9	2.64	72.69	11.70	5.20	0.16	

Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 15 mostra o espectro de composição química da amostra SB3 obtido por EDS referente a Figura 40.

Tabela 15 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra SB3.

Ponto	C	S	Mn	O	Fe	Cr	Ni	Si	Al
1	3.89			52.85		0.31			42.95
2	3.88	0.04		39.66	14.63	2.85	0.6	0.06	38.07
3	3.66	0.05	0.18	40.98	14.95	5.89	0.28		34.02
4	5.24	0.25	0.45	38.03	14.29	2.52	0.97		38.25
5	4.35	0.08	0.18	38.92	15.49	2.68	0.79		37.50
6	3.51			43.86	9.79	2.44	0.30		40.10
7	4.75	0.04	0.12	39.92	16.12	3.48	0.71		34.86
8 (matriz)	4.15	0.24	0.97	2.71	75.88	11.35	4.50	0.13	0.07

Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 16 mostra o espectro de composição química da amostra ST3 obtido por EDS referente a Figura 41.

Tabela 16 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra ST3.

Ponto	C	S	Mn	O	Fe	Cr	Ni	Si	Al
1	15.14			50.64		0.89	0.23	0.04	33.07
2	13.81	0.02	0.47	42.89	4.29	4.07	0.31	0.09	34.05
3	11.58	0.02		51.96		0.50			35.93
4	10.63	0.06	1.32	45.89	3.24	3.38		0.07	35.42
5	12.35			48.99		0.39			38.26
6	12.58	0.06		48.25		0.2	0.09		38.81
7	14.97			49.44		0.35	0.47	0.03	34.74
8	13.32			49.55		0.41		0.02	36.70
9 (matriz)	9.12	0.15	0.73	2.71	72.09	10.73	4.47		
10 (matriz)	10.09	0.24	0.84	2.81	71.15	10.54	4.04	0.17	0.12

Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 17 mostra o espectro de composição química da amostra SB4 obtido por EDS referente a Figura 42.

Tabela 17 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra SB4.

Ponto	C	S	Mn	O	Fe	Cr	Ni	Si	Al
1	13.23	0.03	0.10	42.57	5.99	1.44	0.42		36.22
2	9.80			40.97	9.89	1.92			37.92
3	10.67	0.2	0.37	22.64	39.95	6.90	1.27	0.08	17.91
4	12.16	0.05	0.35	29.58	26.37	4.81	0.87	0.08	25.74
5	13.38	0.28	0.50	26.72	32.08	5.66	0.64	0.08	20.66
6 (matriz)	8.94	0.26	0.72		74.29	11.72	3.67	0.28	0.13
7 (matriz)	9.38	0.21	0.91		74.36	11.18	3.74	0.15	0.08

Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 18 mostra o espectro de composição química da amostra ST4 obtido por EDS referente a Figura 43.

Tabela 18 – Espectro de composição química por EDS referente a amostra ST4.

Ponto	C	S	Mn	O	Fe	Cr	Ni	Si	Al
1	6.46	0.2	0.54	23.94	41.94	7.06	1.82		18.03
2	4.38	0.23	0.37	25.60	42.50	7.21	2.18	0.12	17.43
3	6.29	0.24	0.69	17.05	47.70	8.15	1.78	0.11	15.98
4	9.81	0.29	0.53	23.82	38.60	7.00	1.95	0.20	16.73
5 (matriz)	5.86	0.28	0.62		77.17	12.07	3.80	0.19	
6 (matriz)	5.88	0.30	0.88		76.81	11.94	3.94	0.20	0.05
7	4.66	0.28	0.65	2.33	52.01	8.52	27.91	0.10	3.54

Fonte: elaborado pelo autor.