

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JULIO CEZAR VIEIRA ZAIKIEVICZ

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MARTENSITA INDUZIDA POR
DEFORMAÇÃO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA NO
AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 304**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2019

JULIO CEZAR VIEIRA ZAIKIEVICZ

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MARTENSITA INDUZIDA POR
DEFORMAÇÃO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA NO
AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 304**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cleberson Cipriano de Paula

Co-orientador: Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro

LONDRINA

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

JULIO CEZAR VIEIRA ZAIKIEVICZ

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MARTENSITA INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA NO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 304

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 27 de novembro de 2019, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Cleberson Cipriano de Paula
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

Dedico este trabalho aos meus pais e aos amigos que sempre me apoiaram nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, pelo incentivo e apoio desde o início dos meus estudos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cleberson Cipriano de Paula e co-orientador Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro pelos conhecimentos compartilhados e toda a contribuição durante a realização deste trabalho.

À banca por dispor do seu tempo para sugestões e melhorias neste trabalho.

Agradeço também aos meus amigos e colegas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Londrina, pelo apoio e estrutura concedida para o desenvolvimento deste trabalho.

“The things I once imagined would be my greatest achievements were only the first steps toward a future I can only begin to fathom”

(Jace Beleren).

RESUMO

ZAIKIEVICZ, J. C. V. **Avaliação da influência da martensita induzida por deformação na resistência à corrosão localizada no aço inoxidável austenítico AISI 304.** 2019. 59f. Trabalho de conclusão de curso – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

Os aços inoxidáveis são ligas compostas basicamente por ferro, cromo e níquel. São amplamente utilizados devido sua alta resistência mecânica e ductilidade, aliada a uma boa resistência à corrosão. Quando conformados plasticamente, podem apresentar a formação de martensita induzida por deformação em sua estrutura. Este trabalho tem o objetivo de estudar a alteração da resistência à corrosão localizada da liga inoxidável provocada pela formação de fase martensítica através de deformação. Foram analisadas amostras do aço inoxidável austenítico AISI 304 sem sofrer deformação, com redução de 20, 35 e 50%, obtidos por meio de ensaio de compressão. A microestrutura foi avaliada por metalografia, e a formação de martensita α' foi confirmada através da análise de DRX. A resistência à corrosão foi analisada por meio de curvas de polarização potenciodinâmicas. A indução de martensita por deformação não alterou o potencial de quebra do filme passivo das amostras, no entanto reduziu a corrente necessária para ruptura do filme em menores graus de deformação.

Palavras-chave: Aço inoxidável austenítico. Deformação. Martensita induzida. Corrosão localizada.

ABSTRACT

ZAİKIEVICZ, J. C. V. **Evaluation of the influence of deformation induced martensite in the localized corrosion resistance in AISI 304 austenitic stainless steel.** 2019. 59p. Graduation final work - Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2019.

Stainless steels are alloys primarily composed of iron, chromium and nickel. Widely used due to its high mechanical strength and ductility combined with great corrosion resistance. When plastically deformed, they may exhibit the formation of deformation-induced martensite in their structure. This paper aims the objective of study the modification of the localized corrosion resistance of the stainless alloys caused by the formation of martensitic phase through plastic deformation. Austenitic AISI 304 stainless steel samples were analyzed without deformation, with reduction of 20, 35 and 50%, obtained by compression test. The microstructure was evaluated by metallography, and the formation of martensite α' was confirmed by XRD analysis. Corrosion resistance was analyzed by potentiodynamic polarization curves. The induction of martensite by deformation didn't change the breaking potential of the passive film of the samples, however it reduced the current required to break the passive film in smaller deformation.

Keywords: Austenitic stainless steel. Deformation. Induced martensite. Localized corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de schaeffler, relacionando a composição química com o percentual de cada fase presente na liga.	19
Figura 2 - Falha de empilhamento em uma estrutura cfc. Em (a) sem falhas, (b) falha intrínseca pela ausência de um plano e (c) falha extrínseca pela adição de um plano.	21
Figura 3 - Falha de empilhamento delimitada por discordâncias parciais.	22
Figura 4 - Decomposição de uma discordância b_1 (a) em duas discordâncias parciais b_2 e b_3 separadas por uma distância d_0	22
Figura 5 - Distância d entre duas discordâncias parciais em um aia aisi 304.	24
Figura 6 - Ilustração do ataque por pite.	27
Figura 7 - Mecanismo da corrosão por pite em um metal genérico (m) exposto a uma solução aerada de cloreto de sódio.	28
Figura 8 - Curva esperada para um ensaio potenciodinâmico e as principais informações obtidas em cada região.	30
Figura 9 - Curva esquemática do potencial de corrosão.	30
Figura 10 - Representação de uma curva de polarização cíclica.	31
Figura 11 – Corpos de prova após a usinagem.	32
Figura 12 – Disposição dos corpos de prova no forno para o tratamento térmico. ...	33
Figura 13 – Descarboxinação superficial verificada após o tratamento térmico.	34
Figura 14 – Posicionamento do corpo de prova durante o ensaio de compressão. ...	35
Figura 15 - Esquema representando a região onde foi retirado o disco para análise.	36
Figura 16 – Porta amostra utilizado.	37
Figura 17 – Esquema da montagem do experimento, utilizando a técnica do menisco.	38
Figura 18 – Menisco obtido na montagem do experimento.	38
Figura 19 – Aparato utilizado para os ensaios potenciodinâmicos.	39
Figura 20 – Superfícies antes do ataque, com aumento de 100x, em a) amostra sem deformação, b) redução de 20%, c) 35% e d) 50%	41
Figura 21 – Amostras sem deformação, à esquerda com aumento de 100x e a direita com aumento de 500x.	42
Figura 22 - Amostras com 20% de redução, à esquerda com aumento de 100x e a direita com aumento de 500x. Evidenciando a formação de maclas de deformação.	43
Figura 23 - Amostras com 35% de redução, à esquerda com aumento de 100x e a direita com aumento de 500x. Evidenciando grãos mais deformados com o aumento da deformação.	43
Figura 24 - Amostras com 50% de redução, à esquerda com aumento de 100x e a direita com aumento de 500x. Evidenciando o pouco ataque metalográfico e o aumentos dos pites de corrosão.	44

Figura 25 – Difratoograma drx das amostras com redução de 35% e 50%. Onde são evidenciados os picos de austenita (\square) e martensita α'	45
Figura 26 – Curvas de polarização obtidas para a amostra com redução de 50%. ..	47
Figura 27 – Curvas de polarização para todas as condições estudadas.	48
Figura 28 – Pites observados após o ensaio na superfície da amostra não deformada. Aumento de 100x.....	49
Figura 29 - Pites observados após o ensaio na superfície da amostra com 20% de redução. Aumento de 100x.....	50
Figura 30 - Pites observados após o ensaio na superfície da amostra com 35% de redução. Aumento de 100x.....	50
Figura 31 - Pites observados após o ensaio na superfície da amostra com 50% de redução. Aumento de 100x.....	51
Figura 32 – Detalhe para o ponto de corrosão na amostra não deformada, provocada pela união de vários pites. Aumento de 50x.	51
Figura 33 – Cavidades de pites revelados pelo processo de lixamento na amostra com 20% de redução. Aumento de 100x.....	52
Figura 34 – Voltametria cíclica realizada no corpo de prova com 50% de redução. .	53
Figura 35 – Curva de polarização da amostra com redução de 50% após a voltametria cíclica.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química típica do aço inoxidável austenítico aisi 304.	20
Tabela 2 - Principais características da martensita formadas por deformação e da fase austenita.	25
Tabela 3 - Diâmetro dos corpos de prova após o ensaio de compressão.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIA	Aço inoxidável austenítico
AISI	<i>The American Iron and Steel Institute</i> – Instituição Americana do Ferro e Aço
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CCC	Cúbico de corpo centrado
CFC	Cúbico de face centrada
Cr _{eq}	Cromo equivalente
DDP	Diferença de potencial
DRX	Difração de raios X
EDE	Energia de defeito de empilhamento
HC	Hexagonal compacta
Ni _{eq}	Níquel equivalente
PREN	<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i> – Índice de pite
UTFPR-LD	Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Londrina

LISTA DE SÍMBOLOS

mJ	Mili <i>Joule</i>
m ²	Metro quadrado
°C	Grau Celsius
G	Módulo de cisalhamento do material
b	Magnitude do vetor de Burgers
d	Distância entre discordâncias parciais
ε	Martensita ε
α'	Martensita α'
γ	Austenita
μm	Micrometro
mm	Milímetro
V	Volt
A	Ampère

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	16
1.2 OBJETIVO GERAL	17
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
1.4 JUSTIFICATIVA	17
2 REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS	18
2.1.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos	19
2.2 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA	20
2.2.1 Energia de Defeito de Empilhamento	21
2.3 FORMAÇÃO DA MARTENSITA	24
2.3.1 Martensita Induzida Por Deformação	25
2.4 CORROSÃO	26
2.4.1 Corrosão em Aços Inoxidáveis	26
2.4.2 Corrosão por Pite	26
2.4.3 Pite Metaestável	28
2.4.4 Técnicas Eletroquímicas	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 MATERIAIS	32
3.2 MÉTODOS	32
3.2.1 Preparação dos Corpos de Prova	32
3.2.2 Tratamento Térmico de Solubilização	33
3.2.3 Ensaio Mecânico de Compressão	34
3.2.4 Metalografia	35
3.2.5 Difração de Raios X	36
3.2.6 Ensaio de Resistência à Corrosão Localizada	36
3.2.7 Ensaio de Voltametria Cíclica	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 ENSAIO MECÂNICO DE COMPRESSÃO	41
4.2 METALOGRAFIA	41
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	44

4.4 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO LOCALIZADA	46
4.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	53
5 CONCLUSÃO	55
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Os aços inoxidáveis constituem uma importante classe de materiais de engenharia, classificados em função de sua microestrutura básica, em três grupos: austeníticos, ferríticos e martensíticos (LIPPOLD, KOTECKI, 2005).

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIAs) são os aços inoxidáveis mais utilizados, uma vez que fornecem bons níveis de resistência à corrosão aliadas à excelentes propriedades mecânicas (MCGUIRE, 2008). Apresentam estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada), na qual se organiza a fase austenita nos aços em geral. A fase austenítica é obtida devido à adição de elementos austenitizantes como níquel, manganês e nitrogênio (MORAIS, 2010).

Os AIAs mais comuns têm sua composição baseada principalmente em ferro, cromo e níquel, com os teores variando em peso de 18-39% de cromo, 8-20% de níquel e 0,03-0,08% de carbono (TAVARES, 2014).

Apresentam elevada resistência mecânica e boa ductilidade, além de não apresentarem transição dúctil-frágil, mesmo em temperaturas criogênicas (MORAIS, 2010; TAVARES, 2014). Possuem ainda, uma maior resistência à corrosão, proporcionada pela adição de níquel e nitrogênio, quando comparados às classes ferríticas e martensíticas (INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM, 2017).

Quando conformados plasticamente, podem apresentar em sua estrutura a formação de fase martensita. Essa martensita induzida por deformação a frio resulta em um aumento nas propriedades mecânicas, tais como limite de resistência à tração e dureza; entretanto, esta fase é responsável pelo decréscimo na ductilidade e na tenacidade (TAVARES, 2014).

A elevada resistência à corrosão dos aços inoxidáveis se deve a formação de um filme passivo de óxidos de cromo, aderidos à superfície do material. Esse filme atua impedindo que ocorra o contato direto entre o metal e o meio (GALDINO, 2015). Busca-se então, investigar o efeito da martensita induzida por deformação nessa camada de óxidos e, conseqüentemente, sua influência na resistência a corrosão dos AIAs.

1.2 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como objetivo caracterizar o efeito da fase martensita induzida por deformação na resistência à corrosão localizada no aço inoxidável austenítico AISI 304.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Caracterização estrutural e microestrutural da liga;
- ❖ Caracterização da fase martensita induzida no material;
- ❖ Caracterizar a resistência à corrosão localizada da liga.

1.4 JUSTIFICATIVA

Os componentes fabricados em aço inoxidável apresentam grande responsabilidade em projetos de engenharia, devido suas propriedades mecânicas combinadas à elevada resistência à corrosão. A presença de martensita induzida pode ocorrer durante processos de conformação plástica, quando o material é submetido a elevado esforço mecânico.

O efeito da martensita induzida por deformação nas propriedades mecânicas é amplamente estudado, mas existem poucos estudos quanto a sua influência na resistência à corrosão do material. Conhecer esta relação permitirá tirar melhor proveito do material no caso de uma alteração que eleve a resistência à corrosão do material, ou mesmo, prevenir possíveis falhas caso haja a redução da resistência à corrosão da liga.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são definidos como ligas a base de ferro contendo no mínimo 10,5%, em peso, de cromo em sua composição química. Estes aços são geralmente muito resistentes à corrosão e oxidação em altas temperaturas, devido à formação de uma camada passiva (sem poros e auto-regenerativa) de óxidos de cromo na superfície do material, atuando como uma barreira entre a peça e o ambiente externo (ATLAS METALS, 2008).

Embora todos os aços inoxidáveis dependam da presença de cromo em sua composição, outros elementos são normalmente adicionados para melhorar suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (ATLAS METALS, 2008; LIPPOLD, KOTECKI, 2005).

Diferente dos outros tipos de ligas, normalmente classificados levando em consideração sua composição química, os aços inoxidáveis recebem sua classificação com base em sua fase metalúrgica. Estes podem apresentar três tipos de fase: austenita, ferrita e martensita (além dos denominados duplex, que são uma combinação das fases austenita e ferrita). A classificação é realizada pela Instituição Americana do Ferro e Aço (*The American Iron and Steel Institute*), AISI (LIPPOLD, KOTECKI, 2005).

A microestrutura dos aços inoxidáveis está diretamente relacionada à sua composição química e ao tratamento térmico realizado. Dessa forma, elementos como: níquel, nitrogênio, carbono, manganês, cobre e cobalto favorecem a estabilização de fase austenita, e elementos como: cromo, molibdênio, silício, nióbio, titânio e tungstênio favorecem a formação de fase ferrita (INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2010).

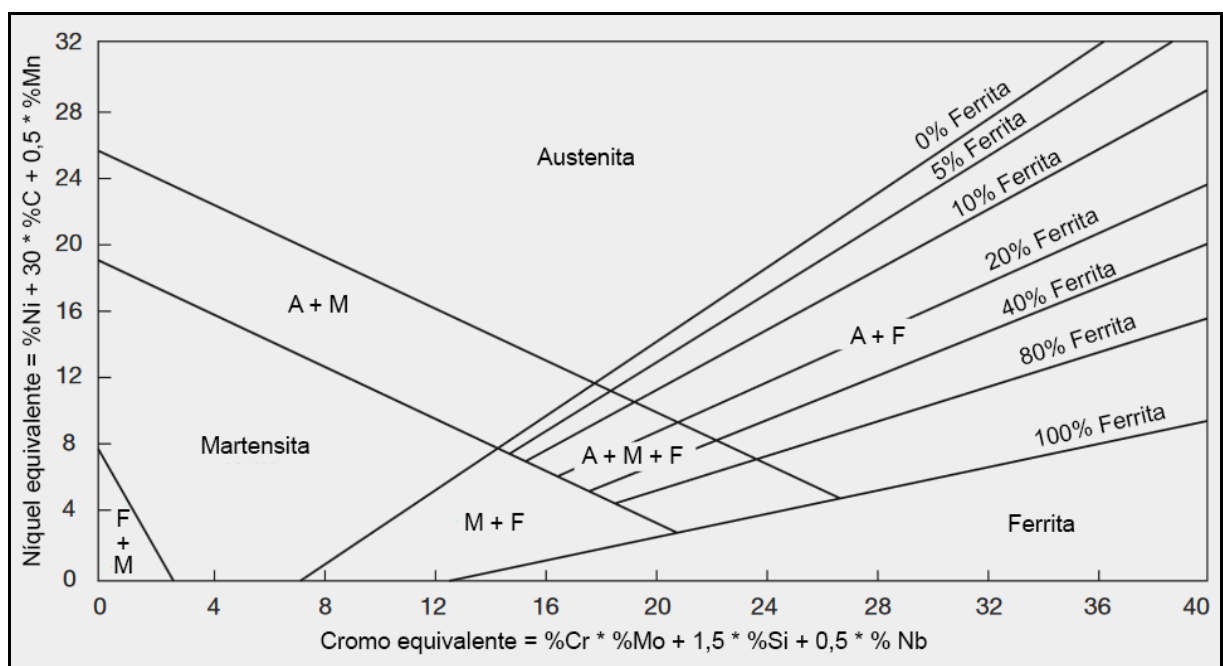
A influência dos elementos de liga nas características microestruturais podem ser avaliadas em função do níquel equivalente (Ni_{eq}), equação 1, e do cromo equivalente (Cr_{eq}), equação 2, propostas por Pickering (TAVARES, 2014).

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30(\%C) + 0,5(\%Mn) \quad (1)$$

$$Cr_{eq} = (\%Cr) \times (\%Mo) + 1,5(\%Si) + 0,5(\%Nb) \quad (2)$$

O diagrama de Schaeffler, Figura 1, apresenta a relação entre a composição química do aço inoxidável e o percentual de fase austenita e ferrita presente na liga.

Figura 1 - Diagrama de Schaeffler, relacionando a composição química com o percentual de cada fase presente na liga.



Fonte: Adaptado de International Molybdenum Association, 2010.

2.1.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os AIAs são ligas paramagnéticas ou não-magnéticas de ferro-cromo-níquel, contendo tipicamente 8% de níquel, com baixo teor de carbono e elevados teores de cromo, resultando em uma estrutura essencialmente austenítica à temperatura ambiente (SILVA, MEI, 1988). Possuem estrutura cristalina CFC e não são endurecíveis por tratamentos térmicos. No entanto, podem ser endurecidos por deformação, e neste estado, são ligeiramente magnéticos (TSCHIPTSCHIN, PINEDO, 2010).

Apresentam boa resistência à corrosão e oxidação em diversos meios, boa tenacidade mesmo em baixas temperaturas, não apresentando transição dúctil-frágil, e possuem boa resistência mecânica em elevadas temperaturas (ATLAS METALS, 2008).

Os AIAs possuem uma ampla gama de aplicações nas indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas, alimentícias e de biotecnologias, que necessitam de um material com alta resistência à corrosão (TSCIPTSCHIN, PINEDO, 2010).

Os aços da série AISI 300 são os mais produzidos, principalmente o AISI 304, tendo em sua composição basicamente ferro, cromo e níquel, com teores reduzidos de carbono (TOIT, STEYN, 2011).

Na Tabela 1 é apresentada a composição química do AIA AISI 304.

Tabela 1 - Composição química típica do aço inoxidável austenítico AISI 304.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Fe
AISI 304	0,08	0,75	2,00	0,045	0,030	18,00 - 20,00	8,00 - 10,50	0,10	Balanço

Fonte: Manual de Aços Gerdau, 2003.

2.2 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

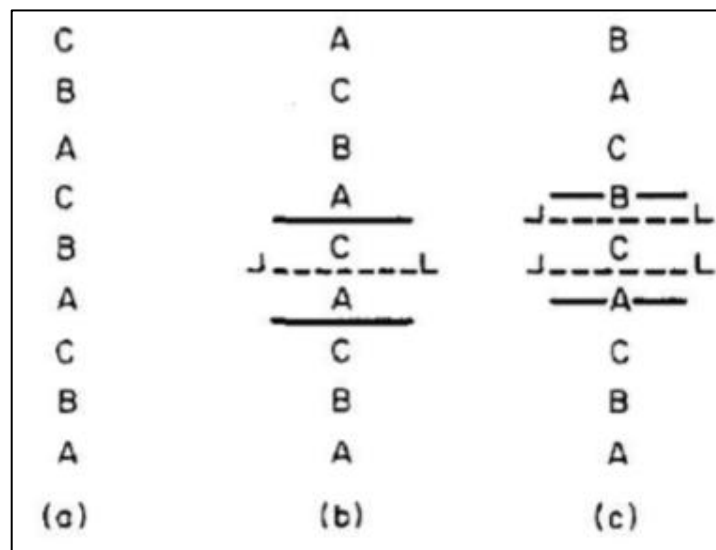
A deformação plástica nos materiais cristalinos corresponde à deformação permanente do material proveniente do movimento de um grande número de discordâncias em resposta à aplicação de uma tensão de cisalhamento. Uma discordância é um defeito linear ou unidimensional entorno do qual, alguns dos átomos estão desalinhados. O processo pelo qual é produzida a deformação plástica é nomeado escorregamento (CALLISTER, 2008). O escorregamento ocorre através da quebra de ligações atômicas, que são refeitas posteriormente entre outros átomos (REED-HILL, ABBASCHIAN, ABBASCHIAN, 2008).

Durante a deformação plástica, são introduzidos muitos defeitos no material, sendo o acúmulo de discordâncias responsável pela redução de sua mobilidade média, provocando o encruamento do material conforme o grau de deformação aumenta (REED-HILL, ABBASCHIAN, ABBASCHIAN, 2008).

2.2.1 Energia de Defeito de Empilhamento

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem estrutura cristalina CFC, formada através do empilhamento na forma sequencial ABCABC de planos de máxima densidade atômica, a família de planos $\{111\}$, possuindo sistema de escorregamento associado à família de direções $\langle 110 \rangle$ (PADILHA, 2000). No entanto, pode se tornar energeticamente favorável que as discordâncias se dissociem e deslizem em duas etapas, formando assim uma falha de empilhamento, conforme exemplificado na Figura 2 (DIETER, 1986).

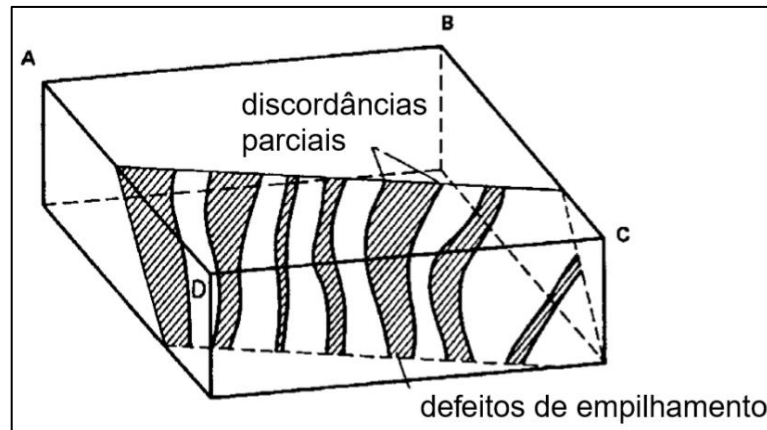
Figura 2 - Falha de empilhamento em uma estrutura CFC. Em (a) sem falhas, (b) falha intrínseca pela ausência de um plano e (c) falha extrínseca pela adição de um plano.



Fonte: Morais, 2010.

Os defeitos de empilhamento são limitados por discordâncias parciais, conforme ilustrado na Figura 3 (PADILHA, 2000).

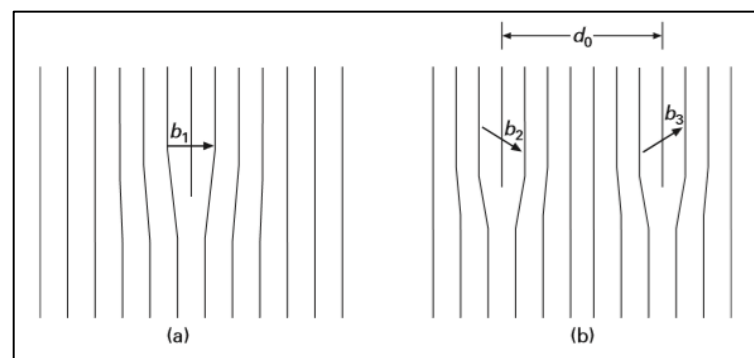
Figura 3 - Falha de empilhamento delimitada por discordâncias parciais.



Fonte: Padilha, 2000.

Quando uma discordância se decompõe em duas discordâncias parciais, uma região com empilhamento defeituoso é criada. Essa decomposição é ilustrada na Figura 4. Nessa região, as discordâncias produzem um empilhamento do tipo ABCACABC, ou seja, existem quatro planos em que o empilhamento se torna CACA. Essa sequência é a mesma de estruturas hexagonais compactas. Esta estrutura possui uma energia livre de Gibbs mais alta que a estrutura CFC inicial, pois não é termodinamicamente estável sob as condições impostas (MEYERS, CHAWLA, 2008).

Figura 4 - Decomposição de uma discordância b_1 (a) em duas discordâncias parciais b_2 e b_3 separadas por uma distância d_0 .



Fonte: Meyers e Chawla, 2008.

Associada a essa região há uma energia denominada Energia de Defeito de Empilhamento (EDE). Essa energia determina a distância de separação entre as duas discordâncias parciais. A força repulsiva entre estas é equilibrada pela atração tentando minimizar a região com a falha (MEYERS, CHAWLA, 2008).

Em materiais que possuem alta EDE, em que as discordâncias parciais se encontram próximas, de forma a minimizar a área defeituosa, o trabalho mecânico favorece a constrição das discordâncias parciais (recuperando a característica em hélice original), habilitando o mecanismo de deslizamento cruzado (*cross slip*). Assim, em metais com alta EDE, como o alumínio, o encruamento é menos persistente (REED-HILL, ABBASCHIAN, ABBASCHIAN, 2008; DIETER, 1986; MEYERS, CHAWLA, 2008).

Materiais com baixa EDE apresentam um maior espaçamento entre discordâncias e, após a deformação plástica, uma maior densidade destas, devido ao empilhamento destas à frente de obstáculos e, caso não seja ativado um mecanismo de recuperação dinâmica, a resistência tende a aumentar (encruamento); além de uma maior energia armazenada, quando comparados a materiais com baixa EDE (PADILHA, 2000; DIETER, 1986; MEYERS, CHAWLA, 2008).

Além disso, materiais com baixa EDE geralmente apresentam maiores taxas de encruamento, maior resistência a fluência e maior susceptibilidade a corrosão sob tensão (PADILHA, 2000).

Para os aços inoxidáveis austeníticos, a EDE pode ser estimada com o auxílio da equação 3 (SCHRAMM, REED-HILL, 1975).

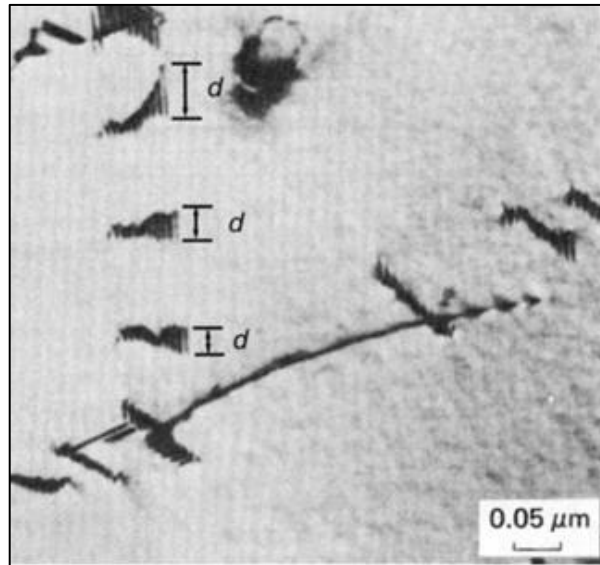
$$EDE (mJ/m^2) = -53 + 6,2(\%Ni) + 0,7(\%Cr) + 3,2(\%Mn) + 9,3(\%Mo) \quad (3)$$

Pode-se também estimar a EDE através da equação 4, abaixo:

$$EDE = \frac{Gb^2}{2\pi d} \quad (4)$$

Onde G é o módulo de cisalhamento do material, b é a magnitude do vetor de Burgers e d é a distância entre as discordâncias parciais, que pode ser medida em um microscópio eletrônico de transmissão, como pode ser visto na Figura 5 (MEYERS, CHAWLA, 2008).

Figura 5 - Distância d entre duas discordâncias parciais em um AIA AISI 304.



Fonte: Meyers e Chawla, 2008.

Para cada faixa de EDE, um mecanismo de deformação é favorecido, sendo: (SILVA, 2017):

- EDE $< 18 \text{ mJ/m}^2$: transformação martensítica;
- EDE entre $18 - 45 \text{ mJ/m}^2$: maclagem;
- EDE $> 45 \text{ mJ/m}^2$: deslizamento de discordâncias.

No caso dos AIAs, maiores teores de níquel provocam um aumento da EDE; enquanto maiores quantidades de nitrogênio dissolvido na estrutura provocam uma redução desta. Com isso, os aços inoxidáveis da série AISI 300 apresentam maiores taxas de endurecimento devido a um favorecimento da transformação martensítica (TOIT, STEYN, 2011).

2.3 FORMAÇÃO DA MARTENSITA

Dependendo da temperatura em que ocorre o processamento do material, são inibidas transformações ocasionadas por difusão atômica e a variação de energia livre do sistema favorece um novo tipo de transformação. Nestas transformações, em um material cristalino, uma elevada taxa de cisalhamento na rede cristalina promove a nucleação e crescimento de uma nova fase denominada martensita, no interior da fase austenita metaestável (RIOS, PADILHA, 2007).

2.3.1 Martensita Induzida Por Deformação

A martensita induzida por deformação é formada apenas nos AIAs, após um determinado percentual de deformação plástica. Com isso, as propriedades mecânicas e a susceptibilidade magnética do material aumentam consideravelmente (MORAIS, 2010).

A fase martensita formada através de deformação é metaestável; dessa forma, pode ser revertida à forma austenítica por meio do fornecimento de energia, quando aquecida a temperaturas inferiores à temperatura de recristalização do material (MORAIS, 2010).

A martensita formada a partir da deformação pode apresentar duas formas, denominadas: martensita ϵ e martensita α' . Suas principais características são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais características da martensita formadas por deformação e da fase austenita.

Fase	Austenita - γ	Martensita - ϵ	Martensita - α'
Estrutura cristalina	Cúbica de face centrada (CFC)	Hexagonal compacta (HC)	Cúbica de corpo centrado (CCC)
Parâmetro de rede	$a = 0,3588 \text{ nm}$	$a = 0,2532 \text{ nm}$ $b = 0,4114 \text{ nm}$	$a = 0,2872 \text{ nm}$
Propriedade magnética	Paramagnética	Paramagnética	Ferromagnética

Fonte: adaptado de Morais, 2010.

A transformação da austenita em martensita segue a ordem: austenita γ (CFC) \rightarrow martensita ϵ (HC) \rightarrow martensita α' (CCC) (SOLOMON, SOLOMON, 2010). A formação da martensita ϵ ocorre devido à sobreposição regular de falhas de empilhamento intrínsecas no material nos primeiros estágios de deformação, entre 5-10%. Devido à deformação plástica, nesses estágios iniciais também ocorre à formação de bandas de cisalhamento e maclas mecânicas, em função da sobreposição de sucessivas falhas de empilhamento nos planos $\{111\}$. Já a fase martensita α' tem sua nucleação em interseções de bandas de cisalhamento ou em interseções entre um plano de escorregamento e a fase martensita ϵ , maclas ou contornos de grãos (SILVA, 2017).

Com o aumento do grau de deformação, a martensita ϵ formada tende a ter sua fração volumétrica reduzida, quase desaparecendo em valores próximos a 20% de deformação plástica, enquanto a martensita α' tende a aumentar sua fração em altos valores de deformação, até se tornar o único tipo de martensita presente no material (MATEO, FARGAS, ZAPATA, 2012).

2.4 CORROSÃO

Corrosão é a deterioração do material, normalmente metálico, por ação química ou eletroquímica, aliada ou não a esforços mecânicos, pelo meio onde se encontra o material. (GENTIL, 2003).

O processo de corrosão é uma reação em que elétrons são transferidos entre o material e o meio em que este se encontra. Metais tendem a atuar como ânodos, doando elétrons, para o meio, conforme demonstrado na equação 5 (GALDINO, 2015).



2.4.1 Corrosão em Aços Inoxidáveis

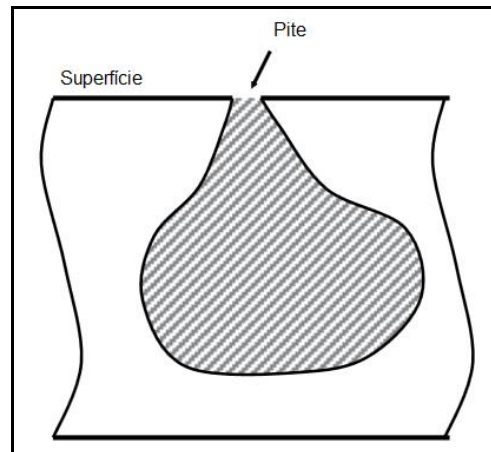
A elevada resistência à corrosão dos aços inoxidáveis se deve a capacidade de formação de um filme passivo, de óxidos de cromo, aderido à superfície do material. Esse filme atua impedindo a reação do metal com o meio. No entanto, íons mais agressivos, como cloretos, podem levar ao rompimento dessa camada passiva em determinadas regiões da superfície, principalmente pontos de heterogeneidades na microestrutura. Estes rompimentos levam a corrosão localizada do material (GALDINO, 2015).

2.4.2 Corrosão por Pite

A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada, em que o ataque ocorre pela formação de cavidades (pites) na superfície do material. Os pites

normalmente crescem na direção vertical, sendo normalmente encontrados em superfícies horizontais. É caracterizado por possuir uma pequena área de ação, no entanto, atinge grandes profundidades no material, representado na Figura 6, o que a torna mais crítica, devido sua difícil detecção (LIPPOLD, 2014).

Figura 6 - Ilustração do ataque por pite.



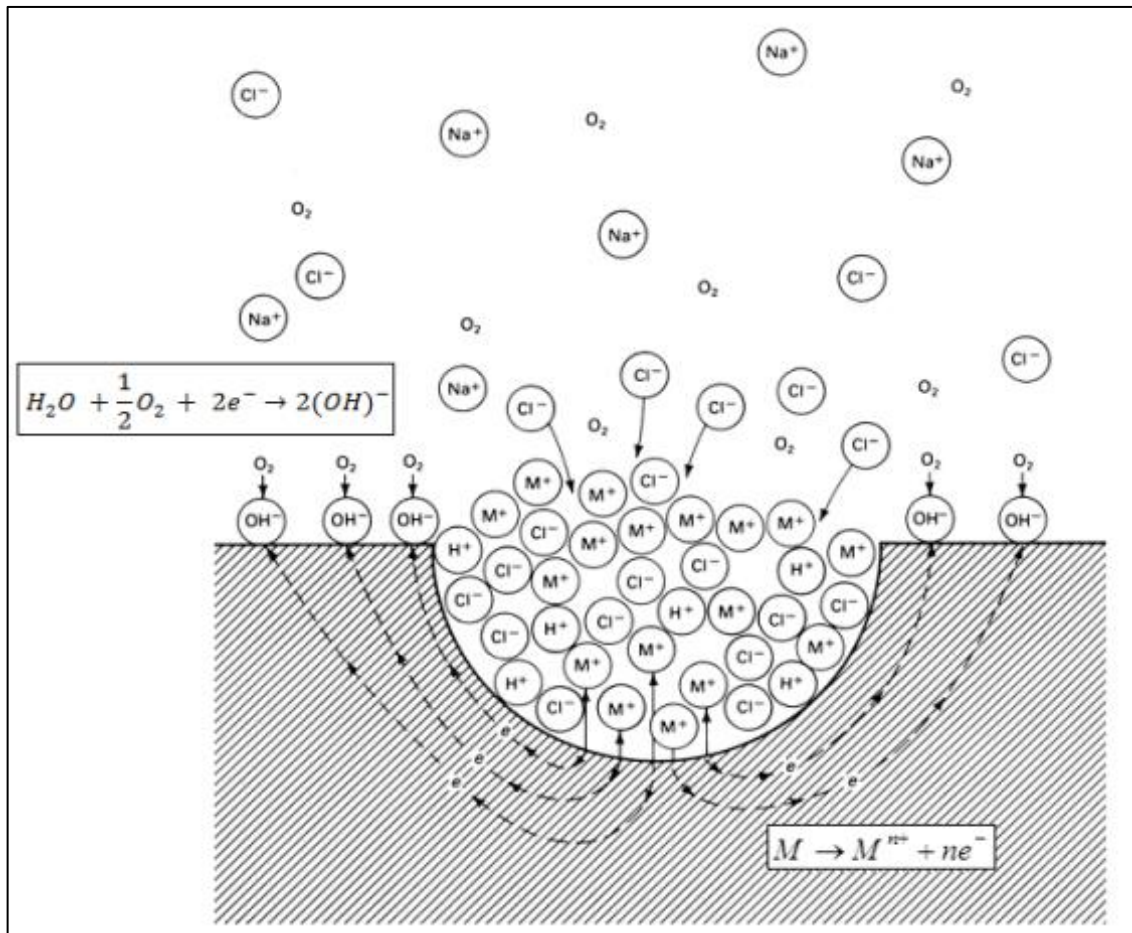
Fonte: Adaptado de Lippold, 2014

O pite é formado devido o rompimento da camada passiva, que provoca o surgimento de uma célula eletrolítica no local. Nesse momento, inicia-se um ciclo de formação e destruição da camada passiva, onde a camada passiva atua como um cátodo e a superfície do material como um ânodo, esta etapa é denominada pite metaestável. Uma esquematização do processo é apresentada na Figura 7 (BERTON, 2014).

Desta forma, no interior da cavidade do pite, existe uma grande concentração de íons ferro $2+$ e íons cloreto, que em meio aquoso leva a hidrólise dos cátions metálicos e conseqüentemente aumenta a concentração de hidrogênio no meio, provocando a redução do pH nesse ponto (ROBERGE, 1999).

Essas condições favorecem a continuidade do processo de dissolução do metal, ocasionando uma região extremamente ácida e aumentando a taxa com que a corrosão ocorre, essa parte do processo é denominada pite estável (ROBERGE, 1999). A taxa de corrosão aumenta até que a concentração de íons na região do pite sofra saturação, sendo limitada pela velocidade com que os íons são difundidos para o exterior da região do pite (BERTON, 2014).

Figura 7 - Mecanismo da corrosão por pite em um metal genérico (M) exposto a uma solução aerada de cloreto de sódio.



Fonte: Berton, 2014.

A resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis pode ser avaliada pelo índice de pite, PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*), sendo a resistência à corrosão do material maior, quanto maior o resultado do índice de pite. O PREN pode ser calculado através da equação 6, levando em consideração o teor de cromo, molibdênio, tungstênio e nitrogênio que se encontram em solução sólida na liga (LIPPOLD, 2014).

$$PREN = \%Cr + 3,3[(\%Mo) + 0,5(\%W)] + 16(\%N) \quad (6)$$

2.4.3 Pite Metaestável

Para os aços inoxidáveis, em solução de cloreto, a formação de pite estável é precedida de ruído eletrodinâmico. Os ruídos assumem a forma de flutuações do

potencial em circuito aberto, de correntes galvanostaticamente aplicadas, ou ainda sob flutuação de corrente se o metal é mantido sob controle de potencial. Cada ruído eletrodinâmico é o resultado da nucleação, crescimento e repassivação, de um pite de corrosão microscópico. Os pites que possuem esse comportamento são denominados metaestáveis (PISTORIUS, BURSTEIN, 1992).

Pites metaestáveis não causam grandes danos ao material em muitas das condições de serviço impostas a ele, devido ao seu diâmetro final ser da ordem de micrômetros. No entanto, não há diferenças entre o crescimento metaestável do pite e o crescimento inicial de pites estáveis e destrutivos (PISTORIUS, BURSTEIN, 1992).

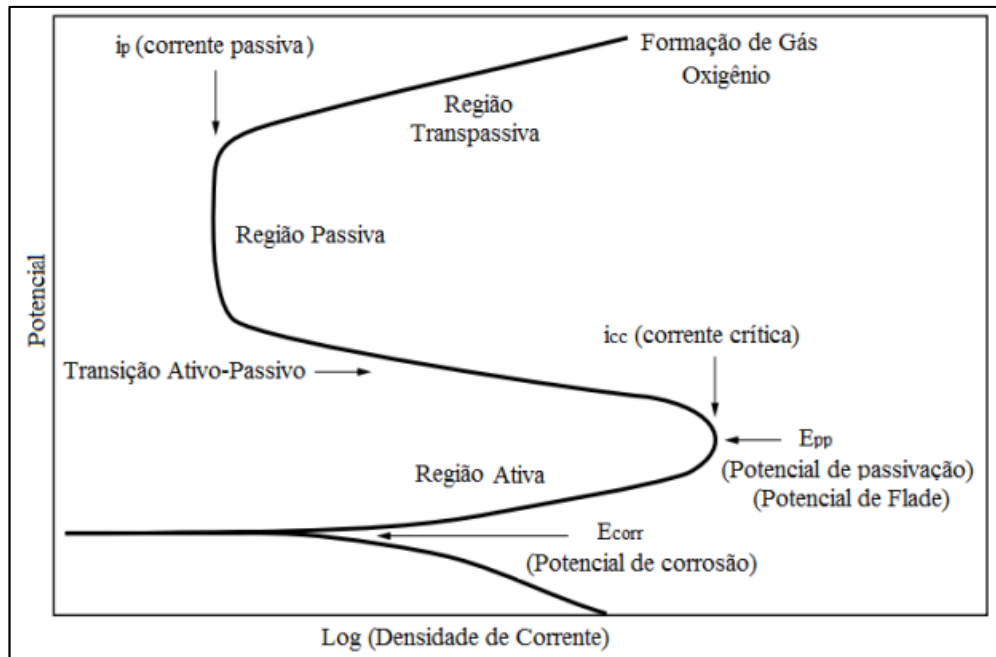
2.4.4 Técnicas Eletroquímicas

Os métodos eletroquímicos são os mais utilizados para a determinação das propriedades de corrosão. A principal técnica é a polarização potenciodinâmica. Neste ensaio utiliza-se um potenciostato, pelo qual é possível a aplicação de um potencial de eletrodo controlado e variando no sentido anódico ou catódico, obtendo como resposta medidas de densidade de corrente elétrica que também varia de forma contínua (WOLYNEC, 2003).

Uma diferença de potencial (DDP) ocorre entre um metal e um eletrólito quando estes entram em contato. Com o decorrer do tempo, o potencial do ânodo se aproxima do potencial do cátodo, e o potencial do cátodo se aproxima do potencial do ânodo. Esse fenômeno é denominado polarização (GENTIL, 2003).

A Figura 8 apresenta uma curva de polarização típica para um metal com um filme protetor instável, assim como as informações obtidas por esta técnica. A região ativa indica o potencial em que ocorre a corrosão do material. Com o aumento do potencial, atinge-se a região passiva, nela ocorre a formação de um filme de óxidos na superfície do material, tornando-o inerte e prevenindo que o processo de corrosão continue (GENTIL, 2003).

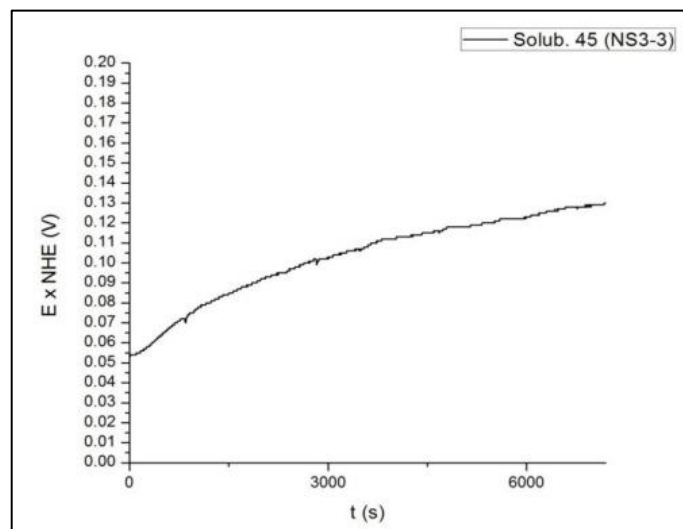
Figura 8 - Curva esperada para um ensaio potenciodinâmico e as principais informações obtidas em cada região.



Fonte: Adaptado de Lippold, 2014.

O ensaio para a determinação do potencial de corrosão do material consiste na aplicação de um potencial crescente ao longo do tempo na amostra, em que se verifica a flutuação deste potencial elétrico. Ao atingir um tempo de estabilização, em que a curva apresente um aspecto constante, será determinado o potencial de corrosão (WOLYNEC, 2003), um exemplo é mostrado na Figura 9. Este ensaio também é utilizado como ponto de partida no ensaio cíclico.

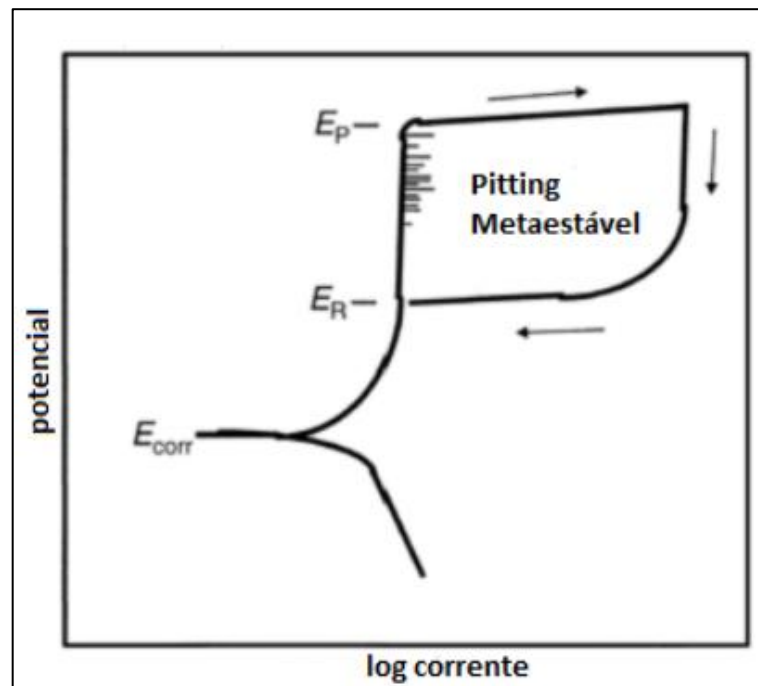
Figura 9 - Curva esquemática do potencial de corrosão.



Fonte: Berton, 2014.

No teste de polarização cíclica é aplicado um potencial variando entre o potencial de corrosão, e um potencial mais positivo no material, em uma solução de brometo ou cloreto. Com este ensaio, é obtida uma curva semelhante à Figura 10, onde é observado o potencial necessário para que a corrosão por pite se inicie (E_P) e o valor do potencial abaixo do qual o pite não se propaga, mesmo que ocorra o rompimento da camada passiva, (E_R). Para qualquer potencial entre esses dois valores, a passivação não ocorre e o material fica susceptível a corrosão por pite. Além disso, quanto maior a área formada entre E_P e E_R , menor é a resistência do material a corrosão por pite (BERTON, 2014).

Figura 10 - Representação de uma curva de polarização cíclica.



Fonte: Berton, 2014.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho, foi utilizado o aço inoxidável austenítico AISI 304, adquirido na empresa Sulferração, sua composição química foi apresentada na Tabela 1.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação dos Corpos de Prova

A partir de uma barra, foram usinados 9 corpos de prova com 6,00 mm de diâmetro e 20,0 mm de altura do aço inoxidável a ser estudado, conforme a Figura 11 abaixo.

Figura 11 – Corpos de prova após a usinagem.



Fonte: autoria própria.

3.2.2 Tratamento Térmico de Solubilização

Após o processo de usinagem, todos os corpos de prova foram submetidos ao tratamento térmico de solubilização, em um forno Jung LF0612 a uma temperatura de 1050°C por 30 minutos, com uma rampa de aquecimento de 10°C por minuto. Após o tempo de tratamento, as amostras foram retiradas do forno e imediatamente resfriadas em água a temperatura ambiente (JAMIL, 2016; MORAIS, 2010). A Figura 12 mostra a acomodação dos corpos de prova no forno. Esse tratamento foi realizado no laboratório de tratamento térmico B005 da UTFPR-LD

Figura 12 – Disposição dos corpos de prova no forno para o tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria.

Este tratamento teve como objetivo dissolver os carbonetos e fases precipitadas no material durante os processos de conformação mecânica e usinagem, dessa forma, obtendo apenas fase austenita à temperatura ambiente.

Com o tratamento, os corpos de prova sofreram uma descarbonetação superficial, conforme a Figura 13. Essa camada foi removida com o auxílio de uma lixa 1200.

Figura 13 – Descarbonetação superficial verificada após o tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria.

3.2.3 Ensaio Mecânico de Compressão

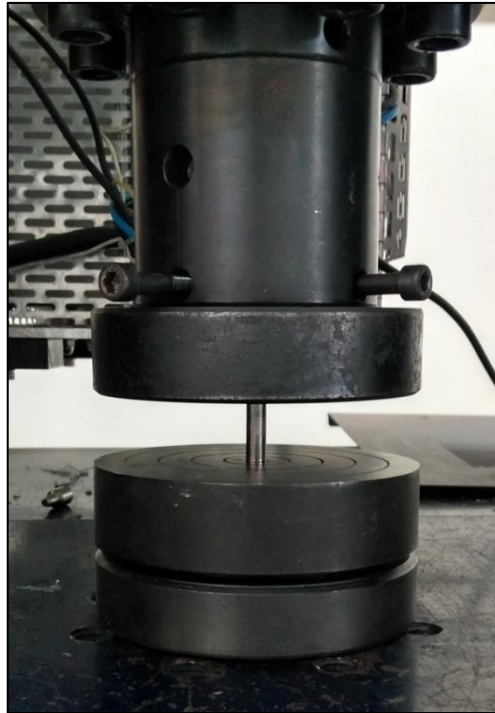
O ensaio de compressão consiste na aplicação de uma tensão uniaxial compressiva no material posicionado em uma máquina de ensaios (GUIMARÃES, 2016).

Neste trabalho o ensaio teve como objetivo induzir a formação de fase martensita no material.

Dois dos corpos de prova não receberam este ensaio, a fim de serem utilizados como referência, dois outros corpos de prova foram ensaiados até que sua altura sofresse uma redução de 20%, outros dois de 35% e de 50%, respectivamente.

O corpo de prova foi posicionado entre duas superfícies planas na máquina universal de ensaios Shijin WDW-100E localizada no laboratório de ensaios - B006 da UTFPR-LD. O ensaio foi realizado a uma velocidade de 0,2 mm/min, seguindo de forma adaptada a norma ASTM E9-89a para ensaios de compressão em materiais metálicos. A Figura 14 demonstra o posicionamento do corpo de prova na máquina de ensaio.

Figura 14 – Posicionamento do corpo de prova durante o ensaio de compressão.



Fonte: autoria própria.

3.2.4 Metalografia

A preparação da amostra foi realizada através de lixamento, utilizando lixas d'água na sequência: 180, 400, 600 e 1200. Após essa etapa, foi realizado o polimento em uma lixadeira e politriz Fortel modelo PLF com o auxílio de alumina em suspensão n°3 (0,3 μm), esse procedimento foi realizado no laboratório de preparação de amostras - B003 da UTFPR-LD.

Para a revelação da microestrutura do material, foi realizado um ataque eletroquímico com ácido oxálico, em uma concentração de 10% em água, durante 30 segundos de imersão, em temperatura ambiente, com uma tensão de 4,5 V, conforme a metodologia utilizada por Moraes (2010).

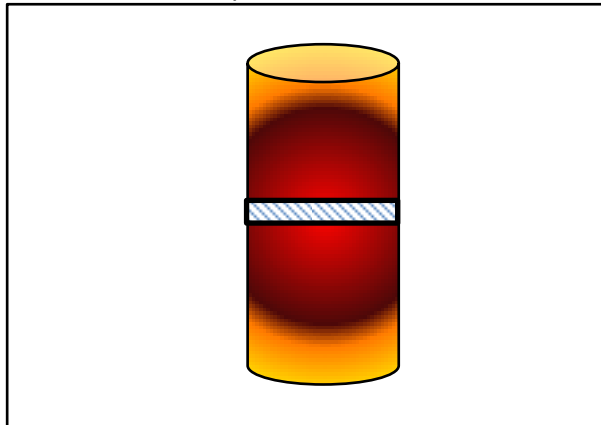
A observação da microestrutura foi realizada por meio de um microscópio óptico ZEISS – Axio Scope A1 com câmera acoplada ZEISS – AxioCam ERc5s e do software AxioVs40, com aumento de 100 e 500 vezes, antes e após a realização do ataque. Esse procedimento foi realizado no laboratório de microscopia - B004 da UTFPR-LD.

3.2.5 Difração de Raios X

As amostras foram analisadas por difração de raios X (DRX) no equipamento pertencente ao laboratório multiusuário da UTFPR-LD. Os parâmetros utilizados foram: 2θ variando entre 20 e 70°, velocidade 0,03 s⁻¹, slit de 0,2 mm com rotação da amostra.

Para a análise, foi retirado um disco de 2,0 mm de espessura do centro das amostras, o corte foi realizado pelo processo de eletroerosão, para que as amostras não sofressem aquecimento, o que poderia prejudicar a análise da martensita induzida obtida anteriormente. A Figura 15 apresenta um esquema da região onde foi retirado o disco para análise.

Figura 15 - Esquema representando a região onde foi retirado o disco para análise.



Fonte: Autoria própria.

O objetivo deste ensaio foi à caracterização das fases austenita e martensita obtidas através do ensaio de compressão no material.

3.2.6 Ensaio de Resistência à Corrosão Localizada

O ensaio potenciodinâmico foi realizado no laboratório de Eletroanalítica da UTFPR-LD

Inicialmente, o ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado seguindo de forma adaptada a norma ASTM G61-86, que determina o padrão de testes para

medições de polarização cíclica, com o objetivo de se determinar a susceptibilidade à corrosão localizada no material.

A solução eletrolítica utilizada foi preparada de acordo com a norma citada, adicionando-se 18 gramas de cloreto de sódio em um balão volumétrico com 500 mL de água ultrapura (*Milli-Q, Millipore*).

O experimento foi inicialmente montado utilizando o porta amostra ilustrado na Figura 16, no qual a amostra é colocada em seu interior e apenas a superfície que deve ter contato com a solução é deixada visível, sendo o contato elétrico feito pela outra extremidade.

Figura 16 – Porta amostra utilizado.



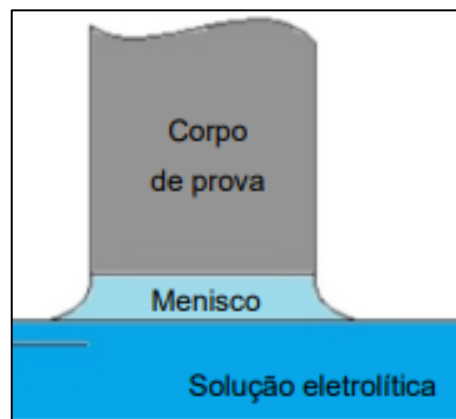
Fonte: autoria própria.

Um segundo sistema foi também utilizado, o método do menisco, conforme ilustrado na Figura 17. A amostra toca na superfície da solução corrosiva e então, é puxada para cima da superfície do líquido, ficando levemente acima do nível da solução e formando o menisco, conforme a Figura 18. Essa metodologia já foi utilizada anteriormente, como no caso de Frech (2010).

Nesse segundo sistema, o contato elétrico do equipamento com a amostra foi feito através de uma pinça de grafite e um fio de cobre envolto na amostra.

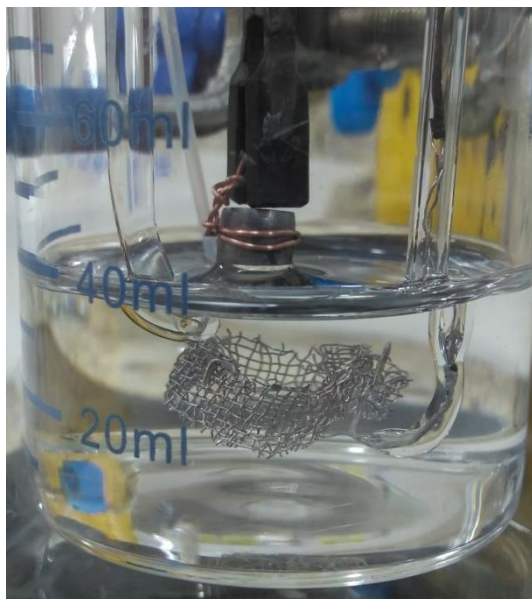
O contra-eletrodo utilizado consistiu de uma rede de platina, e como eletrodo de referência, foi utilizado o eletrodo de prata/cloreto de prata saturado (Ag/AgCl), com relação ao qual todos os potenciais são referidos. Estes eletrodos podem também ser vistos na figura 18.

Figura 17 – Esquema da montagem do experimento, utilizando a técnica do menisco.



Fonte: Adaptado de Frech, 2010

Figura 18 – Menisco obtido na montagem do experimento.

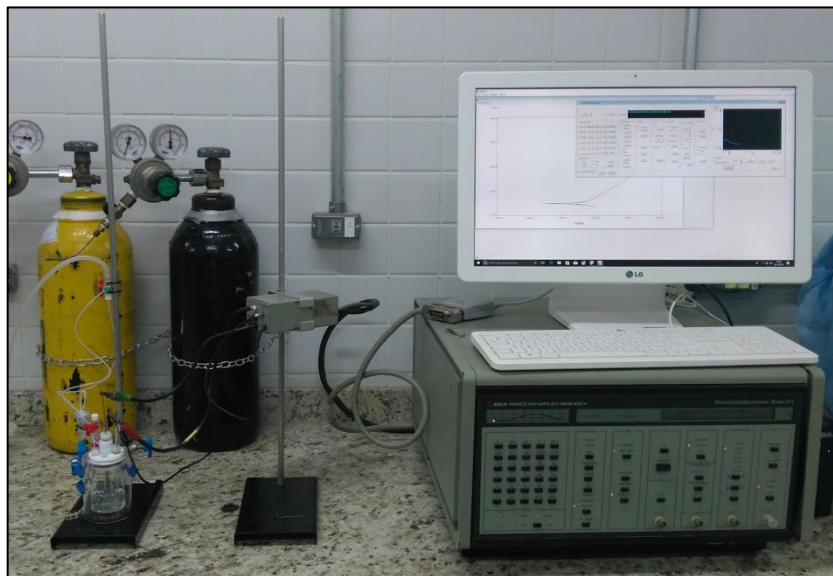


Fonte: Autoria própria.

Inicialmente a célula utilizada foi lavada com água ultrapura por 3 vezes, em seguida lavada com a solução utilizada. Após o procedimento de limpeza, foram

adicionados 40 mL da solução eletrolítica já citada. O sistema foi então desoxigenado por 15 minutos, através da passagem de nitrogênio (99.999%, Linde), por arraste, pelo mesmo. Posteriormente a desoxigenação, a amostra foi inserida no sistema e o menisco formado. O aparato utilizado consistiu em um potenciostato/galvanostato modelo 273 (Princeton Applied Research), interfaceado a um computador para aquisição dos dados, conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19 – Aparato utilizado para os ensaios potenciodinâmicos.



Fonte: Autoria própria.

Inicialmente foi medido o potencial de circuito aberto da amostra, ao longo do tempo, até que este se estabilizasse, onde é determinado o potencial de corrosão do material.

Após a medida do potencial de circuito aberto, foi realizado o ensaio de polarização, onde foi aplicado um potencial crescente, a partir de aproximadamente 100 mV abaixo do potencial de circuito aberto, e obtido a resposta em corrente. A varredura foi realizada com a taxa de 1 mV/s.

O experimento foi repetido cinco vezes para cada corpo de prova e, entre cada ensaio, a superfície era novamente preparada. Para o preparo da superfície dos corpos de prova foram utilizadas as lixas: 180, 400, 600 e 1200; com posterior polimento em lixadeira e politriz Fortel com o auxílio de alumina em suspensão n°3 (0,3 μm).

3.2.7 Ensaios de Voltametria Cíclica

O ensaio se baseou na aplicação de um potencial muito reduzido, (-1100 mV), mantendo o material nessa condição por 3 minutos, e então, elevando o potencial novamente.

O ensaio foi realizado utilizando os mesmo equipamentos e solução anteriormente citados.

Após esse ensaio, foi novamente realizado o ensaio de polarização da amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIO MECÂNICO DE COMPRESSÃO

Após o ensaio de compressão, os corpos de prova sofreram um aumento em seu diâmetro, de acordo com a redução de altura sofrida. O diâmetro de cada corpo de prova após o ensaio é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Diâmetro dos corpos de prova após o ensaio de compressão.

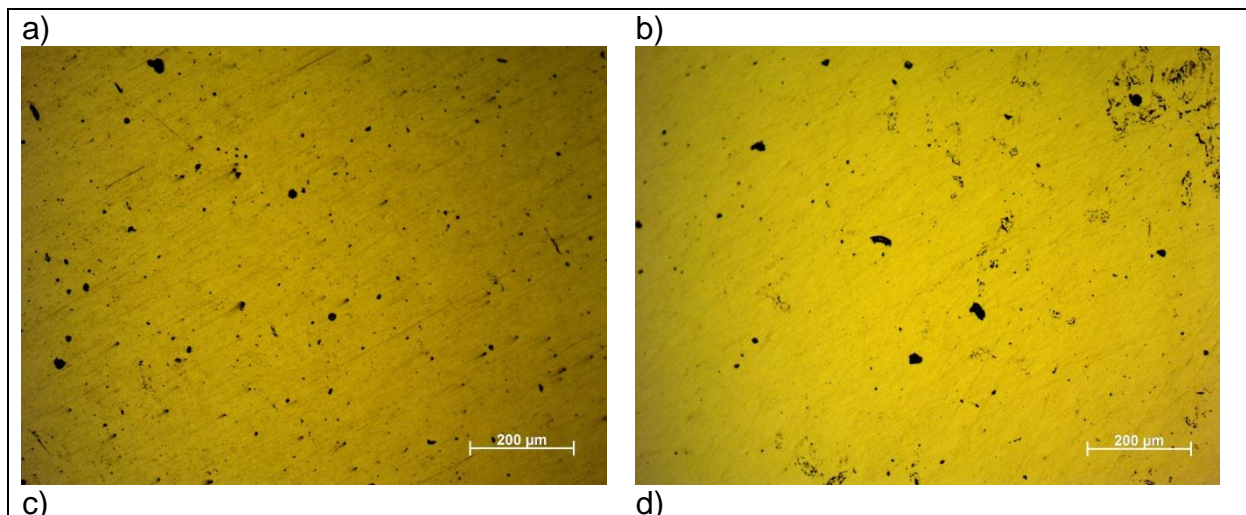
Redução de altura (%)	Diâmetro final (mm)
0	6,0
20	7,0
35	8,0
50	9,0

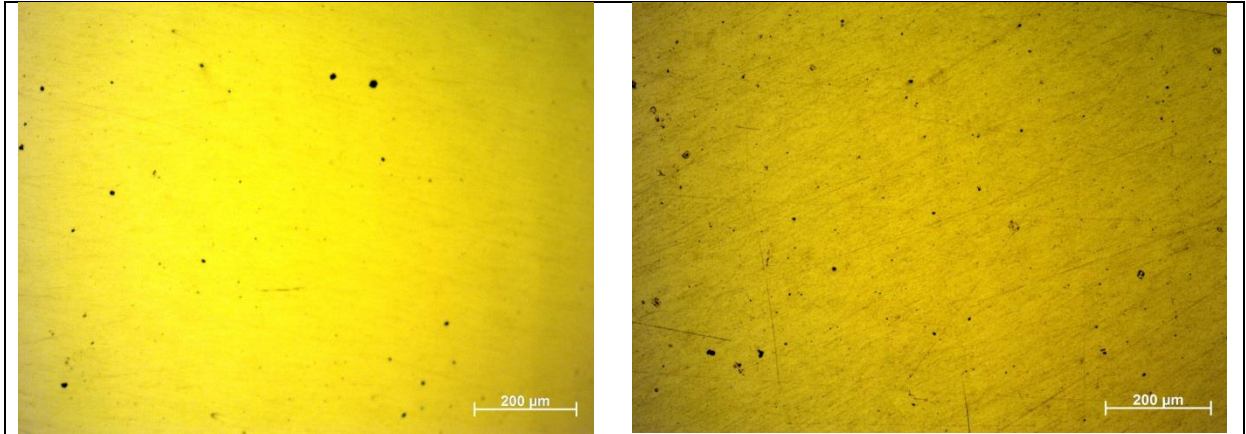
Fonte: Autoria própria.

4.2 METALOGRAFIA

A superfície das amostras antes do ataque são apresentadas na Figura 20, sendo o aumento de 100 vezes.

Figura 20 – Superfícies antes do ataque, com aumento de 100x, em a) amostra sem deformação, b) redução de 20%, c) 35% e d) 50%

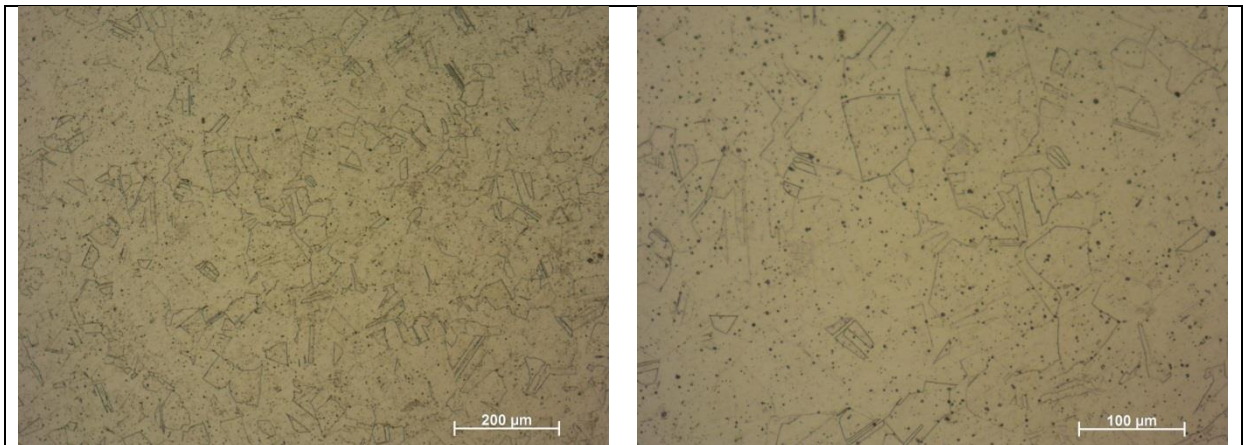




Fonte: Autoria própria.

Após o ataque foram obtidas as micrografias das Figuras 21 a 24, com aumento de 100 e 200 vezes.

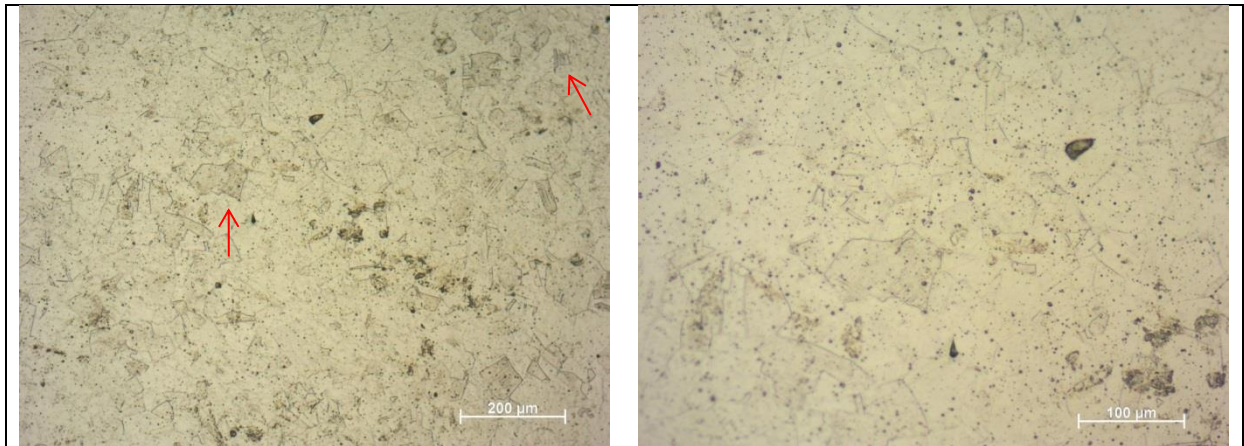
Figura 21 – Amostras sem deformação, à esquerda com aumento de 100x e a direita com aumento de 500x.



Fonte: Autoria própria.

Nas micrografias da amostra que não sofreu deformação plástica, são verificados grãos bem definidos, sem sinais de deformação dos processos de usinagem anteriores.

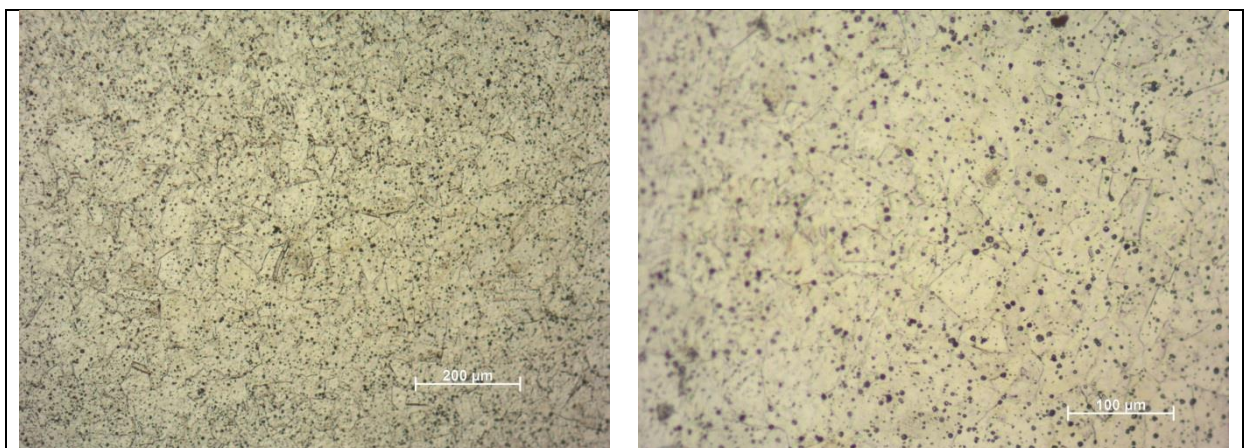
Figura 22 - Amostras com 20% de redução, à esquerda com aumento de 100x e a direita com aumento de 500x. Evidenciando a formação de maclas de deformação.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 22 é possível observar a formação de maclas na estrutura do material. Maclas podem ocorrer devido à inibição da deformação plástica, e possuem dois efeitos nesta: subdividir o grão e aumentar o número de barreiras à movimentação de discordâncias, aumentando o encruamento; e contribuir para o aumento da deformação plástica, alinhando novos sistemas de escorregamento com a direção da deformação (GILAPA, 2011).

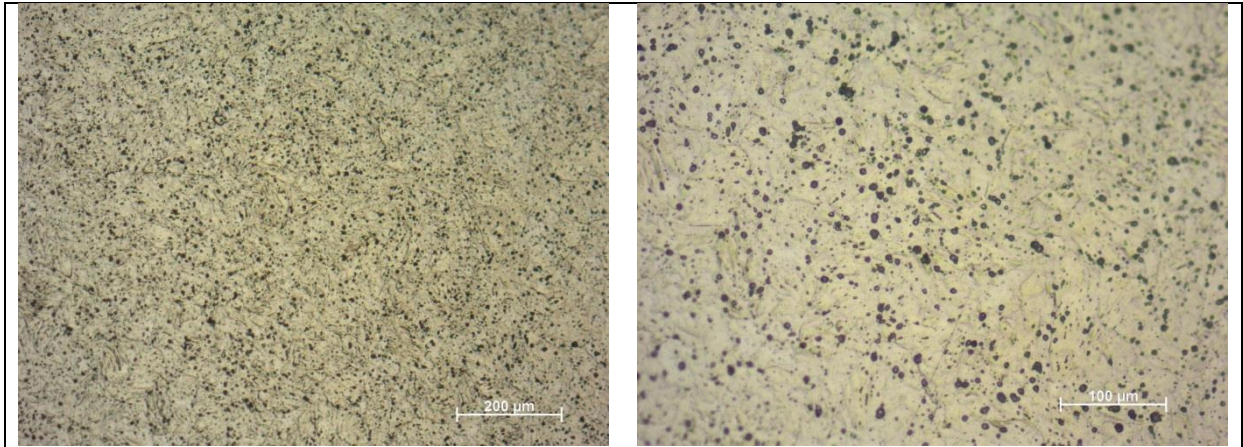
Figura 23 - Amostras com 35% de redução, à esquerda com aumento de 100x e a direita com aumento de 500x. Evidenciando grãos mais deformados com o aumento da deformação.



Fonte: Autoria própria.

É possível observar na Figura 23 que, quanto maior o grau de redução das amostras, mais deformados se encontram os grãos em sua microestrutura, na tentativa de acomodar as tensões impostas durante o ensaio de compressão.

Figura 24 - Amostras com 50% de redução, à esquerda com aumento de 100x e a direita com aumento de 500x. Evidenciando o pouco ataque metalográfico e o aumentos dos pites de corrosão.



Fonte: Autoria própria.

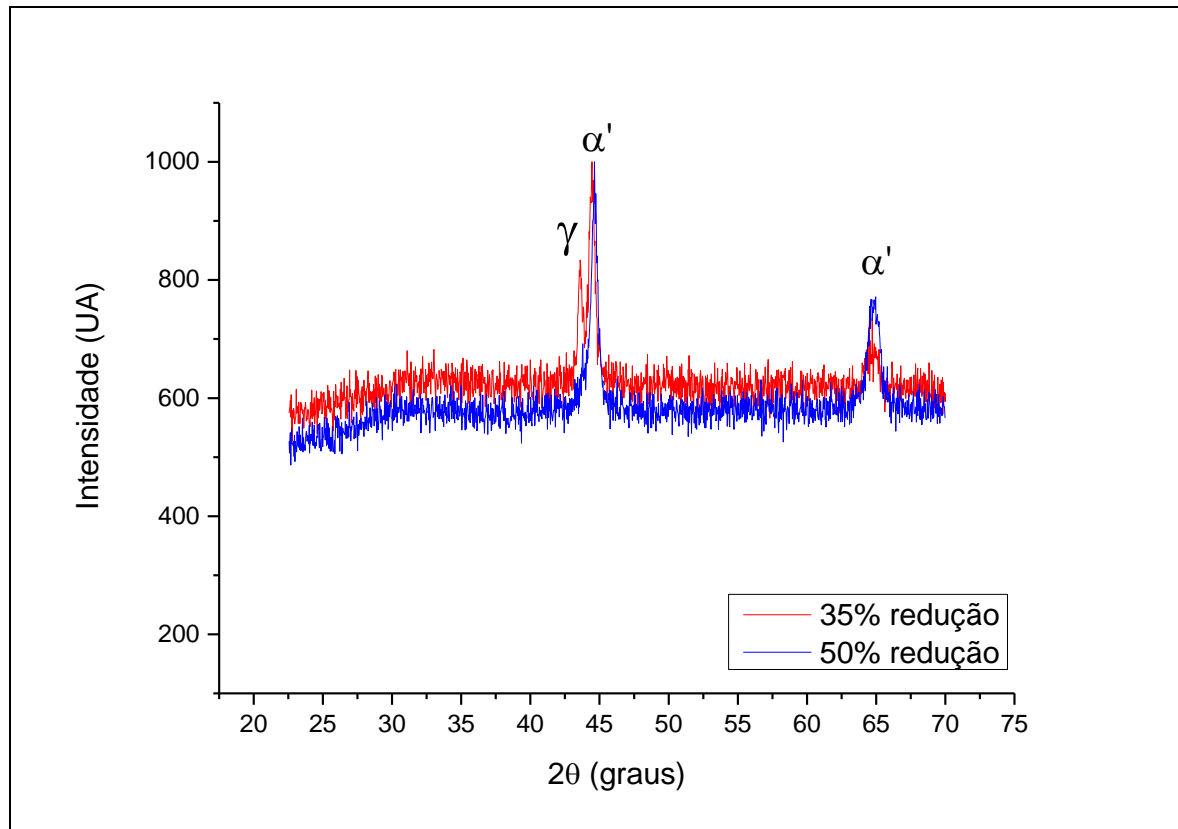
Na Figura 24 é possível verificar que nesse corpo de prova ocorreu um pouco ataque metalográfico. É possível verificar também uma maior distorção nos grãos, além de uma maior incidência de pites de corrosão no material.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Devido à necessidade de se utilizar corpos de prova com pequenos diâmetros, conforme apresentado na Tabela 3, para que fosse possível a realização do ensaio de compressão no material na máquina disponível, a área da seção transversal dos corpos de prova se tornou muito reduzida, inviabilizando a análise nas amostras que não sofreram deformação e nas que sofreram 20% de redução.

Os difratogramas das amostras com maiores diâmetros, 35 e 50% de redução, foram feitos com o auxílio do software QualX e são apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Difratoograma DRX das amostras com redução de 35% e 50%. Onde são evidenciados os picos de austenita (γ) e martensita α' .



Fonte: Autoria própria.

Com o difratograma e a literatura (JAMIL, 2016; TAVERES *et al*, 2013) verifica-se que ocorreu a formação de fase martensita nas amostras 35 e 50% reduzidas. É verificado, mesmo entre as duas amostras, uma maior formação de fase martensita com o aumento da deformação do material, pela ausência do pico da austenita na amostra com 50% de redução.

Não há evidência, neste estado de deformação, de martensita ϵ , apenas martensita α' . Isso pode ser explicado pelo alto grau de deformação, uma vez que a martensita ϵ é uma fase de transição, formada nos estágios iniciais da deformação. No entanto, fosse possível a identificação da fase martensita ϵ em análise de outras partes da amostra, uma vez que foi analisado o centro do corpo de prova, região que concentra um maior grau de deformação plástica.

Em função da grande presença de fase martensítica justifica também o pouco ataque metalográfico na amostra 50% reduzida, uma vez que o reagente utilizado ataca os contornos de grãos austeníticos (JAMIL, 2016).

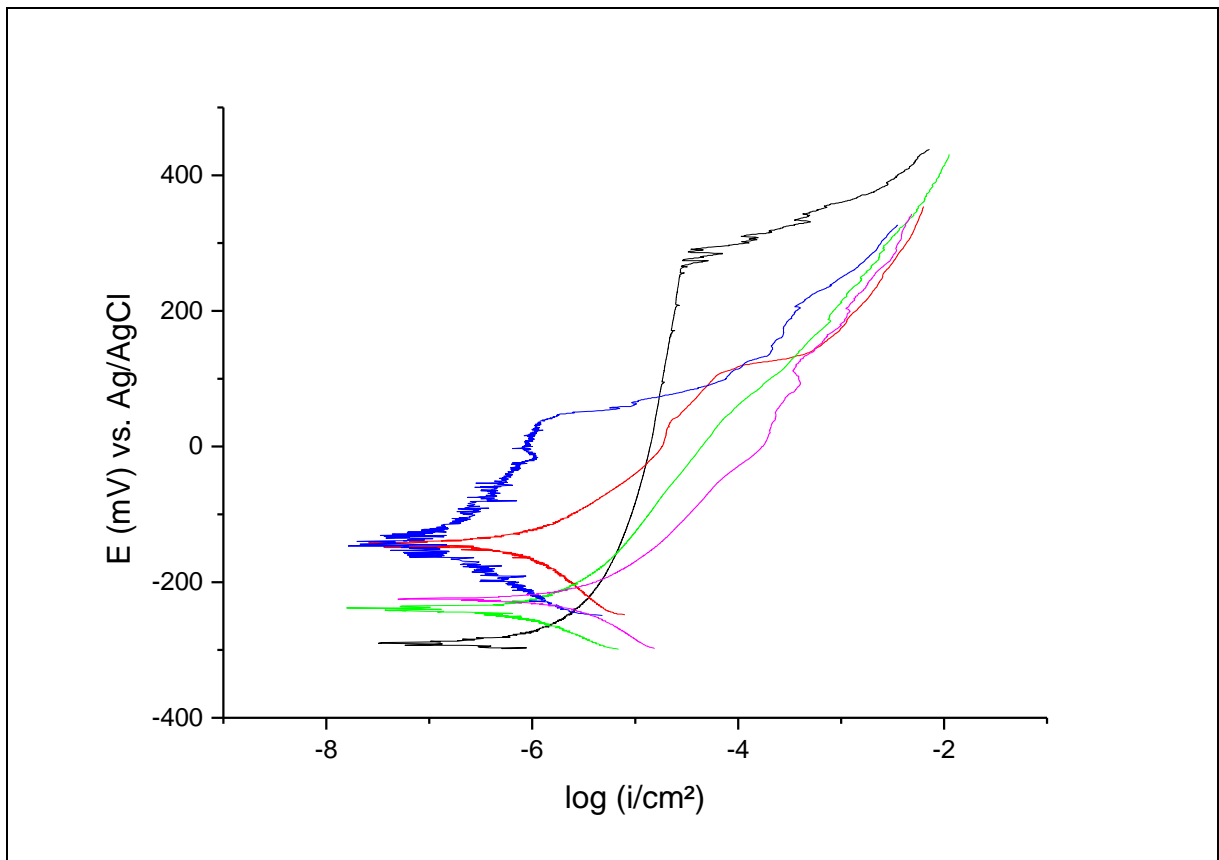
4.4 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO LOCALIZADA

Durante a realização dos testes de polarização, foi verificada uma instabilidade muito elevada na resposta do material às condições impostas, devido às dimensões reduzidas dos corpos de prova, apenas 5,0 mm de diâmetro se encontrava exposto, o que ocasionou quedas ôhmicas, impossibilitando a passagem de correntes mais elevadas e prejudicando o ensaio.

Para solucionar esse problema, foi utilizado o método do menisco, que reduziu consideravelmente os ruídos e a instabilidade da análise.

A Figura 26 apresenta as cinco curvas de polarização obtidas para a amostra que recebeu o maior grau de deformação. Pode ser observado na figura uma grande diferença nos valores, já do potencial de circuito aberto. Embora o valor do potencial de corrosão seja influenciado pela quantidade de oxigênio residual na solução, de acordo com a teoria dos potenciais mistos (Diagrama de Evans, Ticianelli e Gonzales, 1998), as curvas deveriam coincidir para potenciais acima do potencial de circuito aberto, o que não é observado na Figura 27. O comportamento anódico destas amostras é bastante sensível às características morfológicas iniciais da amostra. Pequenas diferenças na morfologia da superfície metálica, em cada experimento, leva a diferenças consideráveis nas correntes observadas em potenciais logo acima do potencial de circuito aberto. Isso indica que as características dos filmes superficiais formados naturalmente durante a estabilização em potencial de circuito aberto diferem grandemente em cada experimento, características as quais determinam o efeito passivante dos filmes.

Figura 26 – Curvas de polarização obtidas para a amostra com redução de 50%.



Fonte: Autoria própria.

É possível verificar uma alta instabilidade nos resultados, no potencial de circuito aberto já mencionado e no potencial de quebra do filme passivo e, principalmente, a não passivação da superfície do material, gerando comportamentos diferentes em cada repetição.

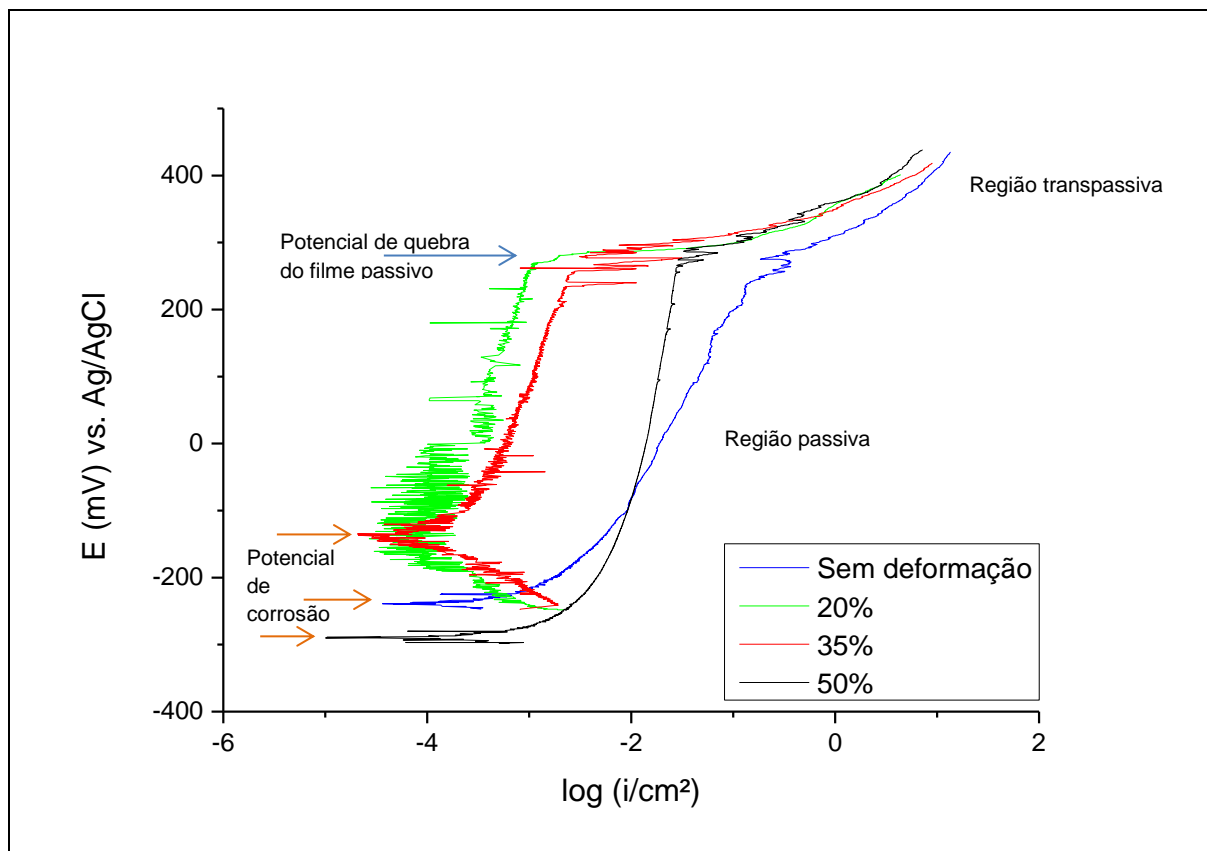
Conforme verificado em outros estudos (AGHUNY, *et al*, 2015; PISTORIUS, BURSTEIN, 1992) o aço AISI 304 apresenta um comportamento metaestável durante a formação dos pites, possibilitando a formação e repassivação da superfície do metal, ao contrário do comportamento normalmente encontrado de formação e crescimento do pite. Essa característica gera instabilidade na leitura da corrente durante o ensaio, onde cada instabilidade corresponde à formação e repassivação de um pite.

Uma possível explicação para as curva de um mesmo corpo de prova não seguirem um padrão como esperado, é que o ensaio foi repetido com a presença de pites oclusos de ensaios anteriores. Como o aço inoxidável AISI 304 tem por característica própria a formação de pites instáveis, ou seja, o pite é formado e uma

camada de passivação é formada em sua superfície, o que leva a ocultação do mesmo.

Por esse motivo, a fim de comparação entre os corpos de prova, será utilizada a curva mais representativa do conjunto de dados obtidos, em termos médios, para cada corpo de prova. A Figura 27 apresenta a curva de polarização para cada condição estudada neste trabalho.

Figura 27 – Curvas de polarização para todas as condições estudadas.



Fonte: Autoria própria.

Mesmo com todo o ruído ocasionado pela instabilidade da formação dos pites no aço AISI 304, é possível verificar que o potencial de quebra do filme passivo se manteve em torno dos 300 mV, assim como encontrado na literatura (MORAIS, 2010), para todas as condições de deformação da liga.

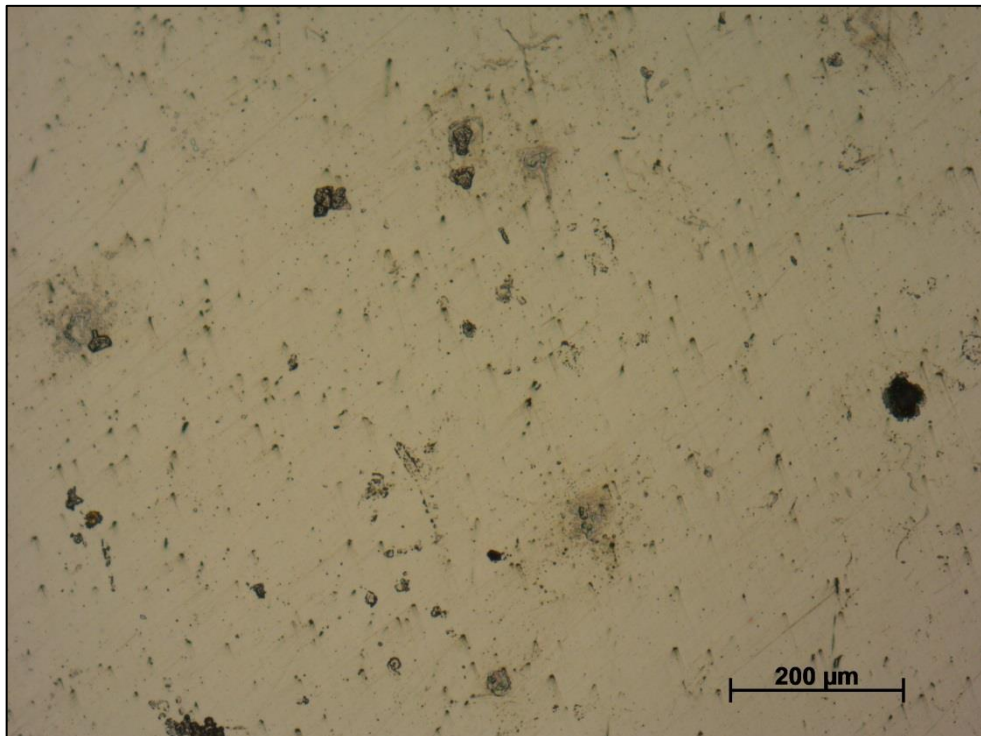
Quanto ao potencial de circuito aberto ou de corrosão do material, a amostra que sofreu o maior grau de deformação, apresentou um valor em torno -300 mV, a amostra sem deformação em torno de -250 mV e para as outras condições foi observado um valor em torno de -80 mV. No entanto, houve uma grande flutuação

desses resultados em cada repetição do experimento, assim como ilustrado na Figura 26.

Verifica-se também que, em estágios menores de deformação, a corrente necessária para o início da quebra do filme passivo é menor. Isso pode ocorrer devido à formação da fase martensita ϵ , que não pode ser verificada no DRX devido à dimensão reduzida do corpo de prova. A amostra com maior grau de deformação apresentou uma corrente de quebra do filme próximo à amostra não deformada, mas a amostra sem deformação apresentou a necessidade de uma corrente superior para que fosse possível a quebra do filme.

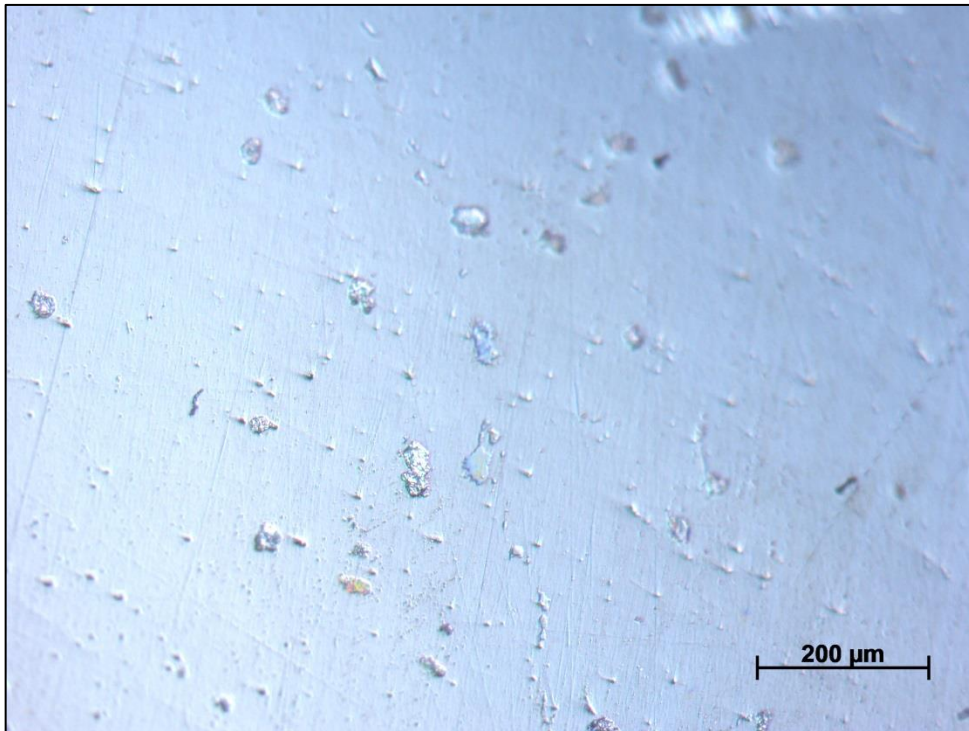
Após o ensaio, as amostras foram levadas ao microscópio óptico, para a verificação da formação de pites, as Figuras 28 a 31 ilustram a superfície do material após o ensaio com aumento de 100 vezes. A Figura 32 ilustra um ponto de corrosão maior, podendo ter sido ocasionada pela união de vários pites, localizado na superfície do material sem deformação, com aumento de 50 vezes.

Figura 28 – Pites observados após o ensaio na superfície da amostra não deformada. Aumento de 100x.



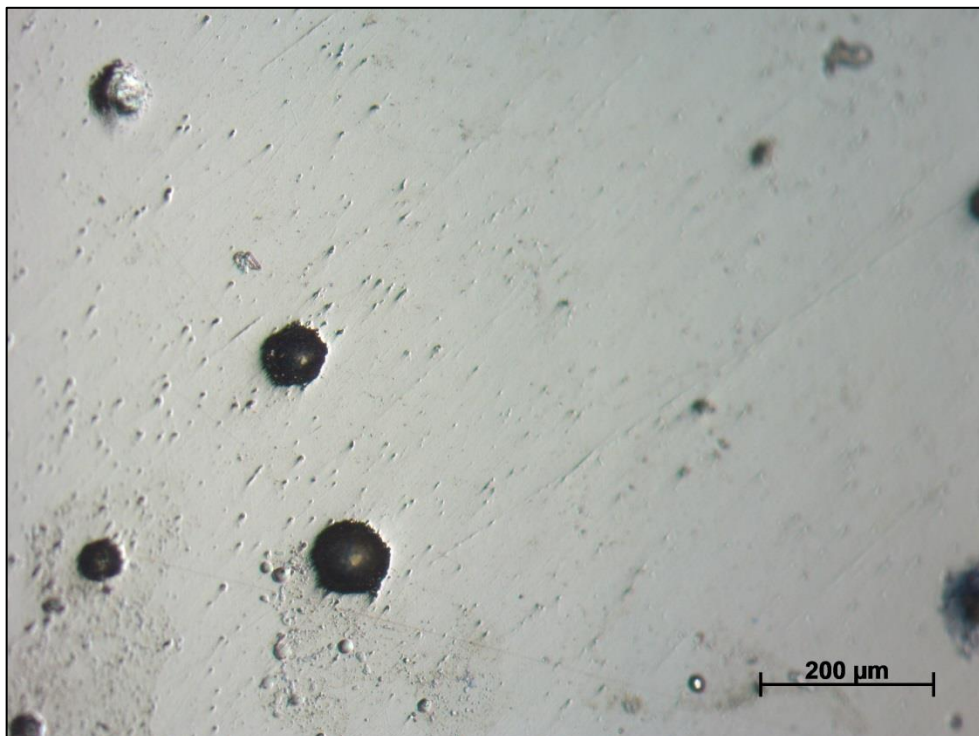
Fonte: Autoria própria.

Figura 29 - Pites observados após o ensaio na superfície da amostra com 20% de redução. Aumento de 100x.



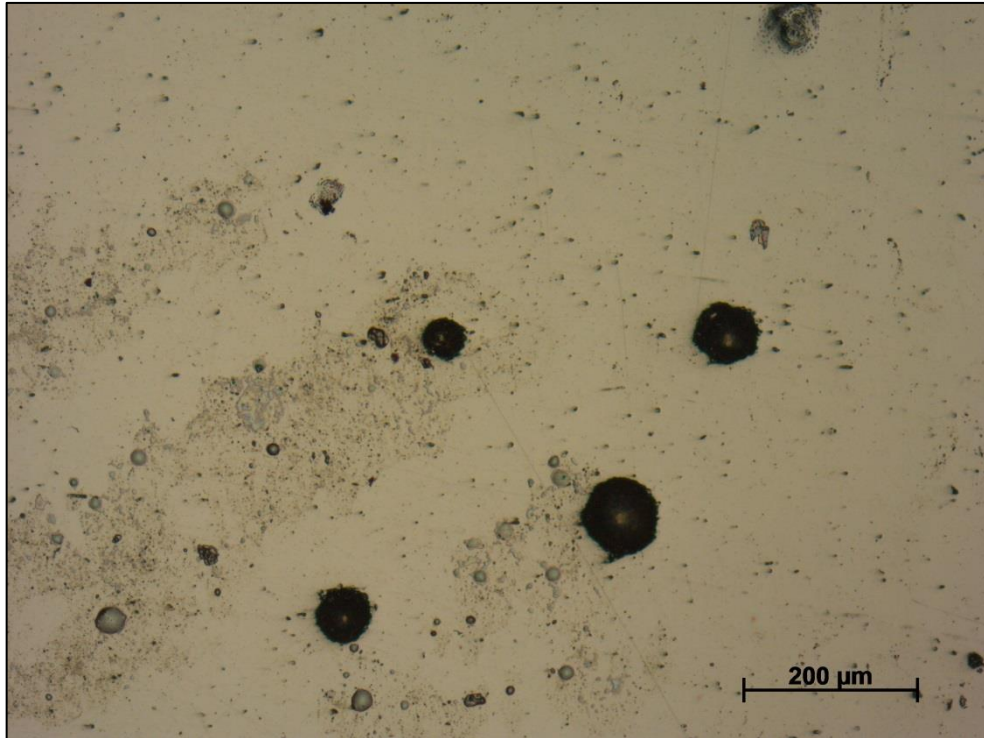
Fonte: Autoria própria.

Figura 30 - Pites observados após o ensaio na superfície da amostra com 35% de redução. Aumento de 100x.



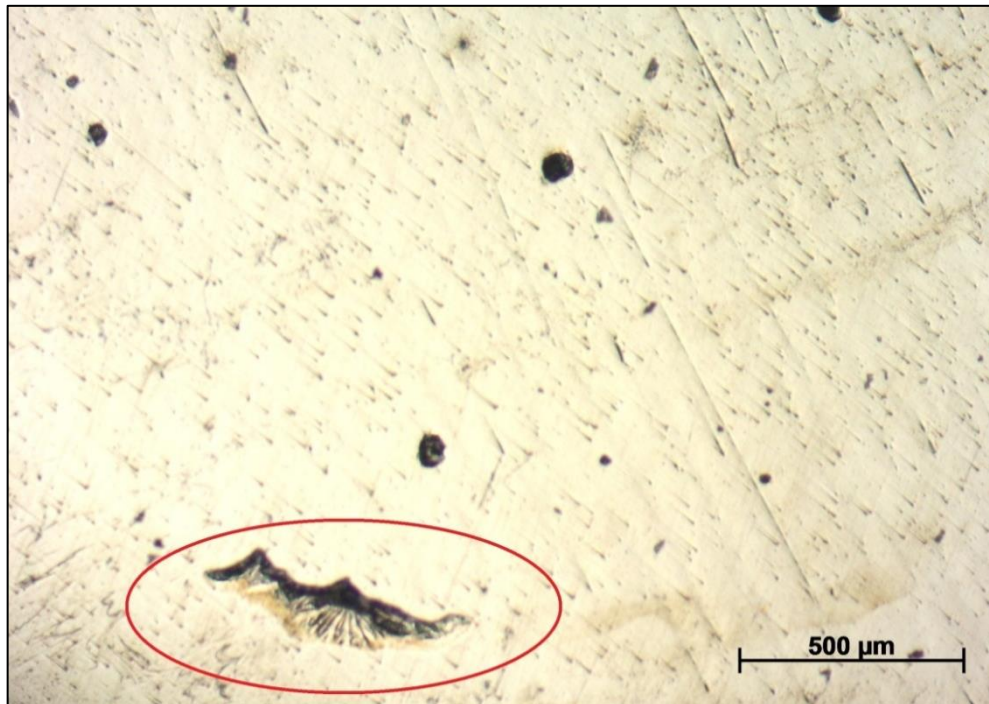
Fonte: Autoria própria.

Figura 31 - Pites observados após o ensaio na superfície da amostra com 50% de redução. Aumento de 100x.



Fonte: Autoria própria.

Figura 32 – Detalhe para o ponto de corrosão na amostra não deformada, provocada pela união de vários pites. Aumento de 50x.

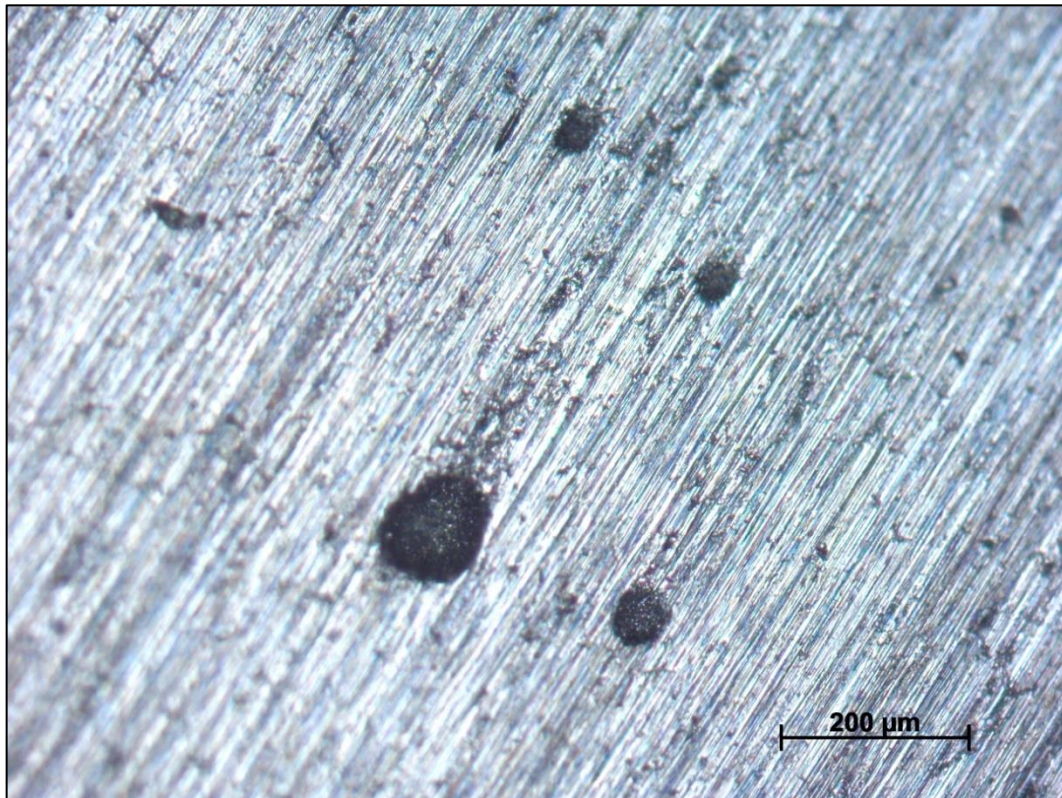


Fonte: Autoria própria.

As micrografias após os ensaios apresentam também que, com um maior grau de deformação, há uma queda na instabilidade da formação de pites, apresentando uma maior quantidade de pites aparentes e com maior diâmetro, se comparado às amostras menos deformadas.

Durante o processo de lixamento entre as análises, foram encontrados pites que não eram visíveis antes (Figura 29), como os apresentados abaixo (Figura 33). Essa ocorrência também é relatada na literatura por Pistorius e Burstein (1992).

Figura 33 – Cavidades de pites revelados pelo processo de lixamento na amostra com 20% de redução. Aumento de 100x.



Fonte: Autoria própria.

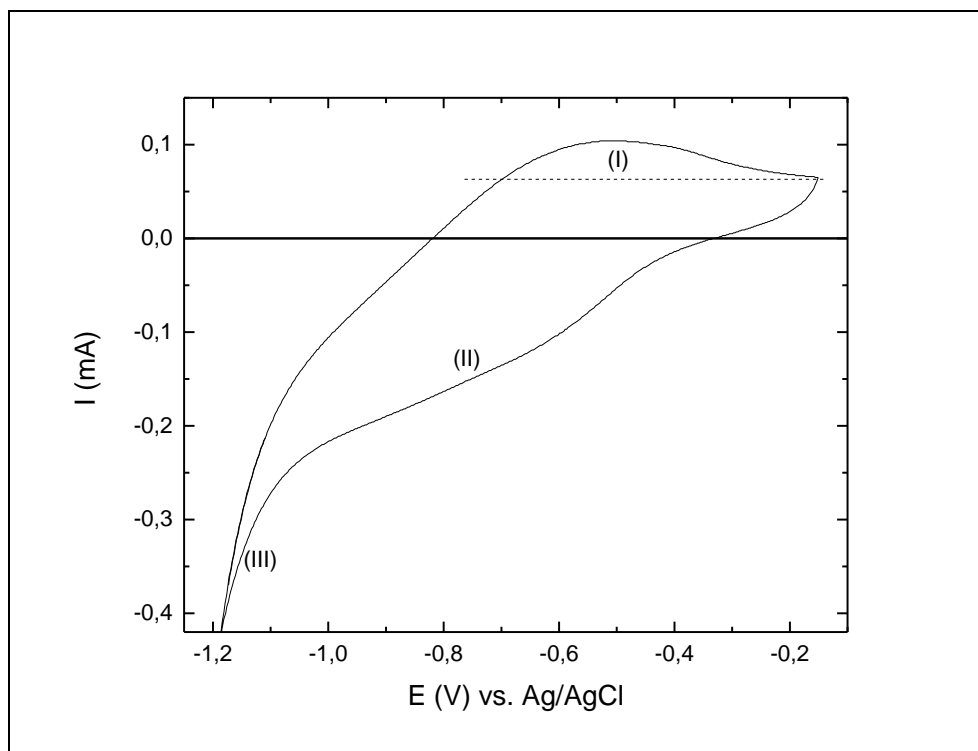
A ocorrência de pites ocultos no material, aliados a instabilidade de formação de pites pelo próprio material e a alta agressividade do meio cloreto, podem ter sido as responsáveis pela grande flutuação e irreprodutibilidade apresentados pelo material durante os ensaios.

4.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Como uma ultima tentativa de reduzir a instabilidade do material nas curvas de polarização, foi realizada uma voltametria cíclica antes da curva de polarização. Esse ensaio teve como objetivo reduzir e destruir toda a camada passiva existente formada naturalmente, com uma varredura rápida (50 mV/s) até potenciais bastante negativos. Na varredura reversa, no sentido de potenciais mais positivos, o aumento do potencial forma formar uma nova camada passiva no material. A Figura 34 apresenta o resultado da voltametria cíclica realizada. Na região marcada como (I) na figura há um pico largo que corresponde à formação do novo filme passivo na varredura no sentido positivo. A corrente negativa na região (II) corresponde ao processo de redução de oxigênio residual e do filme formado, a passo que na região (III) já se inicia a redução da água para formação de hidrogênio. A redução da superfície metálica (filme passivo) ocorre ao longo de toda varredura no sentido negativo, concomitantemente aos outros processos catódicos mencionados, e não há um pico definido que possa ser atribuído exclusivamente a esse processo.

A Figura 34 apresenta o resultado da voltametria cíclica realizada.

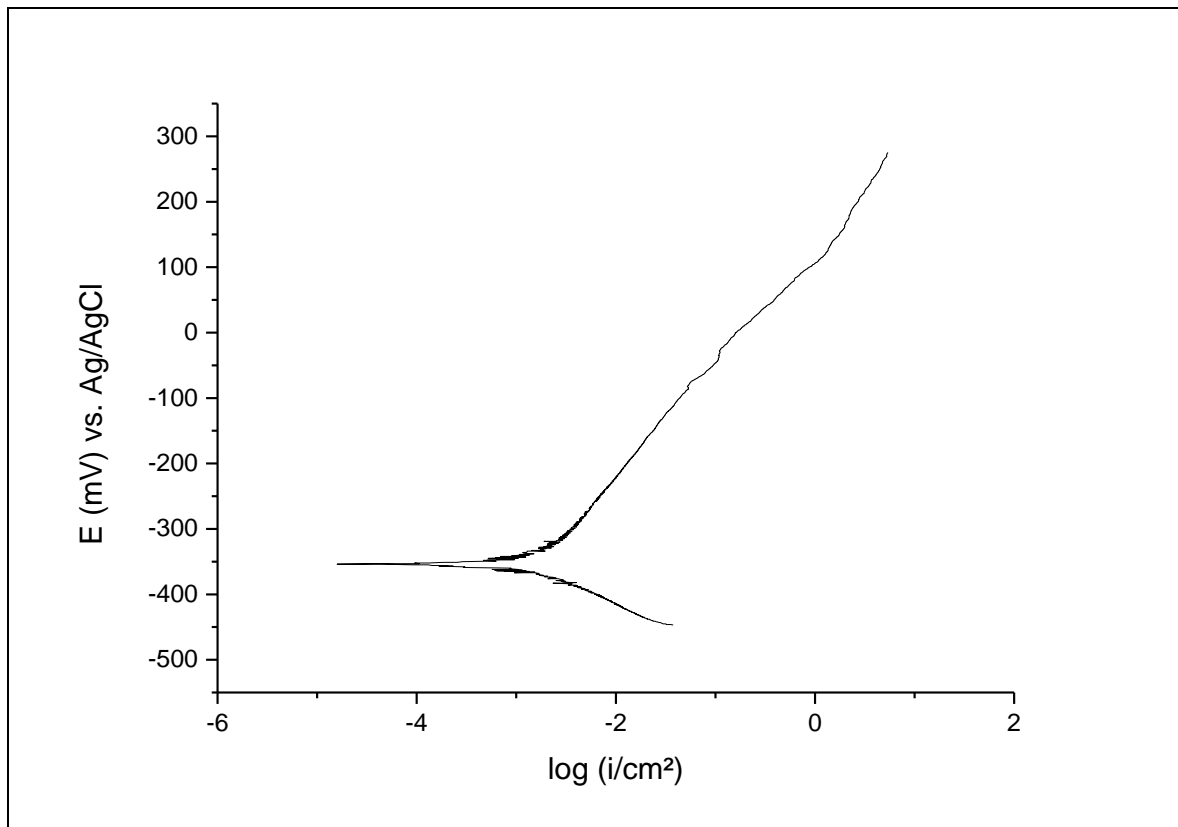
Figura 34 – Voltametria cíclica realizada no corpo de prova com 50% de redução.



Fonte: Autoria própria.

Após a voltametria, foi novamente realizado a polarização da amostra, onde era esperado uma curva semelhante à Figura 8, com uma região onde é possível verificar o potencial de passivação do material. No entanto, não foi verificado a passivação do mesmo, como é apresentado na Figura 35. Isso indica que toda passivação ocorreu já na região (I), entre -0.8 e -0.3 V. Entretanto, a formação da camada passivante renovada durante a voltametria resultou na transferência de carga de apenas $361 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ de área geométrica, o que corresponde a apenas 1 monocamada aproximadamente, considerando um processo de 2 elétrons por átomo superficial. Isso indica que talvez, a renovação da camada passivante não ocorreu em uma extensão suficiente para que seu efeito fosse percebido no comportamento anódico da amostra. Infere-se disso que, para que haja reprodutibilidade nas características morfológicas/estruturais iniciais do filme, e assim reprodutibilidade das curvas de polarização, é ainda necessário estabelecer um protocolo de pré-tratamento antes dos ensaios de polarização.

Figura 35 – Curva de polarização da amostra com redução de 50% após a voltametria cíclica.



Fonte: Autoria própria.

5 CONCLUSÃO

A martensita induzida por deformação não produz alterações na liga que seja capaz de alterar a eficiência nos projetos em que é aplicado.

A martensita induzida por deformação não produziu alterações no potencial de quebra do filme passivo da liga, mantendo o valor de aproximadamente 300 mV;

Estágios iniciais de deformação apresentaram uma menor corrente necessária para a quebra do filme passivo, podendo ser decorrente da presença de outra fase martensítica. Um alto grau de deformação necessitou de uma corrente próxima, no entanto menor, que o material não deformado;

Maiores graus de deformação reduzem a instabilidade na formação de pites, apresentando maiores pites aparentes na micrografia após o ensaio;

A liga inoxidável AISI 304 apresenta a formação de pite metaestáveis, o que leva a revelação do pite apenas durante o processo de lixamento;

A análise por DRX revelou a formação de martensita α' nas amostras com 35 e 50% de redução, mas não revelou a presença de martensita ϵ ;

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, deve-se estabelecer um protocolo de tratamento inicial da superfície do material, antes dos ensaios de polarização, para que haja uma reprodutibilidade das condições morfológicas/estruturais do filme passivo inicial; aumentando a reprodutibilidade experimental.

Além disso, a utilização de corpos de prova com diâmetros maiores facilitaria as análises, como no caso do DRX, que foi inviabilizado em algumas amostras devidos suas dimensões.

REFERÊNCIAS

AGHUNY, A. A., *et al.* Effect of grain size on pitting corrosion of 304L austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, 2015.

ATLAS METALS. **The atlas specialty metals technical handbook of stainless steels**. 2008. 45 f. Disponível em: < <http://www.pms-c.com/wp-content/uploads/2010/07/Atlas-Technical-Handbook-of-St-Steel-05-2008.pdf>>.

ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; REED-HILL, R. E. **Physical metallurgy principles**. 4. ed. Estados Unidos:Cengage Learning, 2008.

BERTON, E. M. **Efeito das temperaturas de têmpera e de revenimento na resistência à corrosão da camada martensítica de alto nitrogênio produzida por SHTPN sobre o aço AISI 409**. 2014. 114f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

CALLISTER, Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2008.

DIETER, G. E. **Mechanical metallurgy**. 3. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1986.

FRECH, W. A. **Avaliação Eletroquímica do aço inoxidável AISI 403 para simular a corrosão em palhetas de turbinas a vapor**. 2010. 42f. Relatório de estágio (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010.

GALDINO, J. C. A. D. **Aços inoxidáveis utilizados na indústria petroquímica: microestrutura versus corrosão por pite**. 2015. 33f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2015.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GERDAU. **Manual de Aços**. 106f. 2003. Disponível em: <https://www2.gerdau.com.br/catalogos-e-manuais>>.

GILAPA, L. C. M. **Efeito do teor de cobre e dos caminhos de deformação na conformabilidade e na martensita induzida por deformação no aço inoxidável austenítico AISI 304**. 2011. 130f. Tese (Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina. Joinville, 2011.

GUIMARÃES JR., J. M. **Transformação martensítica induzida por deformação em aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 deformados por diferentes processos**. 2016. 110f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

IMOA – International Molybdenum Association. **Practical guidelines for the fabrication of high performance austenitic stainless steels**. Reino Unido, 2014.

ISSF - The International Stainless Steel Forum. **The stainless steel family**. Bélgica, 2017.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. 1. ed. Canada: John Wiley & Sons, inc, 2005.

LIPPOLD, J. C. **Welding Metallurgy and weldability**. 1. ed. Estados Unidos: Wiley, 2014.

MATEO, A.; FARGAS, G.; ZAPATA, A. Martensitic transformation during fatigue testing of an AISI 301LN stainless steel. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. v. 31. n. 6. 2012.

MCGUIRE, M. F. **Stainless Steels for Design Engineers**. 1. ed. Estados Unidos: ASM International, 2008.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical behavior of materials**. 2. ed. Inglaterra: Cambridge University Press, 2008.

MORAIS, Viviane L. de. **Estudo comparativo da deformação a frio e da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 201 e AISI 304**. 2010. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. 1. ed. São Paulo: Hemus Editora Limitada, 2000.

PISTORIUS, P. C.; BURSTEIN, G. T. metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability. **The Royal Society Publishing**. Reino Unido. v.341, n.1662, p.531-559, 1992.

RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformações de fase**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2007.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. EUA: McGraw-Hill, 1999.

SCHRAMM, R. E.; REED, R. P. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, n. 7, p. 1345-1351, jul. 1975.

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 2. ed. São Paulo: Eletrometal, 1988.

SILVA, C. S. da. **Formação e reversão da martensita induzida por deformação nos aços inoxidáveis austeníticos 304L e 201LN**. 2017. 189 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.

SOLOMON, N.; SOLOMON, J. Phase transformation influence on corrosion resistance of AISI 316 austenitic stainless steel. **UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science**. Romênia. v.72, n.4, p.197-206, 2010.

TAVARES, M. T. **Avaliação da transformação da martensítica por deformação a frio no aço inoxidável austenítico AISI 321 contendo diversos teores de carbono**. 2014. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2014.

TAVARES, S. S. M., *et al.* Martensitic Transformation Induced by Cold Deformation of Lean Duplex Stainless Steel Uns S32304. **Materials Research**. v.17, n.2, p.381-385, 2014.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R., **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, 1ª Ed. São Paulo: EdUSP, 1998.

TOIT, M. Du; STEYN, H. G. Comparing the formability of AISI 304 and AISI 202 stainless steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**. Austrália. v.21, n.7, p.1491-1495, Jul. 2012.

TSCHIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L grau ASTM F138 nitretado sob plasma à baixa temperatura. **REM – Revista Escola de Minas**. Ouro Preto. v.63, n.1, p.137-141, Jan/Mar. 2010.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1. ed. São Paulo: Edusp, 2003.