



Influência do grau de encruamento na resistência à corrosão por pite do aço
inoxidável austenítico UNS S30100

Aluna: Daniella Caluscio dos Santos – danielcaluscio@gmail.com

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco – rodrmagn@fei.edu.br

Relatório final - Dezembro de 2007.

DANIELLA CALUSCIO DOS SANTOS

**INFLUÊNCIA DO GRAU DE ENCRUAMENTO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO UNS S30100.**

Relatório final apresentado ao Centro
Universitário da FEI, como parte dos requisitos
estabelecidos pelo Programa de Bolsas de
Iniciação Científica (PBIC), orientado pelo
Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2007



*Em memória de meu avô João José Caluscio,
meu eterno incentivador...*



AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Helenice e João, e minha avó Otília, pelo apoio, encorajamento e compreensão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa e pela amizade.

Aos meus amigos, pela compreensão e estímulo.

Aos técnicos do CDMatM-FEI (Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos do Centro Universitário da FEI) pela ajuda incondicional.

Ao IPEI (Instituto de Pesquisas e Estudos Industriais), pelo auxílio nas fotos dos corpos-de-prova.

Ao Centro Universitário da FEI e ao PBIC (Programa de Bolsas de Iniciação Científica) pelo incentivo à pesquisa.

E a todos que contribuíram neste trabalho.



RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência do grau de encruamento na resistência à corrosão por pite do aço UNS S30100 (AISI301). Para isto foram feitos ensaios de polarização cíclica em solução 0,1M de brometo de sódio (NaBr) visando determinar os potenciais de pite, de proteção e a potência de repassivação dos pites formados para amostras com diferentes graus de encruamento. Nesta pesquisa percebeu-se, através de análise microestrutural por microscopia óptica, que quanto maior o grau de encruamento, maior a fração de martensita induzida por deformação formada, o que foi comprovado por medidas magnéticas feitas com ajuda de ferritoscópio calibrado com o auxílio de padrões. Percebeu-se também que os potenciais de pite para diferentes deformações são praticamente iguais, porém para amostras com maiores graus de encruamento registra-se, próximo ao potencial de pite, provável formação de pites instáveis, caracterizados por instabilidades nas medidas de densidade de corrente. Os pites ocorreram preferencialmente nas inclusões do material, indicando que o grau de encruamento e a formação de martensita induzida por deformação não afetam a resistência à corrosão por pite do aço UNS S30100.

Palavras-chave:

1. Corrosão por pite
2. Polarização cíclica
3. Encruamento
4. Aço inoxidável austenítico UNS S30100
5. Martensita induzida por deformação



ABSTRACT

This work studies the influence of the work hardening in pitting corrosion resistance of the UNS S30100 stainless steel through cyclic polarization tests in a 0,1M sodium bromide (NaBr) solution to determine the pitting potential, protection potential, corrosion potential and the repassivation power of the pits formed of samples with different work hardening levels. It was concluded that the fraction of strain induced martensite increases with increasing work hardening level, which was proved with Ferritscope magnetic measurements. The pitting potential for different deformations are approximately the same, but for samples with high level of work hardening, it was found an instability at measured current densities, probably related to unstable pitting formation. It was observed that pits occurred preferentially in inclusions of the material, indicating that work hardening and strain induced martensite doesn't affect in pitting corrosion of UNS S30100 stainless steel.

Key-words:

- 1. Pitting corrosion*
- 2. Cyclic polarization*
- 3. Work hardening*
- 4. Austenitic stainless steel UNS S30100*
- 5. Transformation induced martensite*



SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
ABSTRACT	5
LISTA DE MICROGRAFIAS	12
LISTA DE TABELAS	15
1. OBJETIVOS	16
2. INTRODUÇÃO	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Aços inoxidáveis austeníticos.....	19
3.1.1. Microestrutura.....	20
3.2. Encruamento.....	20
3.3. Transformação martensítica induzida por deformação.....	22
3.3.1. Termodinâmica da transformação martensítica induzida por deformação.....	25
3.4. Corrosão por pite.....	28
3.4.1. Quebra da película passiva.....	29
3.4.2. Mecanismo autocatalítico para a propagação de pites.....	31
3.4.3. Influência dos elementos de liga na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.....	32
3.5. Técnicas eletroquímicas.....	35
3.5.1. Polarização potenciodinâmica.....	35
3.5.2. Polarização cíclica.....	36
3.6. Influência da transformação martensítica na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.....	39
4. METODOLOGIA	41



4.1.	Material utilizado.....	41
4.2.	Tratamento térmico.....	41
4.3.	Ensaio de tração	42
4.4.	Preparação dos corpos-de-prova.....	43
4.5.	Medidas magnéticas.....	45
4.6.	Caracterização Microestrutural.....	46
4.7.	Ensaio de polarização cíclica.....	47
5.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	51
5.1.	Ensaio de tração	51
5.2.	Medidas magnéticas.....	52
5.3.	Caracterização Microestrutural.....	52
5.4.	Análise de inclusões.....	56
5.5.	Ensaio de polarização	60
6.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	75
6.1.	Caracterização microestrutural	75
6.2.	Ensaio eletroquímico.....	76
	CONCLUSÕES	87
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88



LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo da influência do trabalho a frio sob o comportamento tensão-deformação de um aço (CALLISTER,2006).	21
Figura 2. (a) Estrutura de grãos equiaxiais de austenita para a amostra solubilizada. (b) transformação martensítica induzida por alto de grau de deformação (BARBUCCI, et al., 2001).....	22
Figura 3. Efeito da temperatura da laminação na resistência à tração dos aços inoxidáveis UNS S30100(301), UNS S30200(302), e UNS S31000(310) (SEDRIKS, 1996).....	23
Figura 4. Crescimento esquemático das lâminas de martensita. Seu crescimento é impedido por outras lâminas ou pelo contorno de grão da austenita (PORTER; EASTERLING, 1992).....	24
Figura 5. Diagrama de energia livre de Gibbs das fases austenita (γ) e martensita (α') para uma concentração de carbono constante (WAYMAN; BADESHIA, 1996).....	25
Figura 6. Variação da temperatura Md_{30} em função do tamanho de grão (GS) segundo norma ASTM E-112-96 a partir da equação proposta por NOHARA (1977).....	27
Figura 7. Representação dos principais tipos de pite. (ASTM G46-97, 1999; ROBERGE, 1999).....	29
Figura 8. Modelo de película passiva e repassivação (SEDRIKS, 1996).....	30
Figura 9. Quebra da película passiva pela ação dos íons brometo (SEDRIKS, 1996).....	30
Figura 10. Ilustração do mecanismo de crescimento de pites (SEDRIKS, 1996).....	31
Figura 11. Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva (MAGNABOSCO, 2001).....	36



Figura 12. Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E^* : potencial de corrosão. E_{prot1} e E_{prot2} : potenciais de proteção. E_{pite} : potencial de pite. i_{rev} : densidade de corrente de reversão (MAGNABOSCO, 2001).	37
Figura 13. Comparação dos potenciais de pite para quatro tipos de aços inoxidáveis austeníticos para soluções 0,6M contendo íons cloreto e brometo à 70°C. Indicados em cada barra estão as faixas medidas experimentalmente (GUO; IVES, 1990).	39
Figura 14. Desenho do corpo-de-prova de tração (ASTM E48M-04).	41
Figura 15. Fornos do Laboratório de Materiais Metálicos do Centro Universitário da FEI.	42
Figura 16. Máquina universal de ensaios (MTS 810.25) do Laboratório de Materiais Metálicos do Centro Universitário da FEI.	43
Figura 17. Máquina de corte de precisão Struers Minitom (STRUERS, 2007).	44
Figura 18. Etapas de preparação dos corpos-de-prova: corte na seção longitudinal do corpo-de-prova de tração.	44
Figura 19. Ferritoscópio MP-30 Fischer	45
Figura 20. Máquina de polimento automático Struers Abramin.	46
Figura 21. Microscópio óptico LEICA DMLM.	47
Figura 22. Potenciostato AUTOLAB-20 do CLQ-FEI.	48
Figura 23. Corpo-de-prova do material solubilizado e sem deformação para ensaio de polarização anódica, ao qual foi fixado um suporte de cobre.	49
Figura 24. Potenciais lidos no ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica.	50
Figura 25. Método para o cálculo da potência de repassivação do gráfico de polarização potenciodinâmica cíclica obtido.	50
Figura 26. Curva tensão-deformação de amostra recozida por 8 horas a 1200°C do aço UNS S30100.	51



Figura 27. Gráfico comparativo apresentando as frações de martensita α' presentes nos corpos-de-prova para diferentes graus de deformação.....	52
Figura 28. Fração volumétrica de inclusão em função do diâmetro da amostra solubilizada.	57
Figura 29. Fração volumétrica de inclusão em função do diâmetro da amostra com 5% de deformação.....	57
Figura 30. Fração volumétrica de inclusão em função do diâmetro da amostra com 10% de deformação.....	58
Figura 31. Fração volumétrica de inclusão em função do diâmetro da amostra com 20% de deformação.....	58
Figura 32. Fração volumétrica de inclusão em função do diâmetro da amostra com 30% de deformação.....	59
Figura 33. Fração volumétrica de inclusão em função do diâmetro da amostra com 38% de deformação.....	59
Figura 34. Perfil de porcentagem volumétrica de inclusões em função da porcentagem de deformação.....	60
Figura 35. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,1 M NaBr para amostra solubilizada.....	61
Figura 36. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,1 M NaBr para amostra com 5% de deformação. As setas indicam o sentido de polarização.....	61
Figura 37. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,1 M NaBr para amostra com 10% de deformação. As setas indicam o sentido de polarização.....	62
Figura 38. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,1 M NaBr para amostra com 20% de deformação. As setas indicam o sentido de polarização.....	62



Figura 39. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,1 M NaBr para amostra com 30% de deformação. As setas indicam o sentido de polarização.	63
Figura 40. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,1 M NaBr para amostra com 38% de deformação. As setas indicam o sentido de polarização.	63
Figura 41. Perfil do potencial de corrosão (E^*) em função do grau de encruamento das amostras estudadas.	78
Figura 42. Perfil do potencial de pite (E_{pite}) em função do grau de encruamento das amostras estudadas.	78
Figura 43. Perfil do potencial de proteção 1 (E_{prot1}) em função do grau de encruamento das amostras estudadas.	79
Figura 44. Perfil do potencial de proteção 2 (E_{prot2}) em função do grau de encruamento das amostras estudadas.	79
Figura 45. Perfil da potência de repassivação dos pites formados em função do grau de encruamento das amostras estudadas.	80
Figura 46. Amostra embutida em resina termofixa de cura a quente, cortada visando a análise da seção transversal dos pites formados, mostrando alta densidade de pites na superfície após ensaio de polarização potenciodinâmica.	82
Figura 47. Detalhe destacado em vermelho da figura 46 mostrando alta densidade de pites na amostra após ensaio de polarização potenciodinâmica.	83



LISTA DE MICROGRAFIAS

Micrografia 1. Amostra solubilizada. Grãos de Austenita e maclas.	53
Micrografia 2. Amostra com 5% de deformação por tração uniaxial à temperatura ambiente.....	53
Micrografia 3. Amostra com 10% de deformação por tração uniaxial à temperatura ambiente.....	54
Micrografia 4. Amostra com 20% de deformação por tração uniaxial à temperatura ambiente. A seta mostra lâmina de martensita limitada entre os contornos de grão e macla de austenita.	54
Micrografia 5. Amostra com 30% de deformação por tração uniaxial à temperatura ambiente.....	55
Micrografia 6. Amostra com 38% de deformação por tração uniaxial à temperatura ambiente.....	55
Micrografia 7. Amostra solubilizada do aço UNS S30100 mostrando inclusões dos tipos óxido e sulfeto.....	56
Micrografia 8. Amostra solubilizada após polarização cíclica 0,1M NaBr.....	65
Micrografia 9. Amostra solubilizada após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pites preferencialmente em inclusões do material.	65
Micrografia 10. Amostra com 5% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pite em contorno de grão do material.....	66
Micrografia 11. Amostra com 5% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr.....	66
Micrografia 12. Amostra com 5% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pite em inclusões do material.....	67



Micrografia 13. Amostra com 10% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr...	67
Micrografia 14. Amostra com 10% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr, após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pite em inclusões alinhadas do material.	68
Micrografia 15. Amostra com 20% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr...	68
Micrografia 16. Amostra com 20% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr...	69
Micrografia 17. Amostra com 30% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pite em inclusões alinhadas do material.	69
Micrografia 18. Amostra com 30% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr...	70
Micrografia 19. Amostra com 38% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pites irregulares.	70
Micrografia 20. Amostra com 38% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pites irregulares.	71
Micrografia 21. Amostra solubilizada após polarização cíclica em solução 0,1M NaBr. Ataque: Eletrolítico com ácido oxálico 10%.	71
Micrografia 22. Amostra com 5 % de deformação após polarização cíclica em solução 0,1M NaBr. Ataque: Eletrolítico com ácido oxálico 10%.....	72
Micrografia 23. Amostra com 10% de deformação após polarização cíclica em solução 0,1M NaBr. Ataque: Eletrolítico com ácido oxálico 10%.....	72
Micrografia 24. Amostra com 20% de deformação após polarização cíclica em solução 0,1M NaBr. Ataque: Eletrolítico com ácido oxálico 10%.....	73
Micrografia 25. Amostra com 30% de deformação após polarização cíclica em solução 0,1M NaBr. Ataque: Eletrolítico com ácido oxálico 10%.....	73



Micrografia 26. Amostra com 38% de deformação após polarização cíclica em solução 0,1M NaBr. Ataque: Eletrolítico com ácido oxálico 10%.....	74
Micrografia 27. Pite (indicado pela seta) se formando em inclusão (cinza clara) - amostra de 38% deformação após polarização potenciodinâmica em solução 0,1M NaBr.	81
Micrografia 28. Secção transversal de pite formado em solução 0,1M NaBr.	83
Micrografia 29. Secção transversal de pite formado em solução 0,1M NaBr.	84
Micrografia 30. Secção transversal de pite formado em solução 0,1M NaBr.	84
Micrografia 31. Secção transversal de pite formado em solução 0,1M NaBr.	85
Micrografia 32. Secção transversal de pite formado em solução 0,1M NaBr.	85
Micrografia 33. Secção transversal de pite formado em solução 0,1M NaBr.	86



LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química (%massa) do aço AISI 301 (SEDRIKS, 1996).	19
Tabela 2. Propriedades mecânicas do ao AISI 301 na condição recozida (SEDRIKS, 1996).	20
Tabela 3. Composição química em % massa do aço UNS S30100 em estudo.....	41
Tabela 4. Etapas de polimento das amostras.	44
Tabela 5. Potenciais de corrosão (E^*), de pite (E_{pite}), de proteção (E_{prot1} , E_{prot2}), e potência de repassivação (U) na polarização cíclica em 0,1M NaBr.....	64



1. OBJETIVOS

O objetivo deste projeto baseia-se na determinação dos potenciais de pite, de proteção, de corrosão e a potência de repassivação do aço UNS S30100 em solução de 0,1M de brometo de sódio (NaBr), verificando a influência do grau de encruamento do aço em estudo nestas variáveis e na morfologia dos pites formados após polarização cíclica na solução mencionada.



2. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas com teores de cromo livre na matriz superiores a 11%, e por isso tem a capacidade de formar película superficial aderente, não porosa e auto-regenerativa, chamada de película passiva; tal película protege o aço da ação de agentes corrosivos, conferindo grande resistência à corrosão. Os aços inoxidáveis austeníticos recebem esta denominação por apresentarem a fase austenita (a estrutura CFC do ferro) estável inclusive em temperaturas inferiores à ambiente (SEDRIKS, 1996).

O aço UNS S30100 foi originalmente desenvolvido para aplicações que demandem, aliada a resistência à corrosão, alta resistência mecânica, a qual é obtida graças a grande capacidade de encruamento. Durante a deformação plástica, o mesmo aço apresenta endurecimento não só devido ao encruamento, mas também como resultado de transformação martensítica induzida por deformação. Esta martensita pode se formar com duas estruturas distintas: a martensita ϵ , de estrutura hexagonal compacta; e a martensita α' , de estrutura cúbica de corpo centrado e ferromagnética (SEDRIKS, 1996).

A corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada causada por ataque químico em alguns pontos da superfície do material. Este tipo de corrosão forma os chamados “pites”, que são pequenos orifícios que podem perfurar o material, criando pequenas células eletroquímicas, onde ocorre a corrosão (TALBOT, D; TALBOT, J., 1998). A presença de pites pode não só provocar vazamentos em tanques, tubulações e recipientes, como também levar a outras causas de falha como corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio, ou fadiga associada à corrosão (MAGNABOSCO, 2001).

GUO e IVES (1990) demonstram que íons brometo são mais agressivos que íons cloreto a aços inoxidáveis de teores elevados de molibdênio (como o UNS S31254, com



6%Mo), levando a menores valores de potencial de pite (E_{pite}). Contudo, os autores mostram que o aço inoxidável UNS S30100 apresenta E_{pite} de aproximadamente 300 mV_{ECS} em solução 0,6M NaBr, enquanto em solução 0,6M NaCl este valor é de aproximadamente 50 mV_{ECS} . Assim, soluções contendo brometo são menos agressivas que aquelas contendo cloreto para o aço UNS S30100.



3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aços inoxidáveis austeníticos

Aços inoxidáveis são ligas de ferro com no mínimo 11% em massa de cromo, e isto garante sua resistência à corrosão pela possibilidade da formação de película passiva. Esta película é caracterizada por excelente aderência à superfície, ausência de condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de auto-regeneração (WEST, 1970 *apud* MAGNABOSCO, 2001)¹. Já os aços inoxidáveis austeníticos recebem esta denominação por apresentarem a fase austenita (estrutura cúbica de face centrada do ferro) estável inclusive em temperaturas inferiores à temperatura ambiente.

O aço inoxidável UNS S30100 (AISI 301) foi desenvolvido para aplicações que demandem resistência à corrosão e alta resistência mecânica. Além disso, este aço apresenta a característica de endurecimento durante deformação plástica. Este comportamento se dá não só devido ao encruamento do material, mas também pela transformação martensítica induzida por deformação em temperaturas abaixo da ambiente. Esta transformação de fase será discutida em tópicos subseqüentes. As tabelas 1 e 2 apresentam a composição química e as propriedades mecânicas do aço UNS S30100 :

Tabela 1. Composição química (%massa) do aço AISI 301 (SEDRIKS, 1996).

C	Cr	Ni	Si	Mn	S	P	Fe
0,15	16-18	6-8	1,0	2,0	0,030	0,045	Balanço

¹ O conceito de película passiva será discutido mais detalhadamente no item 3.4 do presente trabalho.



Tabela 2. Propriedades mecânicas do ao AISI 301 na condição recozida (**SEDRIKS, 1996**).

Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Alongamento total (%)	Dureza
276	758	60	85 HRB

3.1.1. Microestrutura

A microestrutura dos aços inoxidáveis, e particularmente heterogeneidades na superfície metálica, são de grande importância no estudo da corrosão por pite.

Para ter uma estrutura completamente austenítica com baixa densidade de discordâncias, o aço UNS S30100 deve ser resfriado rapidamente a partir da temperatura de recozimento, pois se o recozimento for feito em temperaturas entre 500°C e 950°C haverá aumento gradativo da solubilidade do carbono, e se o resfriamento não for suficientemente rápido pode ocorrer a difusão do carbono e a precipitação de carbonetos. O principal carboneto que pode se formar é o $M_{23}C_6$. (**HEDSTRÖM, 2005**). Esta transformação de fases se torna importante na medida em que normalmente essa precipitação ocorre nos contornos de grão do material, fazendo com que haja a formação de uma zona empobrecida em cromo nas vizinhanças do grão. Isto torna o material mais sensível à corrosão intergranular, num fenômeno chamado de sensitização.

3.2. Encruamento

Encruamento é um fenômeno no qual um metal considerado dúctil apresenta um aumento da dureza e na resistência quando submetido à deformação plástica (**CALLISTER, 2006**). Também pode ser chamado de endurecimento por trabalho a frio. A porcentagem de trabalho a frio é dada pela seguinte expressão:

$$\%TF = \left(\frac{A_0 - A_d}{A_0} \right) \quad (1)$$

A influência deste fenômeno é representada pela Figura 1, onde são representadas curvas tensão-deformação em diferentes graus de encruamento. Percebe-se que quando maior a porcentagem de trabalho a frio, maior a resistência e menor a ductilidade, devido ao aumento da densidade de discordâncias proporcionadas por deformação (CALLISTER, 2006).

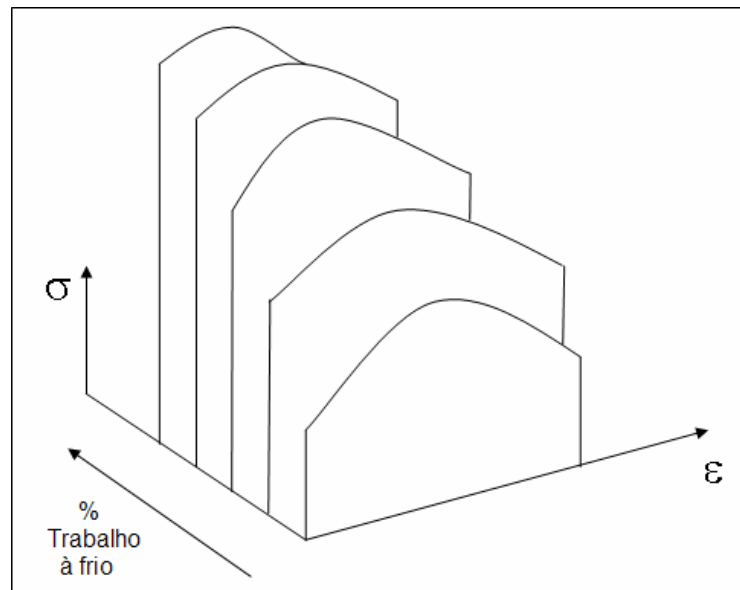


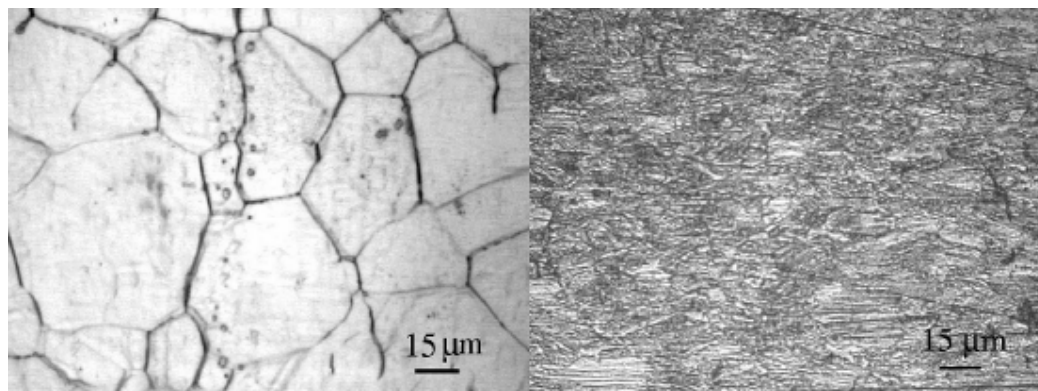
Figura 1. Esquema representativo da influência do trabalho a frio sob o comportamento tensão-deformação de um aço (CALLISTER,2006).

A deformação plástica gera um aumento no número de discordâncias devido aos resultados de interação das tensões internas do material. Um metal recozido contém cerca de 10^4 a 10^6 mm de discordâncias por mm^3 , porém quando deformado plasticamente contém cerca de 10^{10} mm^{-2} . Devido ao aumento da energia interna do estado deformado a frio a reatividade química do material é aumentada, isto provoca uma diminuição na resistência à corrosão (DIETER, 1988).

Em termos industriais o encruamento por deformação é utilizado para encruar metais ou ligas que não respondem a tratamento térmico.

3.3. Transformação martensítica induzida por deformação

Alguns aços inoxidáveis austeníticos - os chamados metaestáveis - e alguns aços inoxidáveis dúplex podem desenvolver um aumento da resistência e da dureza devido à transformação martensítica induzida por deformação a frio (**WASHKO; AGGEN, 1994**). A Figura 2 apresenta esta transformação martensítica por deformação à frio do aço inoxidável austenítico UNS S30100.



(a) (b)
Figura 2. (a) Estrutura de grãos equiaxiais de austenita para a amostra solubilizada. (b) transformação martensítica induzida por alto de grau de deformação (**BARBUCCI, et al., 2001**).

A transformação martensítica induzida por deformação é uma transformação de fases que não necessita do fenômeno de difusão para que mudanças de forma no cristal de austenita ocorram, ou seja, os átomos da estrutura se movem em distâncias pequenas para que a nova fase seja formada (espaço interatômico). Esta transformação ocorre em altas velocidades (próximas à velocidade do som), justamente devido às pequenas distâncias dos movimentos atômicos (**WAYMAN; BADESHIA, 1996**).

Segundo **SEDRIKS (1996)**, durante a deformação plástica o aço UNS S30100 apresenta endurecimento não só devido ao encruamento, mas também como o resultado desta transformação martensítica, particularmente em temperaturas mais baixas que a ambiente. Este comportamento é representado pela Figura 3. Nesta figura encontra-se a comparação entre três tipos de aços inoxidáveis austeníticos que foram deformados em três temperaturas. Percebe-se que o aço UNS S30100 apresenta um maior aumento na resistência à tração quando deformado principalmente a baixas temperaturas.

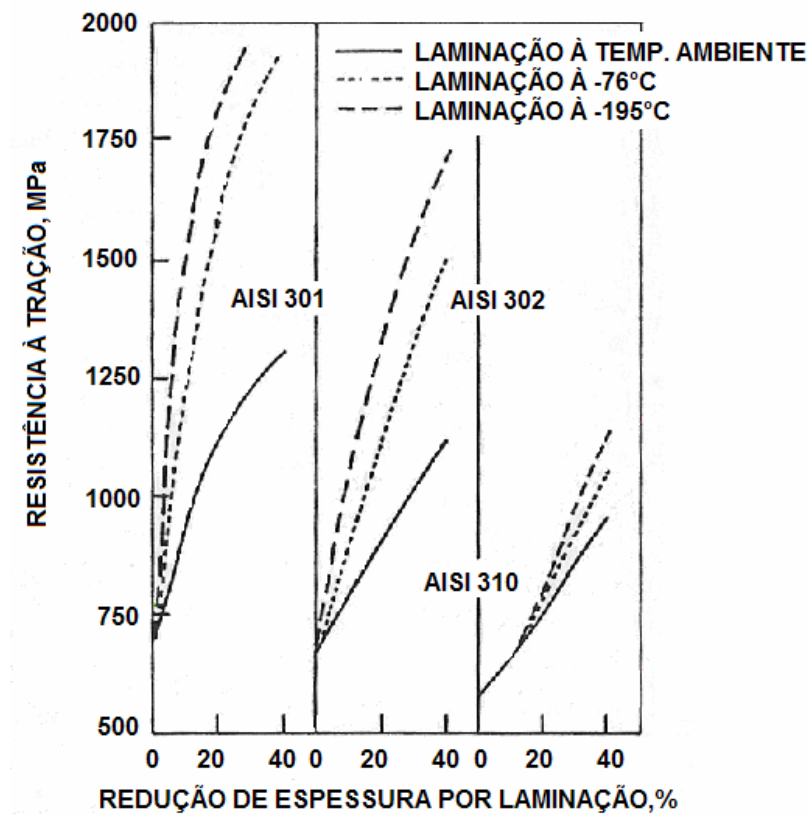


Figura 3. Efeito da temperatura da laminação na resistência à tração dos aços inoxidáveis UNS S30100(301), UNS S30200(302), e UNS S31000(310) (**SEDRIKS, 1996**).

O aço UNS S30100 possui a capacidade de aumentar resistência à tração de 300 MPa em condições normais para acima de 1500 MPa quando altamente deformado devido à formação da martensita induzida por deformação (**BARBUCCI et al., 2001**).

Segundo **MÉSZÁROS e PROHÁSZKA (2005)**, a quantidade de martensita induzida por deformação formada por deformação plástica apresenta uma grande variação pelo método de deformação utilizado. O aço AISI 304, quando deformado por laminação, apresenta um volume significativo de martensita induzida por deformação, porém quando é submetido à tração comprovou-se que o mesmo pode não produzir quantidades significativas de martensita até com 20% de deformação.

Outro parâmetro que afeta a fração de martensita induzida por deformação é o tamanho de grão da austenita. Segundo **HEDSTRÖM (2005)**, quanto menor o tamanho de grão, menores são as lâminas de martensita formadas. Este comportamento se deve ao fato de que o crescimento das lâminas de martensita é limitado nos contornos de grão de alto ângulo ou em outras lâminas de martensita (**PORTER; EASTERLING, 1992**). A Figura 4 apresenta de maneira esquemática o crescimento das lâminas citadas.

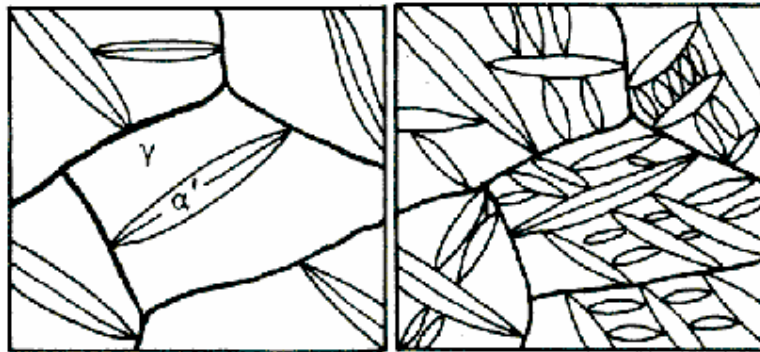


Figura 4. Crescimento esquemático das lâminas de martensita. Seu crescimento é impedido por outras lâminas ou pelo contorno de grão da austenita (**PORTER; EASTERLING, 1992**).

Basicamente há dois tipos de martensita geradas por deformação plástica no aço UNS S30100: a ϵ , de estrutura hexagonal compacta, e a martensita α' , de estrutura CCC (cúbica de corpo centrado) e ferromagnética.

3.3.1. Termodinâmica da transformação martensítica induzida por deformação

A transformação martensítica se inicia em uma temperatura chamada de M_s . Esta temperatura, na qual ocorre a formação das primeiras lâminas de martensita, é definida como a máxima temperatura na qual a força motriz do sistema é suficiente para provocar a transformação martensítica (PORTER; EASTERLING, 1992). Um diagrama esquemático da energia livre de Gibbs em função da temperatura é apresentado na Figura 5.

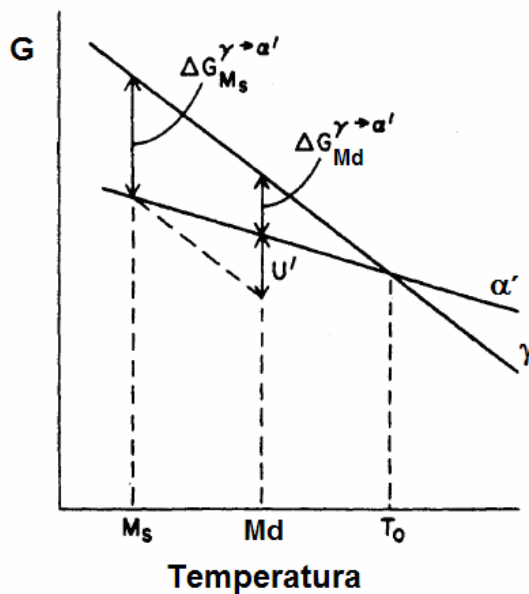


Figura 5. Diagrama de energia livre de Gibbs das fases austenita (γ) e martensita (α') para uma concentração de carbono constante (WAYMAN; BADESHIA, 1996).

A figura acima mostra as energias livres das fases austenita (γ) e martensita (α') em função da temperatura para uma concentração de carbono constante. A transformação martensítica somente ocorrerá se a diferença entre as energias livres das fases austenita e martensita atingirem a chamada força motriz crítica ($\Delta G_{M_s}^{\gamma \rightarrow \alpha'}$), que ocorre na temperatura M_s . Sendo T_0 a temperatura na qual as duas fases em solução sólida estão em equilíbrio, nesta temperatura tem-se $\Delta G=0$.



Porém, em alguns casos, a transformação martensítica ocorre em temperaturas superiores à M_s . Para que isto ocorra, uma força motriz mecânica (U') devida à deformação plástica deve ser aplicada ao sistema, conforme descrito na Figura 5 e na equação (2) (TALONEN, 2007).

$$\Delta G_{T_1}^{\gamma \rightarrow \alpha'} + U' = \Delta G_{M_s}^{\gamma \rightarrow \alpha'} \quad (2)$$

Um outro parâmetro importante é o limite de temperatura acima da qual nenhuma martensita pode se formar. Esta temperatura é chamada de M_d , porém a dificuldade de medição dessa temperatura fez com que (ANGEL, 1954 *apud* HEDSTRÖM, 2005) desenvolvesse um novo parâmetro de temperatura chamado M_{d30} , que representa a temperatura onde 50% da martensita é formada a 30% de deformação verdadeira. Foi desenvolvido pelo mesmo autor um modelo matemático para determinação deste parâmetro de temperatura em função da porcentagem em massa das frações dos elementos de liga presentes no material:

$$M_{d30} = 413 - 462(C + N) - 9,2(Si) - 8,1(Mn) - 13,7(Cr) - 9,5(Ni) - 18,5(Mo) \quad (3)$$

Por esta equação registra-se que a temperatura M_{d30} média para o aço UNS S30100 é de 18,9°C.

Quanto maior os teores de elementos de liga dos materiais, menores suas temperaturas M_s e M_{d30} . Sendo assim, devido ao fato do aço UNS S30100 ser um aço com baixo teor de elementos de liga, as suas temperaturas M_s e M_{d30} são mais altas se comparadas à outros aços inoxidáveis austeníticos.

NOHARA (1977 *apud* TALONEN 2007) reporta um outro modelo como uma modificação da equação (3) proposta por Angel. Esta é apresentada na equação (4)², a qual leva em conta o tamanho de grão segundo a norma ASTM E112-96. Segundo o mesmo autor, a temperatura Md_{30} aumenta, com o aumento do tamanho de grão do material.

$$Md_{30} = 551 - 462(\%C + \%N) - 9,2(\%Si) - 8,1(\%Mn) - 13,7(\%Cr) - 29(\%Ni + \%Cu) - 18,5(\%Mo) - 68\%(Nb) - 1,42(GS - 8) \quad (4)$$

A partir da equação acima, construiu-se o gráfico da Figura 6 que apresenta a variação da temperatura Md_{30} em função do tamanho de grão ASTM (GS). Para a construção deste gráfico foi utilizada a composição do aço UNS S30100 apresentada na Tabela 1 do presente trabalho. Salienta-se que quanto maior o valor de GS menor o tamanho de grão do material.

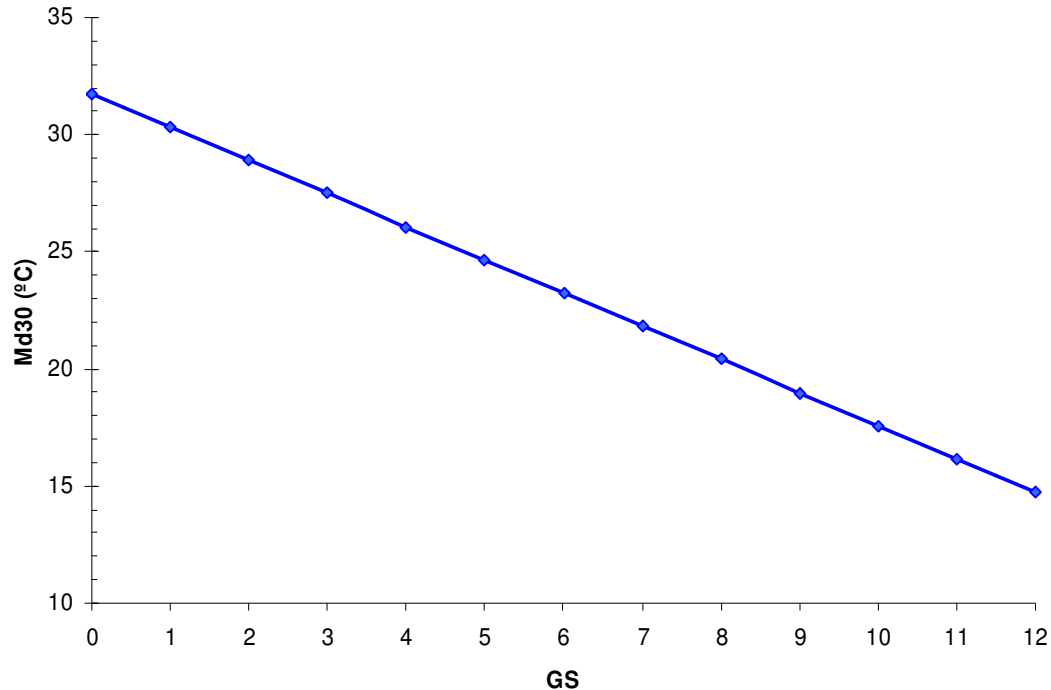


Figura 6. Variação da temperatura Md_{30} em função do tamanho de grão (GS) segundo norma ASTM E-112-96 a partir da equação proposta por NOHARA (1977).

² A sigla GS significa em inglês “Grain Size”, normalizado de acordo com a ASTM E112-96.



Já outros autores como **SHRINIVAS *et al.* (1995) apud TALONEN (2007)** afirmam que para o aço AISI 304 a fração de martensita induzida por deformação aumenta com a diminuição do tamanho de grão e para o aço AISI 316 o mesmo efeito é independente do tamanho de grão.

3.4. Corrosão por pite

Corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada que produz perfurações no material de pequena extensão e razoável profundidade. É considerado um dos tipos mais temidos de corrosão, pois nem sempre sua identificação pode ser feita por inspeção visual (**SOLOMON e DEVINE, 1982**). **KELLY *et alli* (2003)** reporta que mais de um terço de falhas relativas à corrosão são causados por corrosão localizada.

Segundo **SHEIR, JARMAN e BURSTEIN (2000)** a corrosão por pite é pouco previsível, e seu tamanho, distribuição e localização na superfície metálica depende da estrutura metálica e das condições do ambiente. Porém, hoje a forma e o tamanho dos pites podem ser determinados por análises metalográficas. Na Figura 7, estão representados alguns tipos de morfologias de pites. O tamanho dos pites, segundo **GEMELLI (2001)**, pode variar de alguns micrômetros a alguns milímetros.

A corrosão por pite pode ser causada por vários ânions diferentes, como haletos, percloratos e tiocianatos, porém o íon cloreto é considerado o mais agressivo. Os íons brometo também podem ser considerados agressivos, dependendo da liga em estudo.

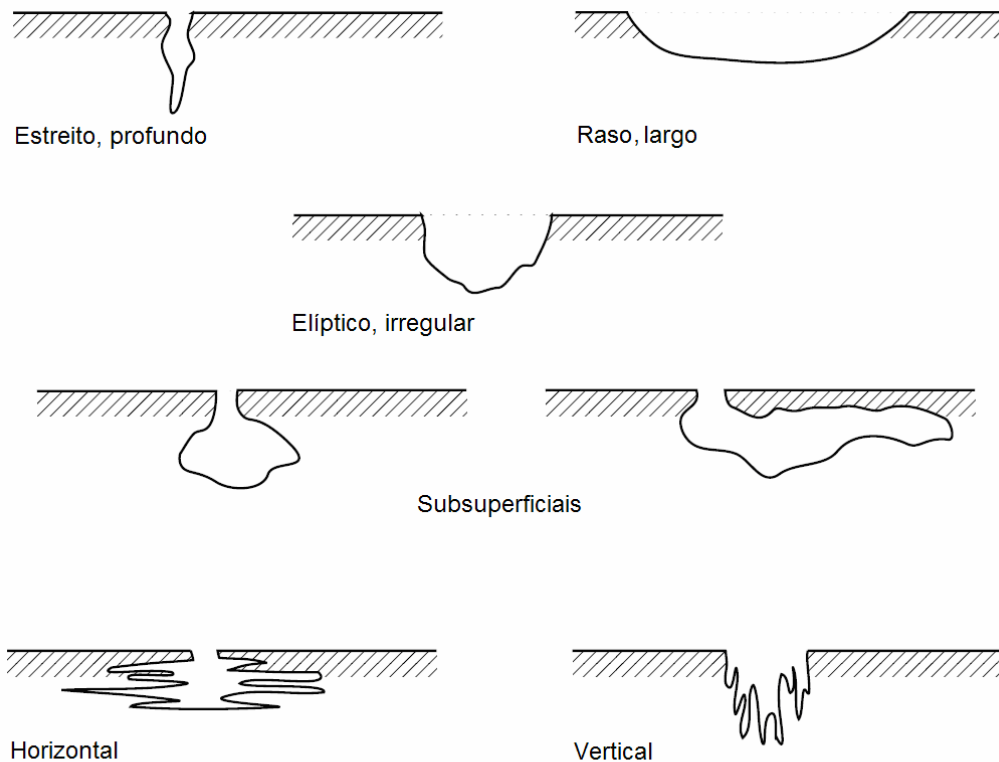


Figura 7. Representação dos principais tipos de pite. (ASTM G46-97, 1999; ROBERGE, 1999).

3.4.1. Quebra da película passiva

Segundo **KELLY et al. (2003)** um metal é dito passivado se o mesmo resistir substancialmente num meio onde há uma grande força eletromotriz para sua oxidação. Além disso, o mesmo autor afirma que um metal é dito passivável se com o aumento de seu potencial para valores mais positivos, a taxa de dissolução diminuir.

Um modelo de película passiva é apresentado na Figura 8. Esta figura apresenta a formação de um filme de óxidos hidratados com estrutura parecida com um gel que protege o material do contato com o meio corrosivo. Se esta película for quebrada poderá haver a formação de íons metálicos do tipo MOH^+ , que substituem as moléculas de água da película liberando cátions H^+ , que marcam a regeneração da mesma.

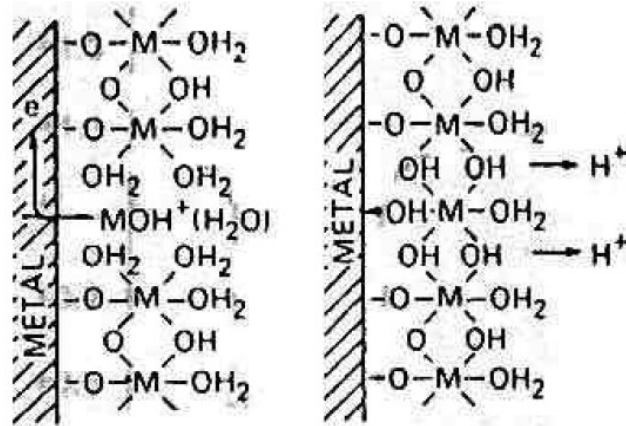


Figura 8. Modelo de película passiva e repassivação (SEDRIKS, 1996).

A quebra dessa película pode ser ocasionada por ataques químicos, na maioria das vezes por íons agressivos como os haletos. Estes íons podem substituir as moléculas de água nas regiões não recobertas pela película passiva, por exemplo, a ponte de hidrogênio $\text{MOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ mostrada na Figura 8. Sendo assim ocorre a formação de cloretos metálicos, os quais são solúveis em água, o que facilita a remoção dos mesmos da película passiva. Esta remoção causa a exposição do metal base ao meio corrosivo, e devido a liberação dos íons cloreto, o processo torna-se autocatalítico. Isto originaria, por exemplo, os pites (MAGNABOSCO, 2001). Esta quebra é representada pela Figura 9.

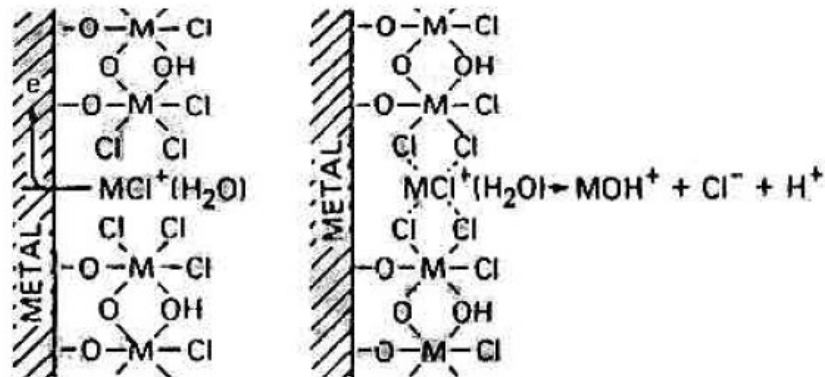


Figura 9. Quebra da película passiva pela ação dos íons brometo (SEDRIKS, 1996).

Derivados de halogênios são mais corrosivos à película passiva devido à facilidade com que seus íons penetram nesta e causam pites. Os íons cloreto (Cl^-) são considerados os mais agressivos dentre estes derivados. Porém segundo **MUÑOZ et al. (2004)** os íons brometo também podem causar corrosão, principalmente em alguns tipos de absorvedores e sistemas de refrigeração, que utilizam soluções de brometo de lítio (LiBr) como solução absorvente.

Outras teorias foram desenvolvidas para explicar o mecanismo de iniciação de pites em superfícies perfeitas (sem defeitos) em adição à teoria da quebra da película passiva citada anteriormente. As teorias cinéticas afirmam que a quebra da passividade em termos da adsorção competitiva entre íons agressivos e o oxigênio são os responsáveis pela iniciação de pites nestas situações (**SEDRIKS, 1996**).

3.4.2. Mecanismo autocatalítico para a propagação de pites

A propagação de pites ocorre de uma maneira contínua por um sistema auto-sustentável, por isso este mecanismo é chamado autocatalítico. Sendo assim, toma-se como exemplo a propagação de pites pela presença de íons brometo. Uma ilustração do mecanismo de crescimento de pites é encontrado na Figura 10.

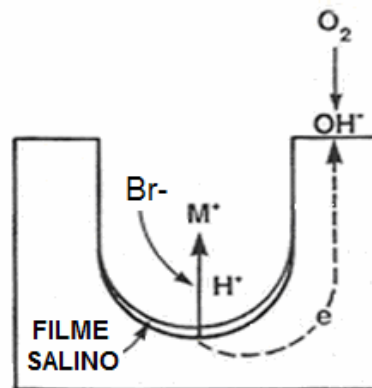


Figura 10. Ilustração do mecanismo de crescimento de pites (**SEDRIKS, 1996**).



Segundo **SEDRIKS (1996)**, o mecanismo do crescimento de pites pode ser explicado através de algumas reações anódicas e catódicas que acontecem dentro da cavidade do pite. Primeiramente ocorre a dissolução rápida do metal (corrosão), sendo este fenômeno explicado pela seguinte reação anódica que ocorre no fundo do pite (ânodo): $M \rightarrow M^{+n} + ne$; sendo esta reação balanceada pela reação catódica que ocorre na superfície: $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$ para meios básicos e $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ para meios ácidos ou neutros. Com o aumento da concentração dos cátions metálicos (M^+), ocorre a migração de íons brometo (Br^-) para o local visando manter a neutralidade de cargas do sistema, porém com isto é formado um brometo metálico o qual é hidrolisado segundo a reação: $M^{+n}Br^- + nH_2O \rightarrow MOH_n^+ + Br^- + nH^+$.

Com o aumento da concentração dos íons H^+ , formados pela hidrólise dos brometos metálicos, o pH do sistema diminui e faz com que a concentração de íons brometo suba substancialmente visando novamente manter a neutralidade das cargas do sistema. Devido a este fato diz-se que o fenômeno de propagação de pites é autocatalítico (**SEDRIKS, 1996**).

3.4.3. Influência dos elementos de liga na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis

Alguns elementos de liga são adicionados aos aços inoxidáveis visando melhorar determinadas propriedades do material (**SEDRIKS, 1996**). Apresenta-se nos itens a seguir um resumo da influência de alguns elementos na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis:



1. Cromo (Cr): é o principal elemento responsável pelas propriedades de resistência à corrosão, e reage com oxigênio para promover a formação da película passiva (**HEDSTRÖM, 2005**);
2. Molibdênio (Mo): em combinação com o Cr promove a estabilização da película passiva na presença de íons cloreto, aumentando a resistência à corrosão por pite de um material (**WASHKO; AGGEN, 1994**). Segundo **HEDSTRÖM (2005)** o Mo diminui a quantidade de oxigênio necessária para formar a película passiva, além de promover uma diminuição na sua tendência de quebra. Embora a presença de molibdênio aumente a resistência à corrosão por pite, **IVES, GUO e SRIVASTAVA (1988)**, afirmam que o mesmo não possui efeito moderador no ataque inicial das inclusões dos aços inoxidáveis, mas podem inibir o acúmulo de íons agressivos e acelerar o processo de repassivação, diminuindo a atividade dos pites;
3. Níquel (Ni): auxilia na resistência à corrosão, especialmente em ácido sulfúrico, além de aumentar a resistência à corrosão do material quando a película passiva está danificada **HEDSTRÖM (2005)**; além disso ajuda a promover a repassivação do material, especialmente em ambientes redutores (**ROBERGE, 1999**).
4. Manganês (Mn): é adicionado para neutralizar os efeitos deletérios à tenacidade causados pelo enxofre, pois leva à formação de sulfeto de manganês (MnS) **HEDSTRÖM (2005)**;
5. Nitrogênio (N): diminui a resistência à corrosão localizada ou intergranular devido à formação de nitretos de cromo (Cr_2N) ao invés da formação de carbonetos de cromo ($Cr_{23}C_6$) **HEDSTRÖM (2005)**; porém promove a estabilização da estrutura cúbica de faces centradas (CFC), e um aumento da resistência à corrosão quando em solução sólida (**ROBERGE, 1999**).



-
6. Silício (Si): aumenta a resistência à corrosão e previne a carburização à altas temperaturas **HEDSTRÖM (2005)**;
 7. Titânio (Ti), Nióbio (Nb) e Cobalto (Co): dão estabilidade ao aço e previnem a precipitação de nitretos e carbonetos de cromo ($Cr_{23}C_6$) **HEDSTRÖM (2005)**.

Salienta-se também que da mesma forma que alguns elementos de liga são adicionados para melhorar propriedades dos materiais, alguns elementos têm efeito contrário. **MUÑHOZ et al., (2004)** reporta que a presença de P, S e inclusões não metálicas têm um efeito negativo na resistência à corrosão por pite.

De modo geral, afirma-se que a resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis é, sem dúvida, função da composição química; de fato, a resistência à corrosão por pite (ou a modificação do potencial de início destes para valores mais nobres) cresce com o aumento do “número equivalente à resistência à corrosão por pite” (PREN – *pitting resistance equivalent number*)” (**SEDRIKS, 1996**). Este número é calculado por:

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (5)$$

Para o aço UNS S30100, o PREN é caracterizado apenas pela quantidade de cromo presente em sua composição (16-18%) apresenta índice de pite máximo de 16. Já para os aços que contém Mo e N em sua composição, como o aço UNS S31600 o valor do índice de pite sobe para 27,9.

Segundo **ROBERGE (1999)**, o PREN também pode ser calculado por:

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

Para este modelo o símbolo “x” apresentado se refere à porcentagem de nitrogênio, sendo que para um aço inoxidável austenítico $x=30$ e para um aço inoxidável dúplex $x= 16$.



3.5. Técnicas eletroquímicas

3.5.1. Polarização potenciodinâmica

A técnica de polarização potenciodinâmica ou potenciocinética baseia-se no levantamento de uma curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio na direção anódica, a partir de um certo potencial e uma velocidade de varredura padronizada (**WOLYNEC, 2003**).

Estas curvas de polarização são representadas por diagramas de potencial de eletrodo (E) em função da densidade de corrente (i), e são obtidas através de um potenciostato. Este aparelho impõe ao eletrodo o potencial desejado com relação a um eletrodo de referência, além de medir também a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la por meio de um registrador. O conceito de densidade de corrente corresponde à corrente gerada dividida pela área exposta às reações (**MAGNABOSCO, 2001**).

A curva de polarização pode ter seu início no potencial de corrosão (E^*) que também é chamado de potencial de circuito aberto, ou em potenciais menores que o potencial de corrosão, situados em regiões onde predominam as reações catódicas.

Segundo **WOLYNEC (2003)**, um metal que sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, o potencial de corrosão (E^*). O mesmo pode ser facilmente determinado, pela medida direta do potencial do metal com relação a um eletrodo de referência.

Na Figura 11 está representado um esquema típico de curva de polarização de um aço inoxidável em meio ácido, onde são observadas as regiões catódica (abaixo de E^*) e anódica (acima de E^*) sendo a última dividida em regiões ativa, passiva e transpassiva.

Na região anódica ativa, ocorre uma variação na densidade de corrente com o aumento do potencial, enquanto que na região anódica passiva, ocorre a formação de películas aderentes ou a estabilização das mesmas, o que leva esta região a uma baixa densidade de corrente e portanto baixa taxa de corrosão; o começo da região anódica passiva se dá pelo chamado potencial de início de passivação (E_{pp}), e a partir deste há a formação de película passiva.

Na região anódica transpassiva ocorre a desestabilização das partículas e equilíbrios formados na região passiva dos aços inoxidáveis. Esta região, caracterizada pelo aumento da densidade de corrente, tem seu início no chamado potencial de início da região anódica transpassiva (E_{trans}). (MAGNABOSCO, 1996).

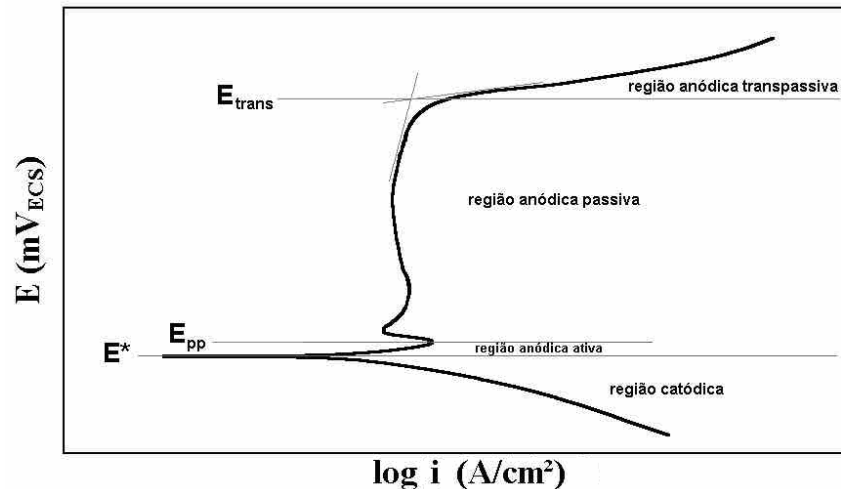


Figura 11. Esquema de curva de polarização típica de aço inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva (MAGNABOSCO, 2001).

3.5.2. Polarização cíclica

A polarização cíclica é utilizada para testes de corrosão por pite, e é uma técnica relativamente rápida para comparar a resistência à corrosão por pite de várias ligas

(MUÑOZ et al. , 2004). A Figura 12 traz uma representação de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável contendo cloreto.

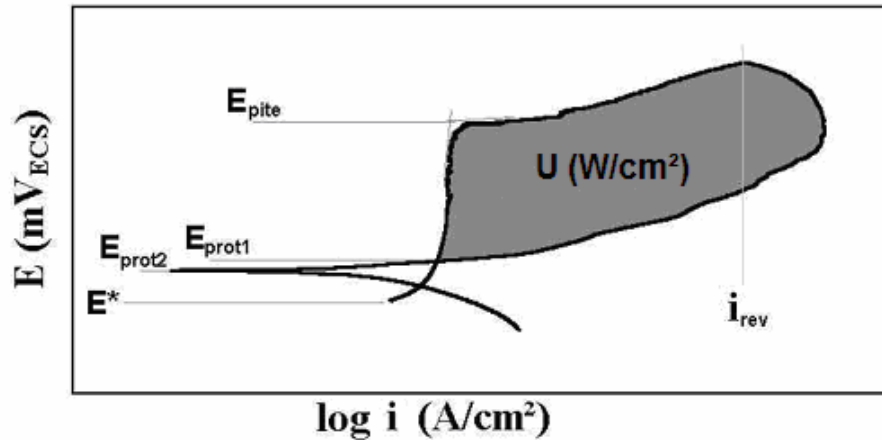


Figura 12. Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E^* : potencial de corrosão. E_{prot1} e E_{prot2} : potenciais de proteção. E_{pite} : potencial de pite. i_{rev} : densidade de corrente de reversão (MAGNABOSCO, 2001).

A partir do potencial de corrosão, ocorre um aumento do potencial atingindo o chamado potencial de pite (na figura E_{pite}), que representa a resistência do material à formação de pites. Sendo assim, quanto maior o potencial de pite, maior a resistência à corrosão por pite do material na solução em estudo.

Após atingir o potencial supracitado, ocorre um aumento da densidade de corrente, caracterizando crescimento dos pites, até atingir o chamado i_{rev} , onde a varredura é revertida.

Quando a curva dirige-se aos potenciais catódicos e atinge a curva original tem-se o E_{prot1} , chamado de potencial de proteção, o qual é caracterizado por garantir que abaixo do mesmo não existe a possibilidade de quebra da película passiva, ou de sua regeneração.

Considerando-se que a área do gráfico de polarização é dada pela equação (7):

$$A = E \cdot i \quad (7)$$



Sendo o potencial medido em J/C e a densidade de corrente em A/cm², através de análise dimensional apresentada na equação 8, tem-se que o laço da histerese do gráfico de polarização potenciodinâmica cíclica em W/cm², caracterizando a potência de repassivação dos pites formados.

$$E \cdot i = \left[\frac{J}{C} \right] \cdot \left[\frac{A}{cm^2} \right] = \left[\frac{J}{C} \right] \cdot \left[\frac{C}{cm^2 \cdot s} \right] = \left[\frac{J}{cm^2 \cdot s} \right] = \left[\frac{W}{cm^2} \right] \quad (8)$$

Segundo **POTGIETER (1992 apud MAGNABOSCO, 2001)**, a área do laço da histerese indica a resistência à corrosão por pite de uma liga, pois quanto maior sua área, menor a resistência deste material à corrosão por pite. Para um dado procedimento experimental, quanto maior o laço da histerese, maior a potência necessária para a repassivação, portanto maior a dificuldade em restituir a passividade, e normalmente, maior o risco de ocorrência de corrosão localizada (**ROBERGE, 1999**).

Para o aço UNS S30100 estudos comprovam que o mesmo apresenta um maior potencial de pite quando em solução 0,6M de NaBr se comparado ao potencial medido numa a uma solução de mesma concentração de NaCl a 70°C como mostrado na Figura 13 (**GUO; IVES, 1990**).

Segundo **MAGNABOSCO; BRUNO (2006)**, numa solução de 0,6M NaCl é impossível a determinação do potencial de pite do aço UNS S30100 devido a formação de pites quando da imersão nesta solução. Por isso fez-se necessário o estudo da resistência à corrosão deste material em solução 0,6M NaBr,

Assim justifica-se a escolha de uma solução de NaBr para o estudo das variáveis microestruturais avaliadas neste trabalho, já que sua corrosividade é menor se comparada a uma solução de NaCl. Desta maneira, pode-se efetuar a comparação dos potenciais de corrosão (E^*), pite (E_{pite}), e de proteção (E_{prot1} e E_{prot2}) além da potência de passivação do aço inoxidável austenítico estudado.

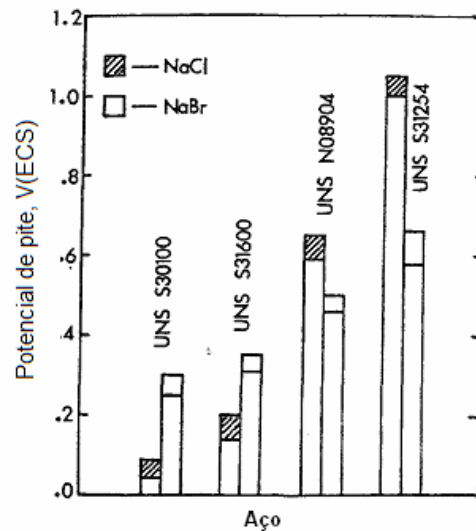


Figura 13. Comparação dos potenciais de pite para quatro tipos de aços inoxidáveis austeníticos para soluções 0,6M contendo íons cloreto e brometo à 70°C. Indicados em cada barra estão as faixas medidas experimentalmente (GUO; IVES, 1990).

3.6. Influência da transformação martensítica na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis

Alguns autores afirmam que a formação de martensita induzida por deformação, influencia diretamente a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos.

PEGUET; MALKI; BAROUX (2007) afirmam que por deformação à frio tanto a espessura quanto a composição da película passiva podem ser alteradas. Estudos realizados pelos mesmos autores através de ensaios potencioestáticos com os aços AISI 304 em solução 0,1M NaCl + 2×10^{-4} M FeCl₃, registram que a frequência de iniciação de pites cresce com a porcentagem de trabalho a frio. Estes ensaios mostram que esta frequência apresenta máximos de 10% na deformação por tração e de 20% na redução por laminação a frio. A frequência de iniciação de pites foi registrada através de variações na densidade de corrente, que caracterizam o aparecimento de pites instáveis no material.



Os mesmos autores registram uma ligeira queda no potencial de pite em ensaios potenciodinâmicos para solução 0,5M NaCl, com o aumento de grau de encruamento. Para a amostra recozida, o potencial de pite encontrado foi de 325mV_{ECS}. Já para a amostra mais deformada (70% deformação) o mesmo potencial foi de 272 mV_{ECS} para a amostra recozida, caracterizando uma pequena diminuição na resistência à corrosão por pite do material estudado.

KUMAR; MAHATO; SINGH (2007) afirmam que a formação de martensita induzida por deformação diminui a resistência à corrosão devido à dissolução anódica seletiva do material que pode ser provocada por uma difusão de Cr durante a deformação, fato que pode influenciar na resistência à corrosão do material.

Estudos realizados pelo mesmo autor indicam que para o aço AISI 304L, o potencial de pite em solução 0,1N NaCl diminui com o aumento do grau de encruamento até 70% de deformação à frio. Para valores de deformação superiores à este, registra-se um aumento no potencial de pite.

Segundo o autor, embora se tenha registrado este comportamento, para o aço em estudo, o potencial de pite não possui relação direta com a transformação martensítica, pois para o ensaio à temperatura criogênica foi registrada uma maior fração de martensita α' , porém os potenciais de pite são próximos aos deformados à temperatura ambiente. Acredita-se que a mudança no potencial citado pode ser explicada devido à efeitos de tensões residuais internas no material, textura de cristais, ou uma combinação destes.

Devido à diferenças de comportamento eletroquímico apresentadas nos trabalhos apresentados anteriormente, faz-se necessária a investigação da influência da transformação martensítica na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico UNS S30100.

4. METODOLOGIA

4.1. Material utilizado

Para a realização dos experimentos foi utilizado o aço inoxidável UNS S30100 (AISI 301) de composição apresentada na tabela 3 abaixo:

Tabela 3. Composição química em % massa do aço UNS S30100 em estudo.

C	Cr	Si	Mo	Ni	Mn	S	P	Fe
0,046	17,66	0,28	0,25	7,91	1,44	0,029	0,026	balanço

Este aço foi adquirido na forma de barras de 19,5mm de diâmetro, e em seguida usinado na forma de corpos-de-prova para ensaios de tração segundo a norma ASTM E8M-04, segundo o desenho da Figura 14.

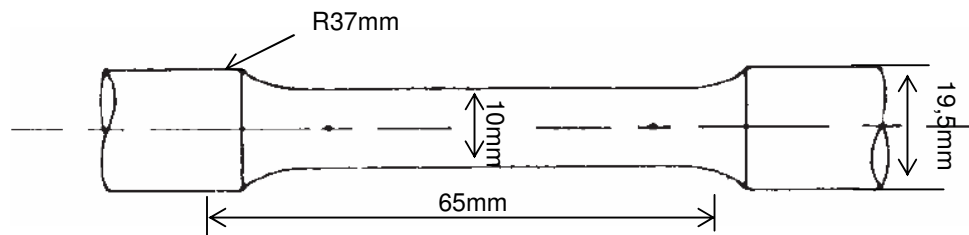


Figura 14. Desenho do corpo-de-prova de tração (ASTM E48M-04).

4.2. Tratamento térmico

As amostras foram recozidas por 8 horas a 1200°C utilizando-se forno poço (Figura 15) sob atmosfera de N₂ para evitar oxidação excessiva, com posterior resfriamento em água. O procedimento justifica-se pois segundo (DOUTHETT, 1994) carbonetos de cromo são estáveis entre 425 e 900°C, e portanto o recozimento necessita ser superior a esta temperatura visando evitar este tipo de precipitação. O resfriamento a partir da temperatura

de recozimento deve ser feito rapidamente a fim de assegurar que o carbono dissolvido permaneça em solução sólida, para que não ocorra a precipitação de carbonetos de cromo em contornos de grão durante o resfriamento e o conseqüente fenômeno de sensitização.



Figura 15. Fornos do Laboratório de Materiais Metálicos do Centro Universitário da FEI.

4.3. Ensaio de tração

Para estudar a corrosão por pite em diferentes graus de encruamento, realizaram-se ensaios de tração utilizando-se a máquina de ensaios de tração universal MTS 810.25 (Figura 16) do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI (CDMatM-FEI). Os ensaios de tração foram interrompidos em diferentes deformações plásticas uniformes, obtendo-se diferentes graus de encruamento.



Figura 16. Máquina universal de ensaios (MTS 810.25) do Laboratório de Materiais Metálicos do Centro Universitário da FEI.

O objetivo do projeto é estudar amostras com diferentes graus de deformação plástica uniforme através de tração uniaxial. Sendo assim, após a determinação de curva tensão-deformação até a ruptura de um corpo-de-prova, adotou-se as porcentagens de deformação como 5, 10, 20, 30 e 38%. Após este processo, os corpos-de-prova de tração foram lixados até granulometria de 600 *mesh* e polidos com óxido de cromo.

4.4. Preparação dos corpos-de-prova

Para a realização da caracterização microestrutural e para ensaios eletroquímicos os corpos-de-prova de tração foram cortados utilizando-se máquina de corte de precisão de pequenas dimensões *Struers Minitom* (Figura 17) e em seguida embutidos em resina termofixa de cura a quente (baquelite). As amostras foram lixadas até a granulometria de 600 *mesh* e polidos com pasta de diamante de granulação de 6 μm , 3 μm e 1 μm . A tabela com o procedimento do polimento das amostras segue apresentada na tabela 4.



Figura 17. Máquina de corte de precisão Struers Minitom (STRUERS, 2007).

Tabela 4. Etapas de polimento das amostras.

Etapa	Lixa	Diamante	Lubrificante	Força	Tempo	Rotação
1	#220	-	Água	200N	2 min	150 rpm
2	#320	-	Água	200N	3 min	150 rpm
3	#500	-	Água	200N	4 min	150 rpm
4	-	6 μm	Álcool	200N	4 min	150 rpm
5	-	3 μm	Álcool	200N	4 min	150 rpm
6	-	1 μm	Álcool	200N	4min	150 rpm
7	-	1 μm	Álcool	120N	2 min	300rpm

A superfície de observação corresponde à seção longitudinal das amostras conforme desenho apresentado na Figura 18.



Figura 18. Etapas de preparação dos corpos-de-prova: corte na seção longitudinal do corpo-de-prova de tração.

4.5. Medidas magnéticas

Para avaliar a formação de martensita induzida por deformação, foram realizadas medidas magnéticas com ferritoscópio *Fischer MP-30* (Figura 19), calibrado com auxílio de padrões. O ferritoscópio é um equipamento que funciona através de uma caneta de leitura. Esta caneta contém um circuito magnético aberto, sendo a mesma encostada na superfície da amostra medindo-se a permeabilidade relativa deste circuito na mesma.

Estas medidas foram feitas em amostras embutidas. Para cada deformação foram feitas 30 medidas.



Figura 19. Ferritoscópio MP-30 Fischer .

4.6. Caracterização Microestrutural

Os corpos-de-prova metalográficos foram lixados e polidos conforme descrito no item 4.4 utilizando álcool etílico absoluto como lubrificante. Esta preparação foi feita com a ajuda de máquina de polimento automático Struers Abramin apresentada na Figura 20.

Para a revelação microestrutural, foi feito ataque eletrolítico com solução de 10% de ácido oxálico, a 6 Vcc de diferença de potencial por aproximadamente 30 segundos. Após o ataque as amostras foram lavadas com água corrente em abundância e em seguida a superfície a ser observada foi seca através de evaporação com álcool etílico absoluto e jato de ar quente. A análise metalográfica foi feita com o auxílio de microscópio óptico LEICA DMLM (Figura 21).



Figura 20. Máquina de polimento automático Struers Abramin.



Figura 21. Microscópio óptico LEICA DMLM.

Foi realizado também uma análise das inclusões do material segundo a norma **ASTM E 45-95**, a qual permite classificar o tipo de inclusão encontrada nos aços inoxidáveis.

Por análise microestrutural analisou-se também uma varredura das frações volumétricas de inclusões em função do diâmetro do corpo-de-prova através de *software* de análise de imagens (*Metallurgy* – LEICA DMLM). Este é baseado na determinação da fração de uma fase em um campo de observação definido.

4.7. Ensaio de polarização cíclica

Com o auxílio de um potenciostato AUTOLAB-20 (Figura 22) do Centro de Laboratórios Químicos da FEI (CLQ-FEI) e do *software GPES* realizou-se ensaios de polarização cíclica de seis séries de amostras. O acabamento das amostras embutidas foi

conferido por diamante de granulometria de 1 μ m, que foram em seguida secas com álcool etílico absoluto e jato de ar quente.



Figura 22. Potenciostato AUTOLAB-20 do CLQ-FEI.

Para realizar os ensaios de polarização anódica da amostra, deve-se fixar uma haste metálica através de um orifício feito na amostra embutida garantindo o contato elétrico entre as mesmas. Esta haste é conectada a um dos pólos de contato do potenciostato para a aquisição de dados. Para facilitar este acoplamento, e garantir o contato elétrico, foi feita previamente ao embutimento em baquelite a união da amostra com outro metal condutor através de um ponto de solda de estanho, aumentando a área disponível para a fixação da haste. Na Figura 23, é apresentada uma fotografia do esquema descrito.

Em seguida as amostras foram imersas em solução 0,1M de NaBr, naturalmente aerada. O ensaio de polarização teve seu início cinco minutos após a imersão partindo-se do potencial de circuito aberto. Foi realizada a varredura contínua com velocidade de 1 mV/s, revertendo-se o sentido de varredura quando a velocidade atingir 10⁻³ A/cm². Ao final da polarização as amostras foram lavadas com água destilada e deionizada, e secas

com álcool etílico e jato de ar quente para posterior análise por microscopia óptica. Foram realizados de 5 ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica por grau de deformação estudado, visando garantir a reprodutibilidade dos dados apresentados.

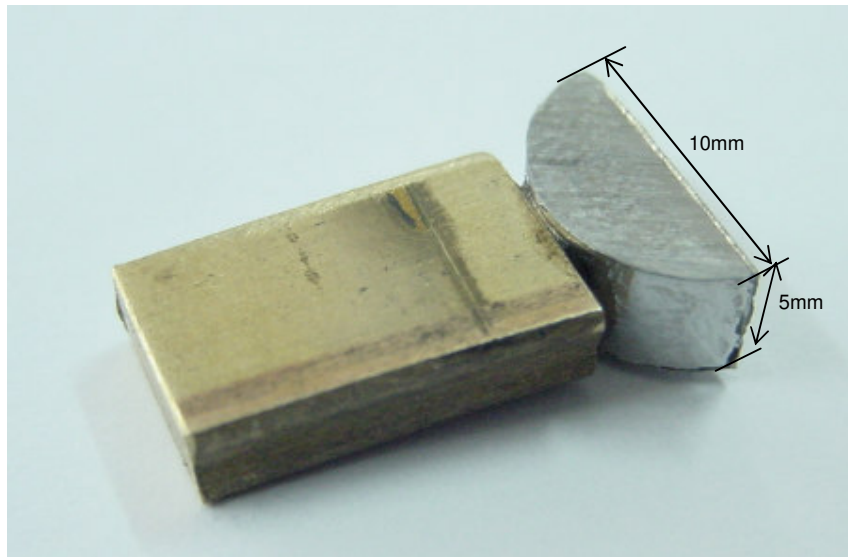


Figura 23. Corpo-de-prova do material solubilizado e sem deformação para ensaio de polarização anódica, ao qual foi fixado um suporte de cobre.

A partir das curvas de polarização cíclica foram obtidos os valores de: potencial de pite (E_{pite}); potenciais de proteção (E_{prot1} e E_{prot2}); potencial de circuito aberto (E_{corr}); e potência de repassivação dos pites formados (U). Um exemplo de como os potenciais foram obtidos segue apresentado na Figura 24.

Na Figura 25 é apresentado o método utilizado no cálculo da potência de repassivação. A área do laço da histerese corresponde à diferença das soma das integrais dos polinômios A e B pelo polinômio C, ou seja:

$$U(W / cm^2) = \left(\int_{ia}^{ib} \text{PolinômioA} + \int_{ib}^{ic} \text{PolinômioB} \right) - \int_{ia}^{ic} \text{PolinômioC} \quad (12)$$

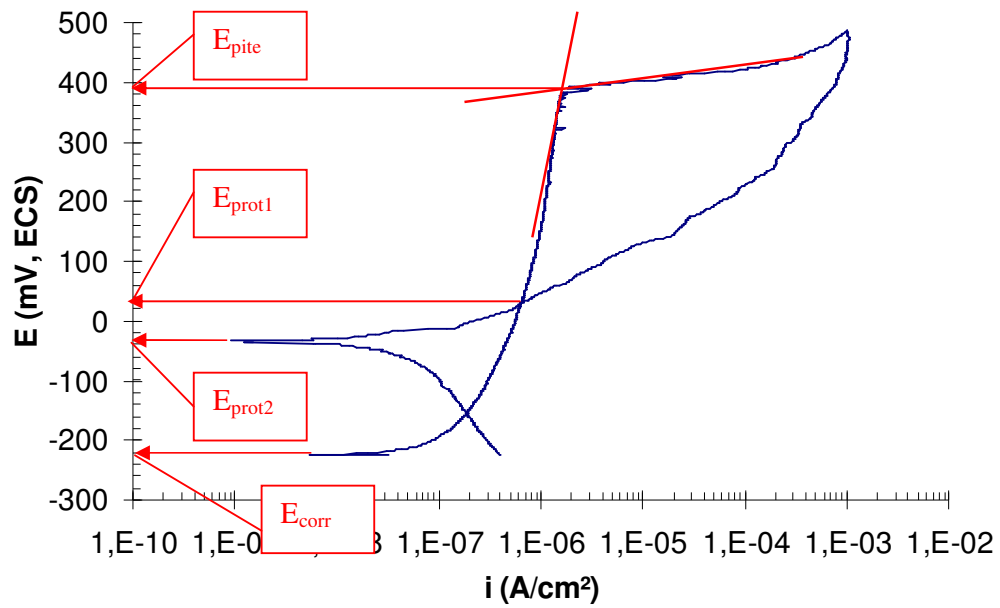


Figura 24. Potenciais lidos no ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica.

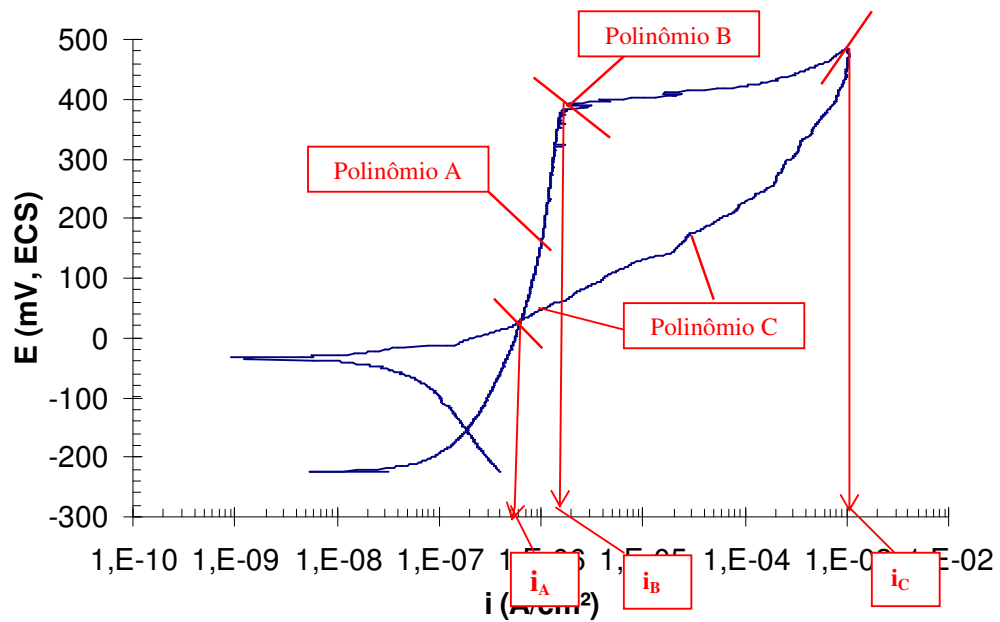


Figura 25. Método para o cálculo da potência de repassivação do gráfico de polarização potenciodinâmica cíclica obtido

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1. Ensaio de tração

A partir do ensaio de tração descrito no item 42, foi obtida a curva tensão-deformação da amostra recozida apresentada na Figura 26.

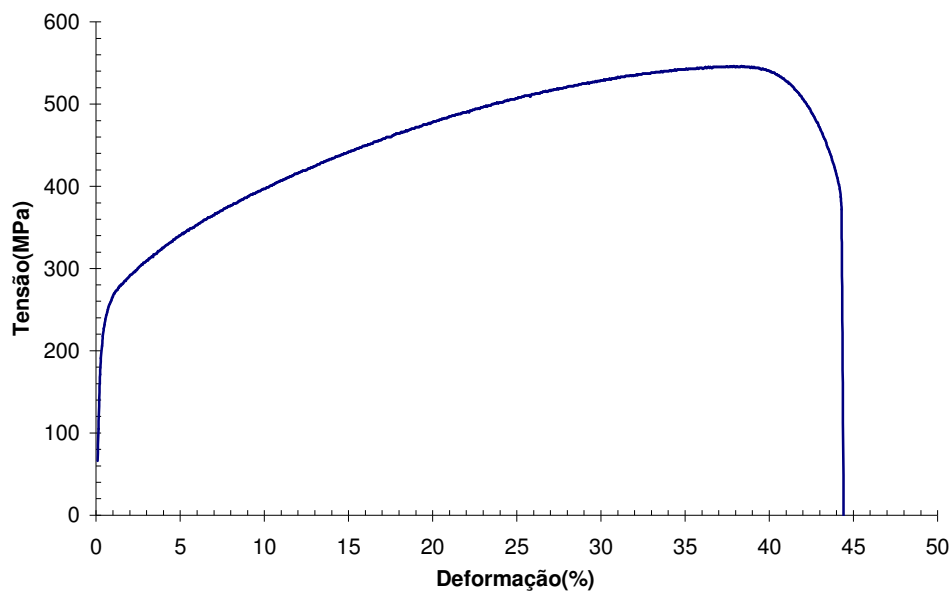


Figura 26. Curva tensão-deformação de amostra recozida por 8 horas a 1200°C do aço UNS S30100.

Analisando-se esta curva, decidiu-se por deformar as amostras em 5, 10, 20, 30 e 38%, evitando-se assim que ao atingir uma deformação superior a 38% ocorresse deformação plástica não uniforme, já que o objetivo do projeto é estudar amostras com diferentes graus de deformação plástica uniforme através de tração uniaxial.

5.2. Medidas magnéticas

A fração de martensita induzida por deformação em função da porcentagem de deformação (obtida com auxílio de ferritoscópio como descrito como no item 4.5) é apresentado na Figura 27.

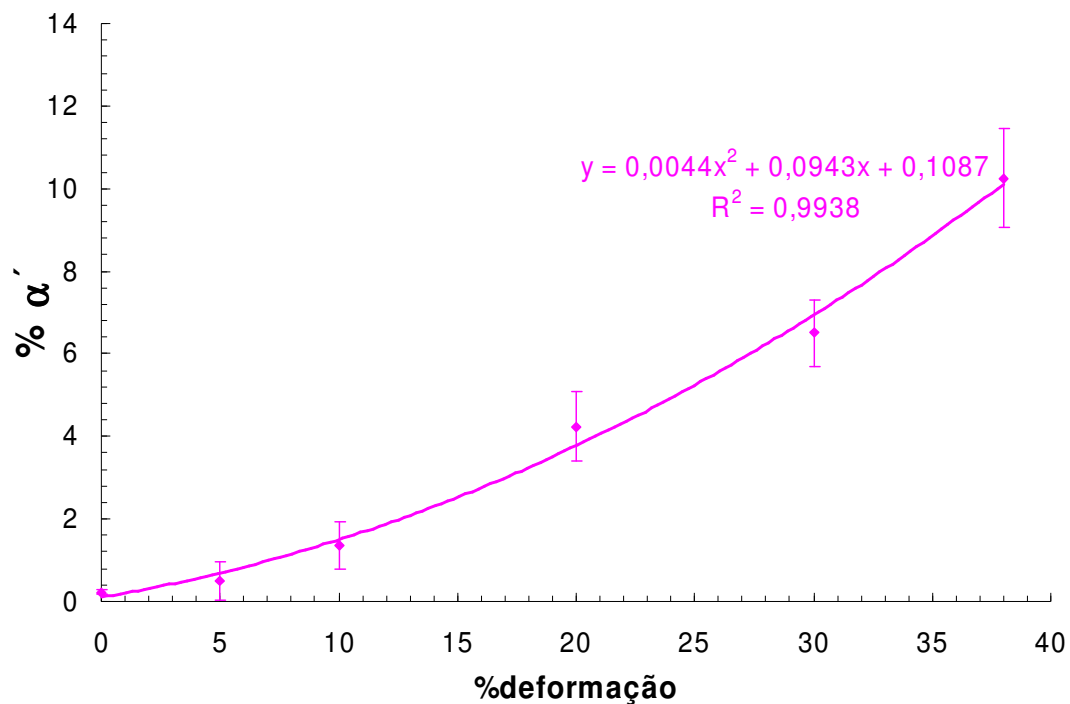
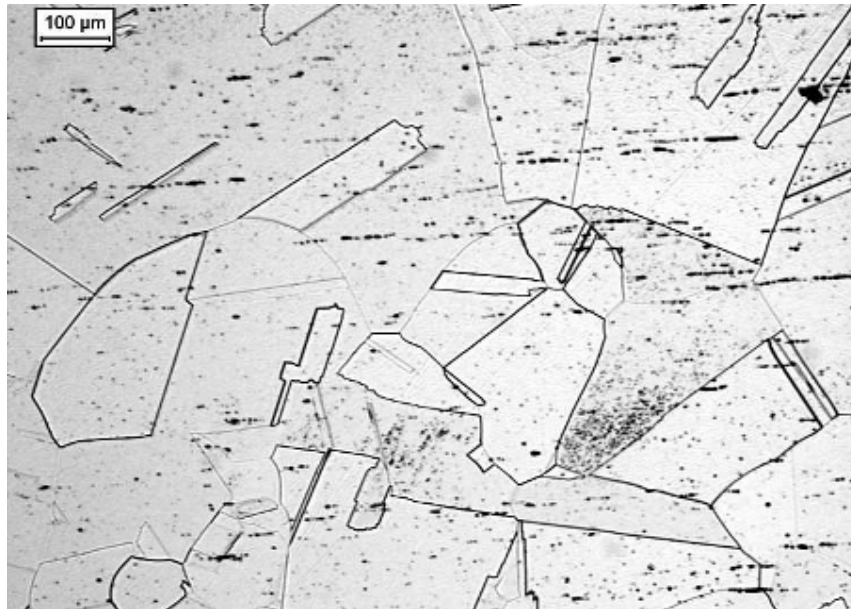


Figura 27. Gráfico comparativo apresentando as frações de martensita α' presentes nos corpos-de-prova para diferentes graus de deformação.

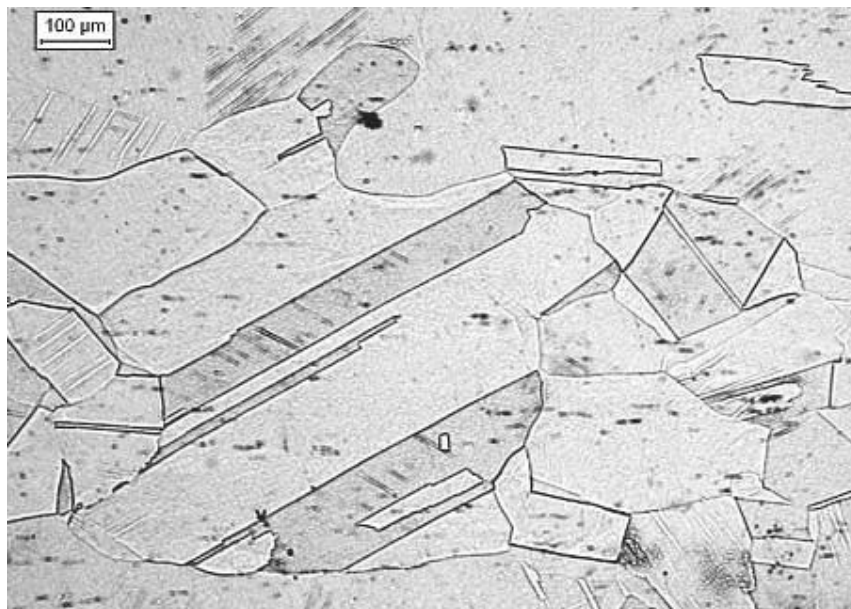
5.3. Caracterização Microestrutural

Após preparação metalográfica, descrita no item 46 do presente trabalho, e ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, obtiveram-se as micrografias 1 a 6. Na Micrografia 1 os grãos apresentados são isentos de linhas de deformação as quais indicariam a presença

de martensita α' . Nas demais micrografias as linhas de deformação citadas podem ser observadas.



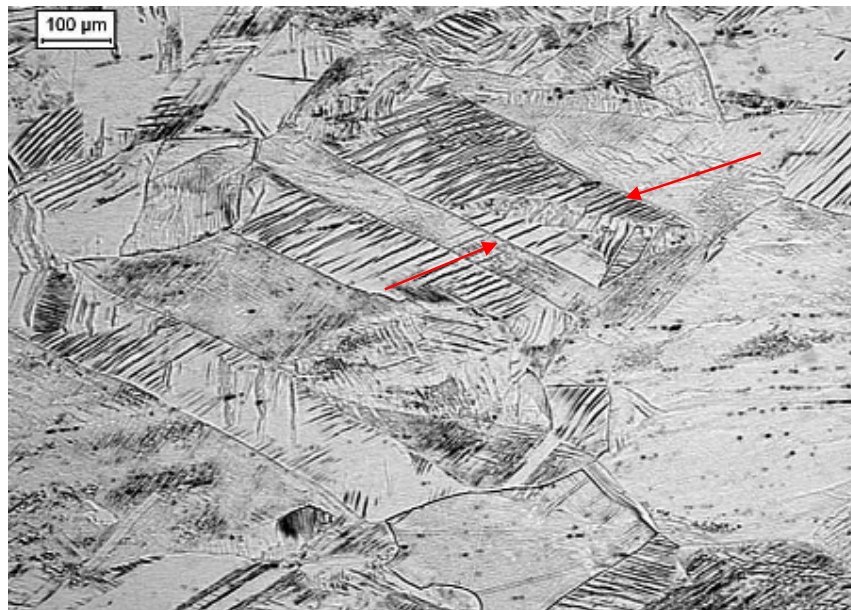
Micrografia 1. Amostra solubilizada. Grãos de Austenita e maclas.



Micrografia 2. Amostra com 5% de deformação por tração uniaxial à temperatura ambiente.



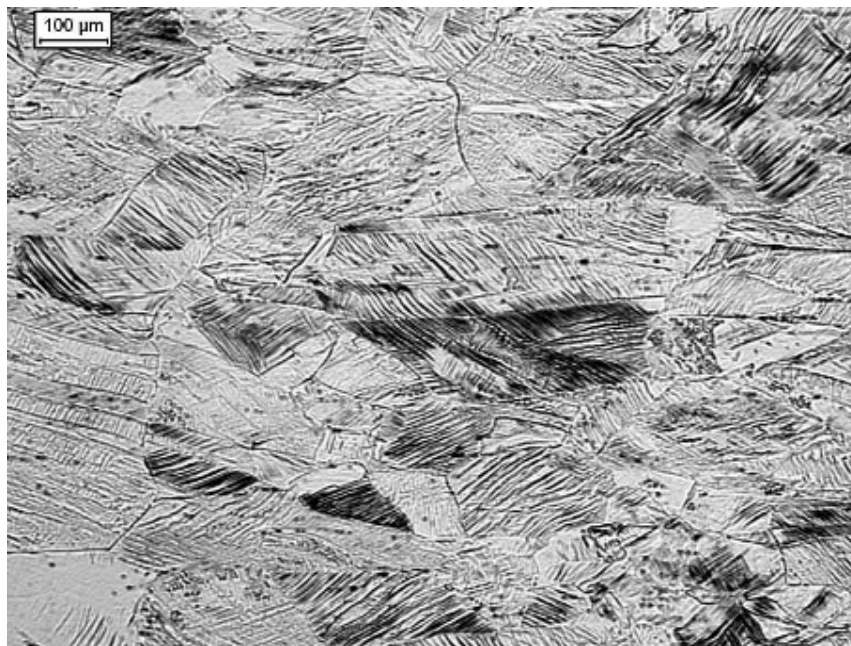
Micrografia 3. Amostra com 10% de deformação por tração uniaxial à temperatura ambiente.



Micrografia 4. Amostra com 20% de deformação por tração uniaxial à temperatura ambiente. A seta mostra lâmina de martensita limitada entre os contornos de grão e macla de austenita.



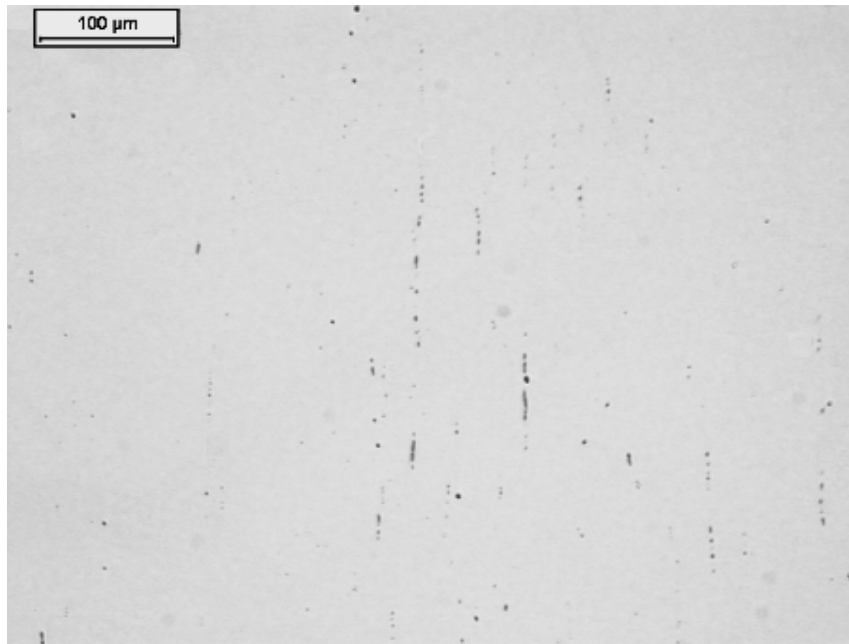
Micrografia 5. Amostra com 30% de deformação por tração uniaxial à temperatura ambiente.



Micrografia 6. Amostra com 38% de deformação por tração uniaxial à temperatura ambiente.

5.4. Análise de inclusões

Para a avaliação do tipo de inclusão presente no aço estudado utilizou-se a norma ASTM E 45-95, e para isto faz-se necessária micrografia da amostra solubilizada com um aumento de 100X. A micrografia citada segue apresentada na Micrografia 7, onde constata-se que as inclusões presentes no material são de sulfeto do tipo A 1^{1/2} e óxido globular do tipo D 1^{1/2} ambas de série fina.



Micrografia 7. Amostra solubilizada do aço UNS S30100 mostrando inclusões dos tipos óxido e sulfeto.

Através de análise de fração volumétrica de inclusões com auxílio de microscópio óptico LEICA DMLM e do *software Metallurgy*, foram obtidos os resultados apresentados nas figuras 28 a 33 mostrando que na região estudada – que corresponde à seccção longitudinal dos corpos-de-prova de tração e semelhantes às utilizadas nos ensaios eletroquímicos - a fração volumétrica de inclusões é aproximadamente uniforme. Os valores médios obtidos em cada grau de encruamento são indicados na Figura 33,

mostrando que como o esperado, a porcentagem volumétrica de inclusões é aproximadamente constante em função do grau de encruamento.

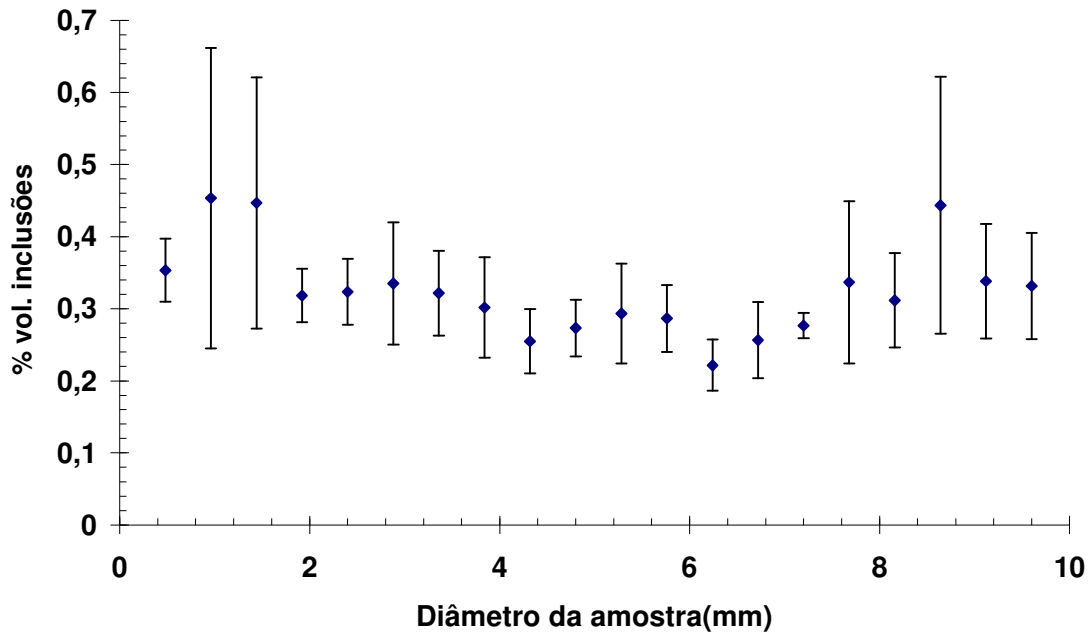


Figura 28. Fração volumétrica de inclusão em função do diâmetro da amostra solubilizada.

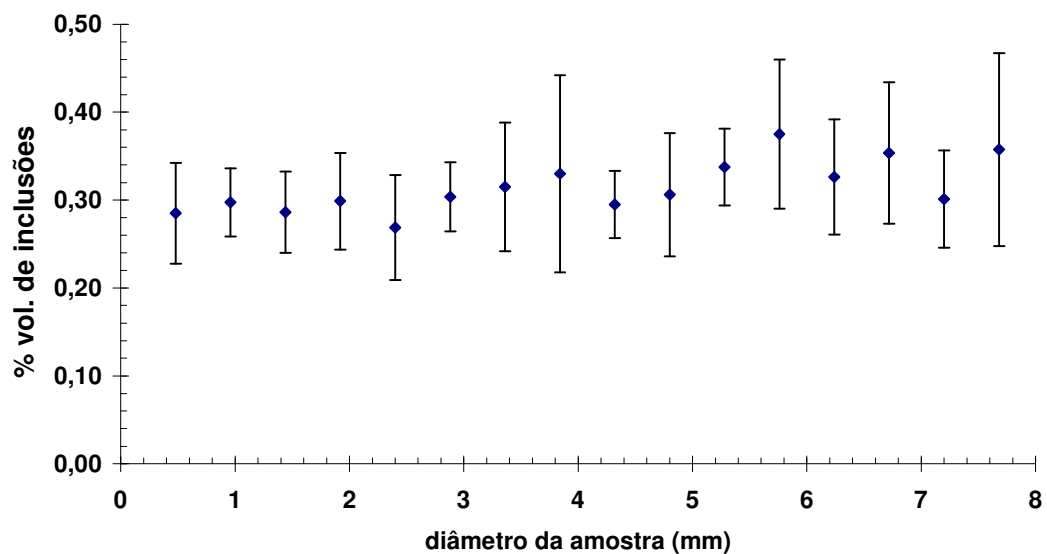


Figura 29. Fração volumétrica de inclusão em função do diâmetro da amostra com 5% de deformação.

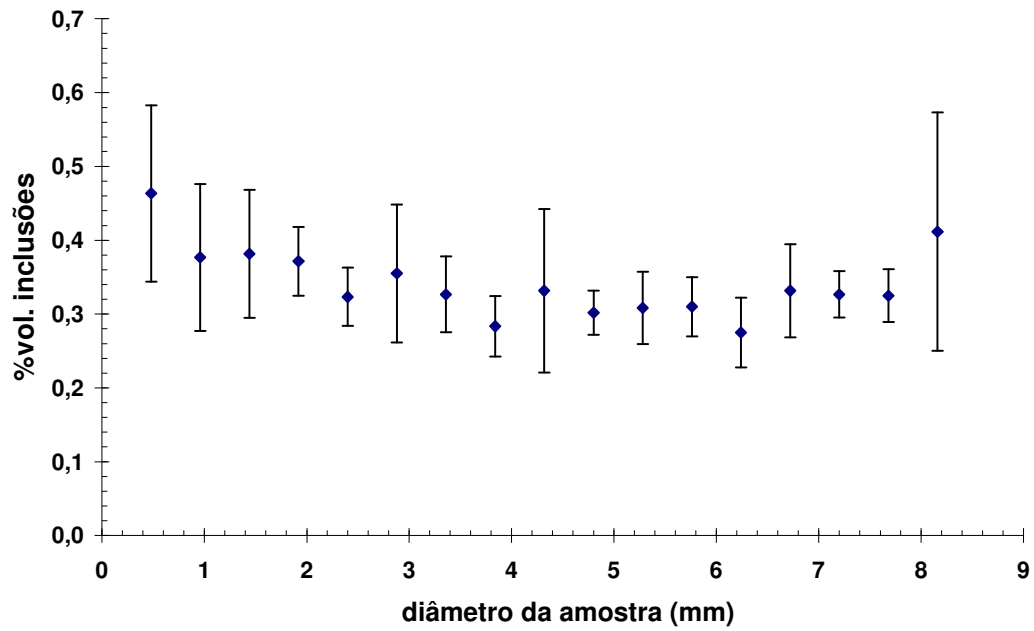


Figura 30. Fração volumétrica de inclusão em função do diâmetro da amostra com 10% de deformação.

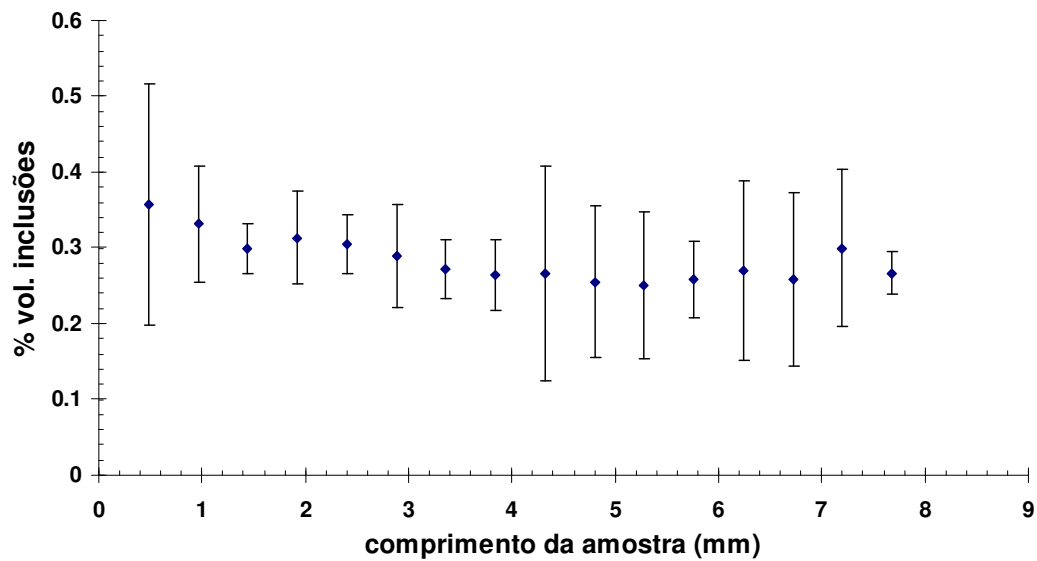


Figura 31. Fração volumétrica de inclusão em função do diâmetro da amostra com 20% de deformação.

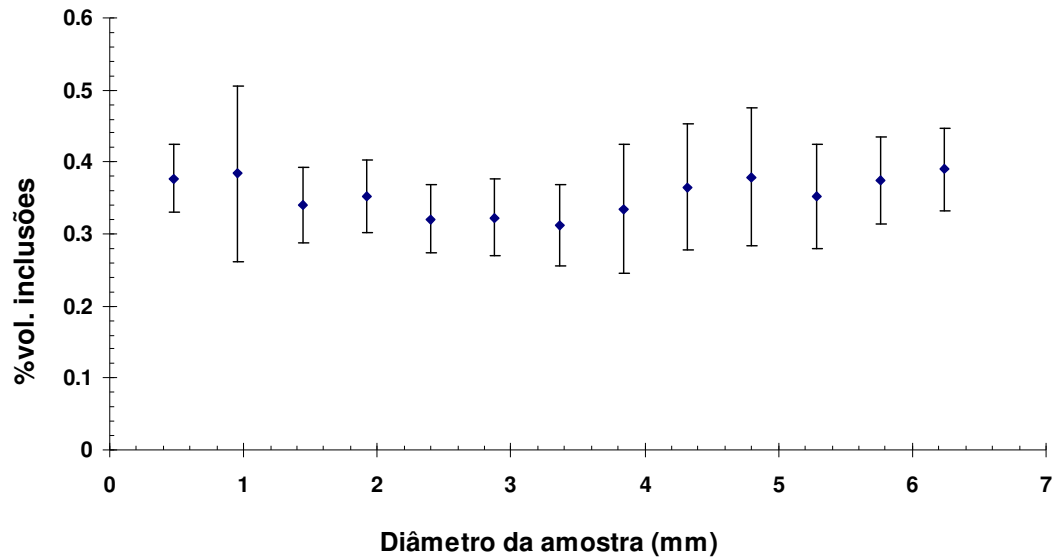


Figura 32. Fração volumétrica de inclusão em função do diâmetro da amostra com 30% de deformação.

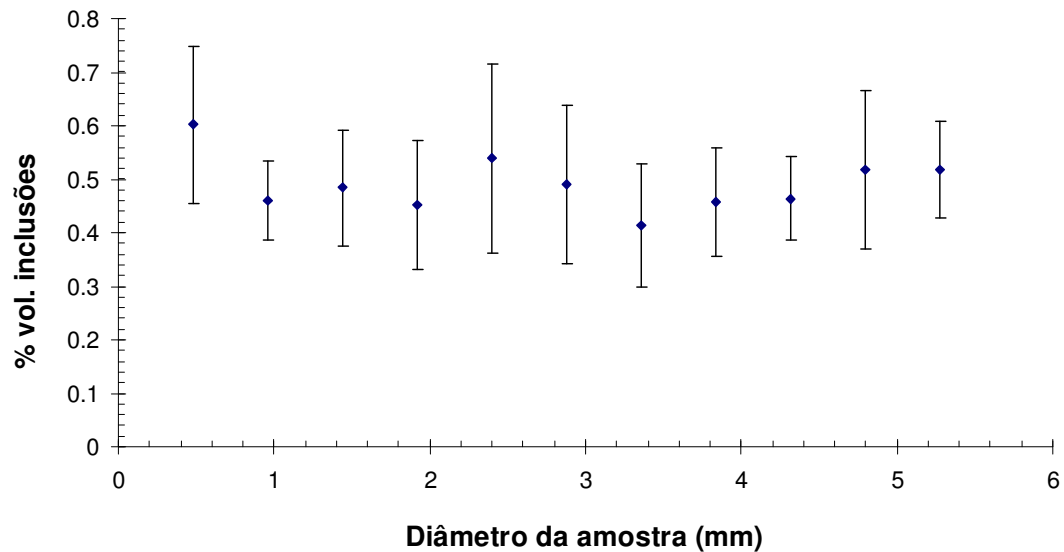


Figura 33. Fração volumétrica de inclusão em função do diâmetro da amostra com 38% de deformação.

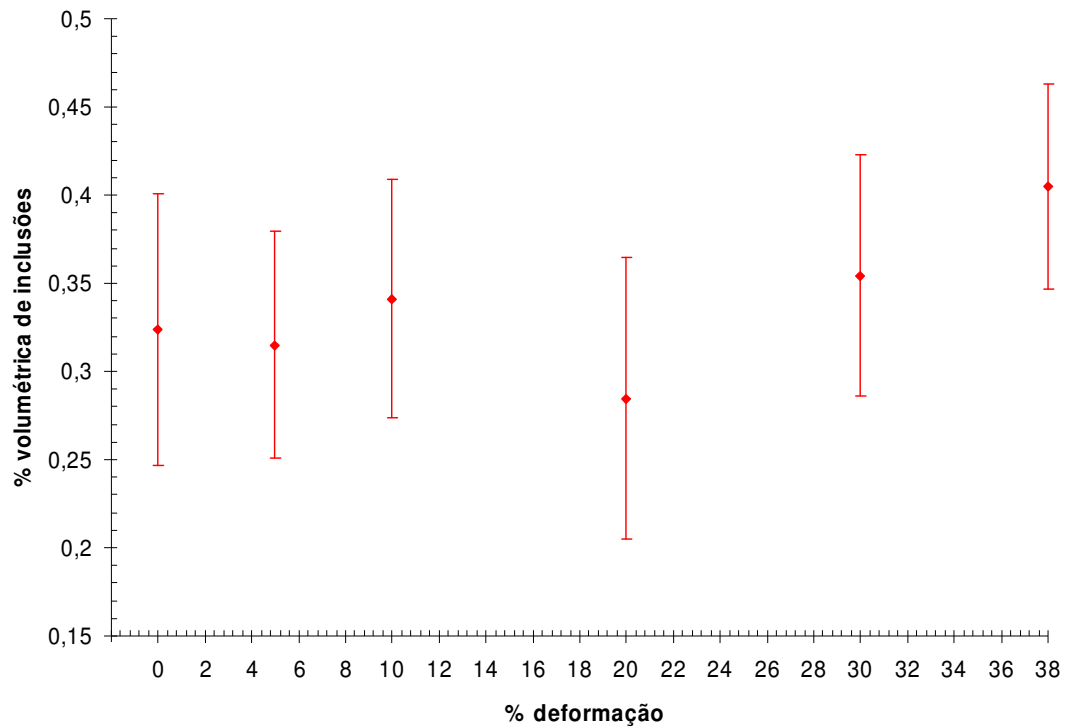


Figura 34. Perfil de porcentagem volumétrica de inclusões em função da porcentagem de deformação.

5.5. Ensaio de polarização

Através de ensaio de polarização cíclica, foram obtidas as curvas de polarização apresentadas nas figuras 35 a 40. As setas indicam o sentido de polarização. Através da Tabela 5 verificam-se os valores de potenciais de pite, corrosão, proteção, e a potência de repassivação obtidos a partir das curvas apresentadas.

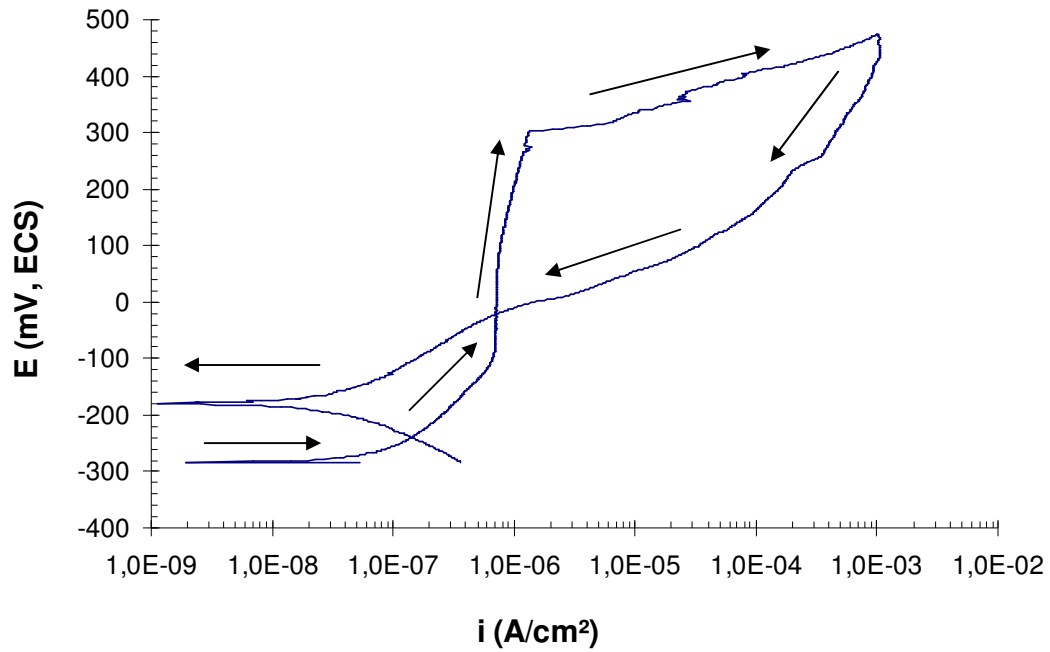


Figura 35. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,1 M NaBr para amostra solubilizada.

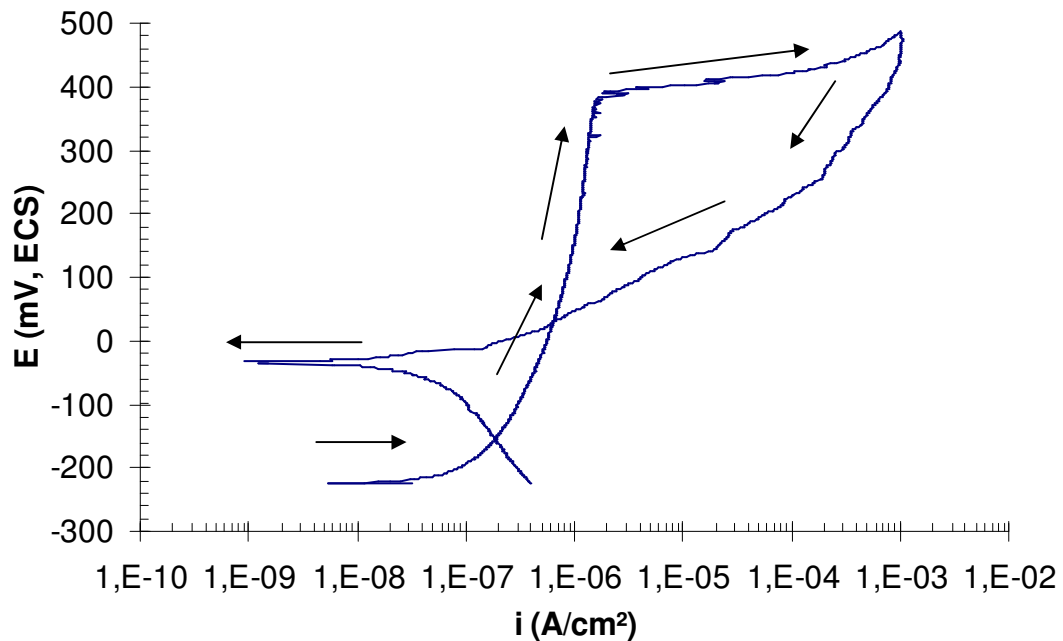


Figura 36. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,1 M NaBr para amostra com 5% de deformação. As setas indicam o sentido de polarização.

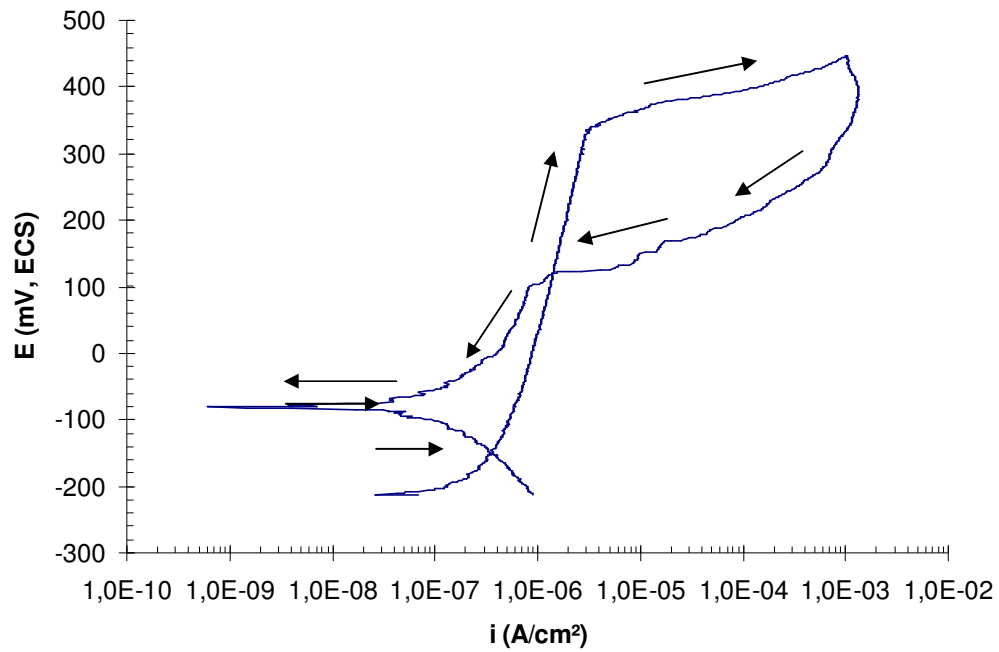


Figura 37. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,1 M NaBr para amostra com 10% de deformação. As setas indicam o sentido de polarização.

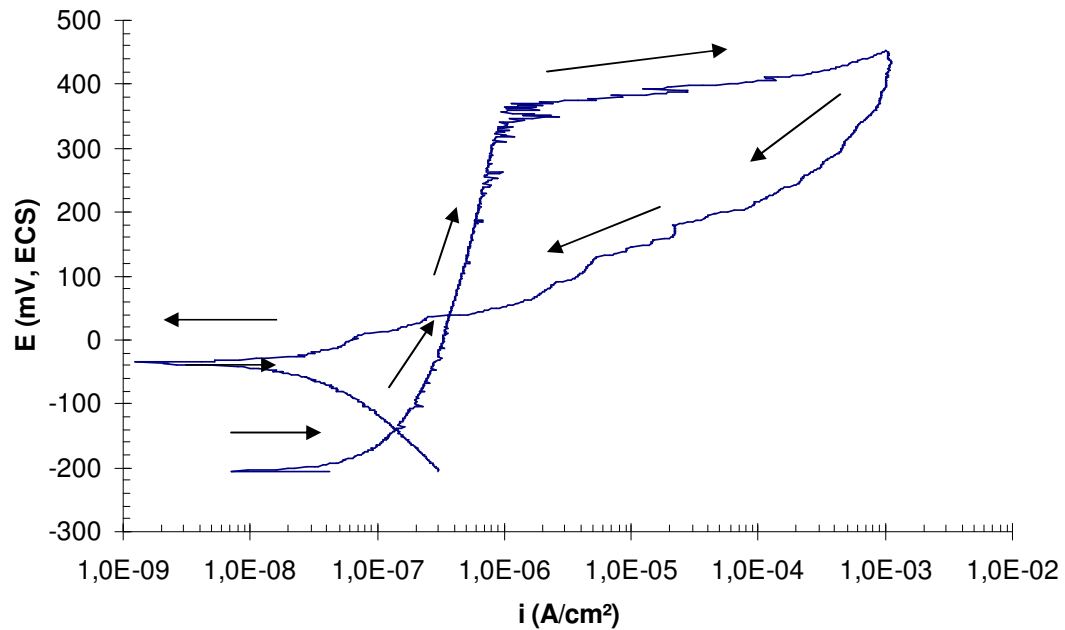


Figura 38. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,1 M NaBr para amostra com 20% de deformação. As setas indicam o sentido de polarização.

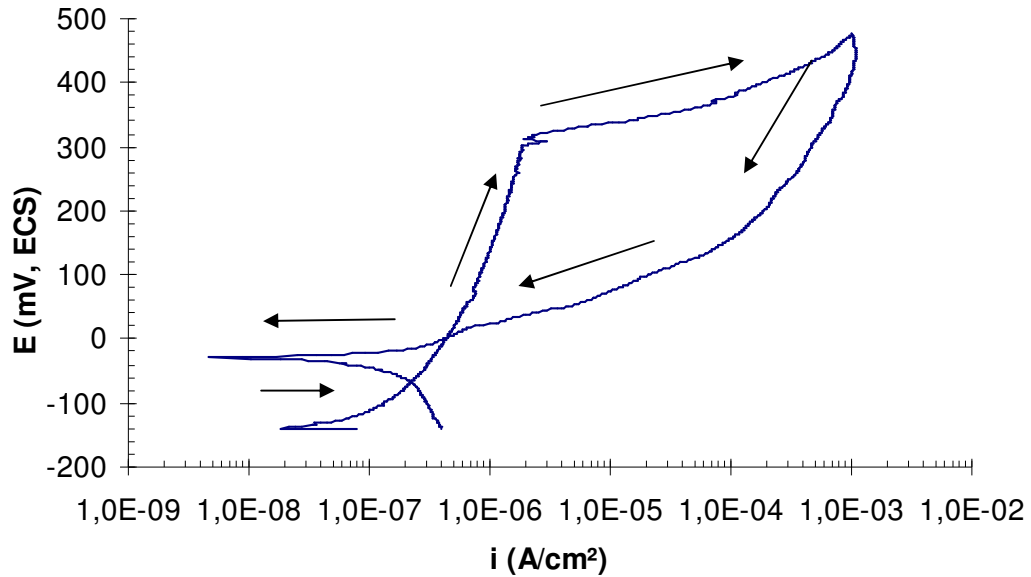


Figura 39. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,1 M NaBr para amostra com 30% de deformação. As setas indicam o sentido de polarização.

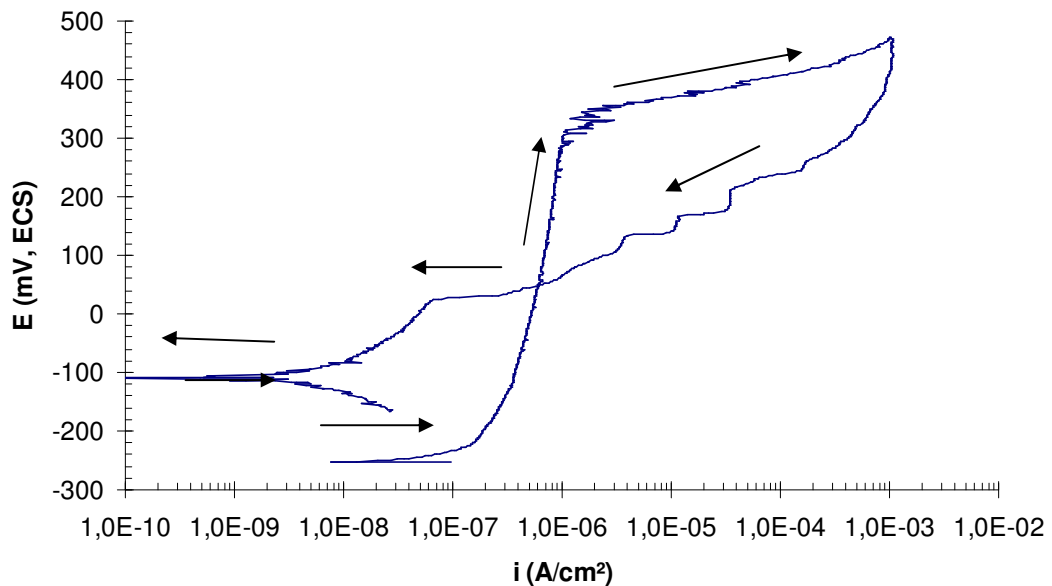


Figura 40. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,1 M NaBr para amostra com 38% de deformação. As setas indicam o sentido de polarização.



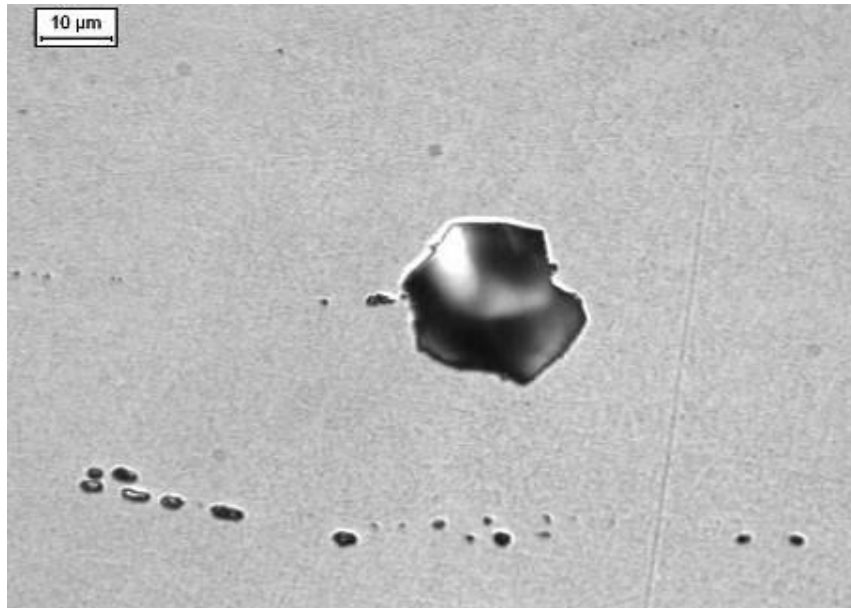
Tabela 5. Potenciais de corrosão (E^*), de pite (E_{pite}), de proteção (E_{prot1} , E_{prot2}), e potência de repassivação (U) na polarização cíclica em 0,1M NaBr.

Deformação	Solubilizada	5%	10%	20%	30%	38%
E^* (mV _{ECS})	-218±54	-201±40	-194±19	-208±40	-210±57	-201,7±62
E_{pite} (mV _{ECS})	345±24	310±59	335±52	333±40	350±23	297,2±15
E_{prot1} (mV _{ECS})	74±65	68±25	81±17	16±99	47±78	78,7±50
E_{prot2} (mV _{ECS})	-106±55	-61,8±62	-83±91,8	-29±54	-68±48	-60±84
U (C/cm ²)	0,13±0,02	0,1±0,06	0,15±0,07	0,1±0,04	0,16±0,07	0,11±0,02

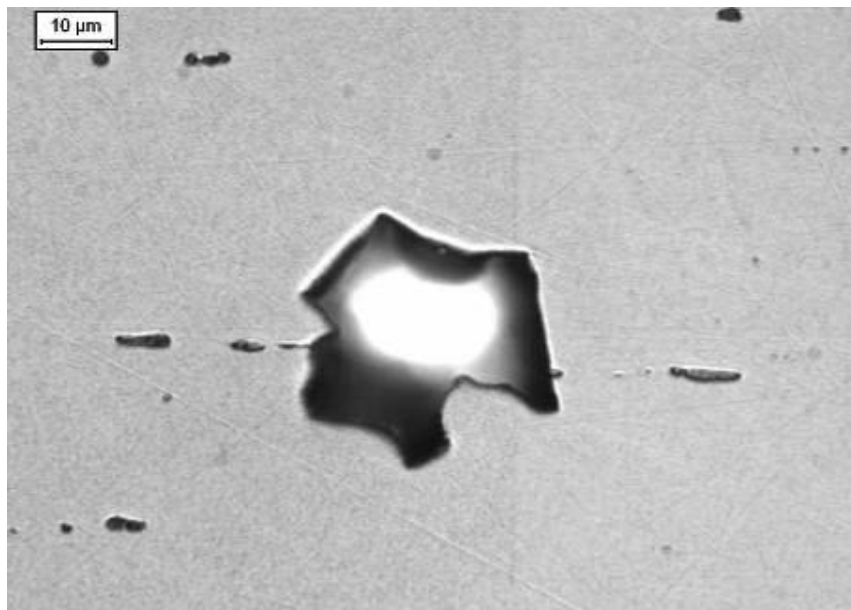
Após a polarização, os corpos-de-prova tiveram sua superfície analisada por microscopia óptica a fim de verificar a morfologia dos pites formados. Estas imagens são apresentadas nas micrografias 7 a 19. Observa-se nas micrografias apresentadas os pites formados nas amostras para diferentes deformações em solução 0,1M de NaBr, onde se constata que para todas as deformações houve a formação preferencial de pites em inclusões.

As micrografias de 20 a 25 apresentam amostras atacadas eletroliticamente com ácido oxálico 10%, a fim de se revelar os contornos de grão do material estudado, mostrando que os pites ocorreram preferencialmente em inclusões, embora deve-se salientar que se verificou a formação de um número pequeno de pites em contorno de grão (Micrografia 22).

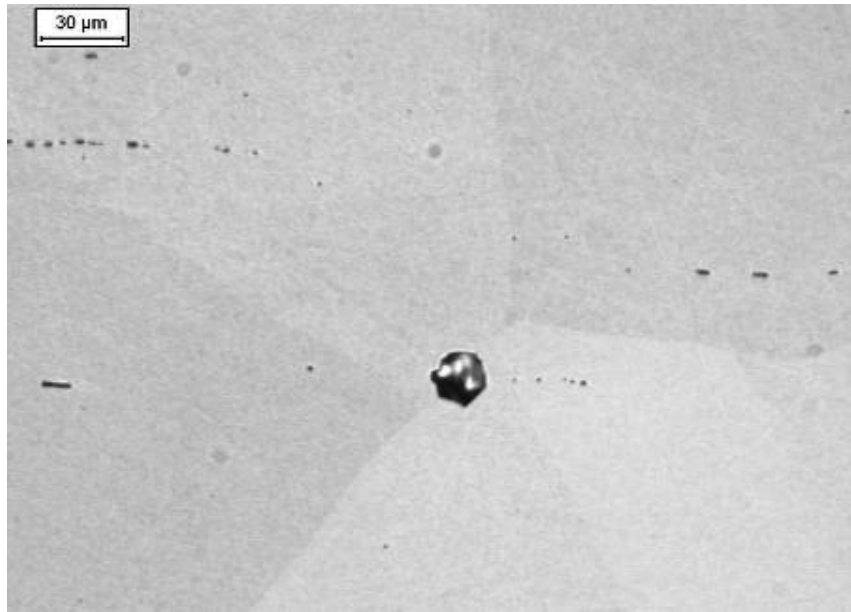
Conforme apresentado nas micrografias do presente trabalho, a morfologia dos pites encontrados na análise metalográfica são, de acordo com a classificação de **SHEIR (1993)** pites irregulares, pois estes não possuem forma definida.



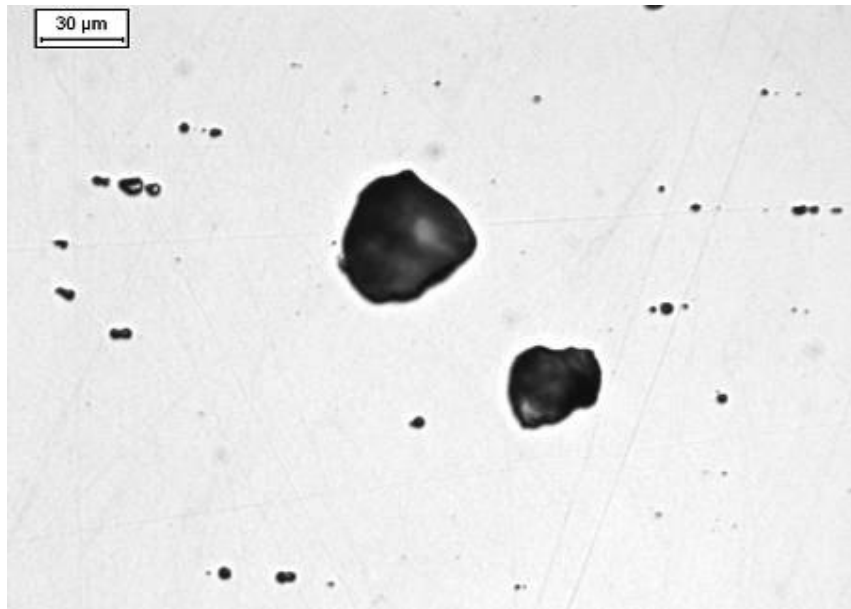
Micrografia 8. Amostra solubilizada após polarização cíclica 0,1M NaBr.



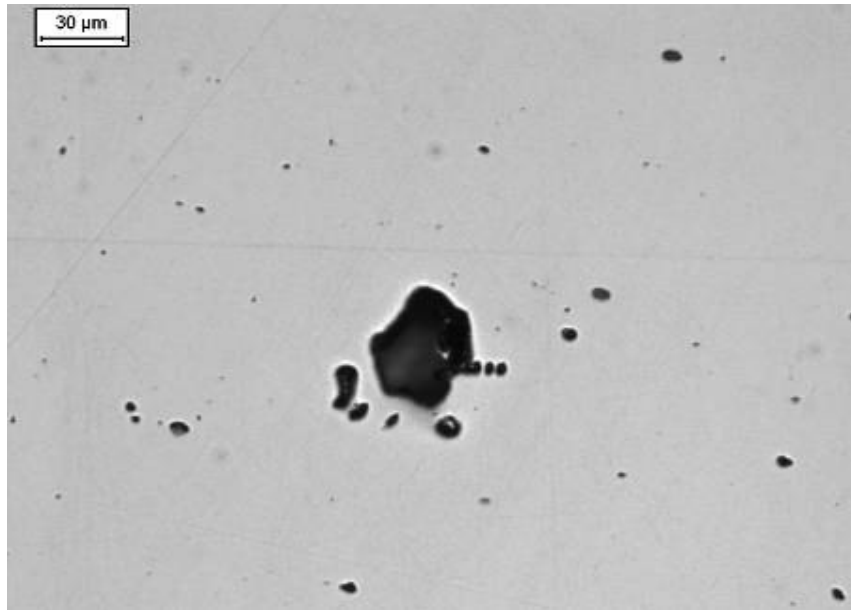
Micrografia 9. Amostra solubilizada após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pites preferencialmente em inclusões do material.



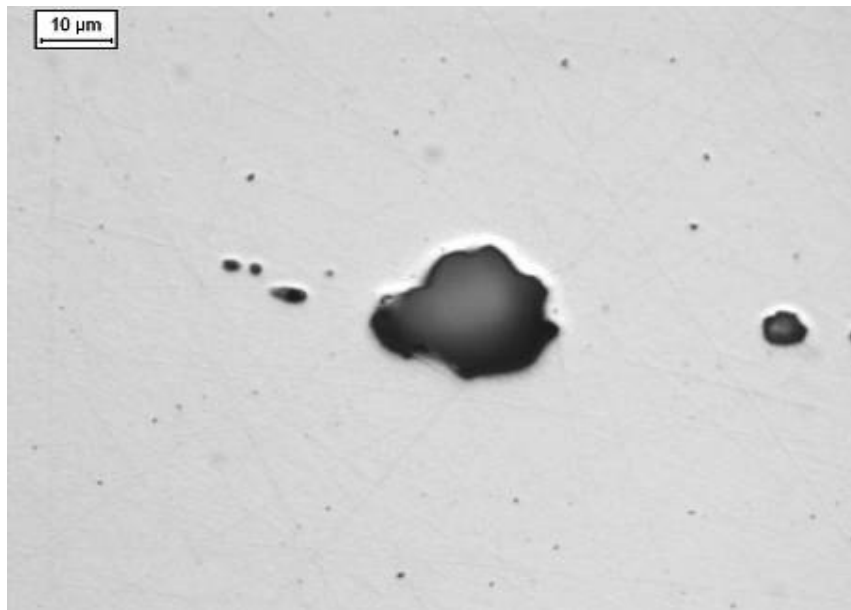
Micrografia 10. Amostra com 5% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pite em contorno de grão do material.



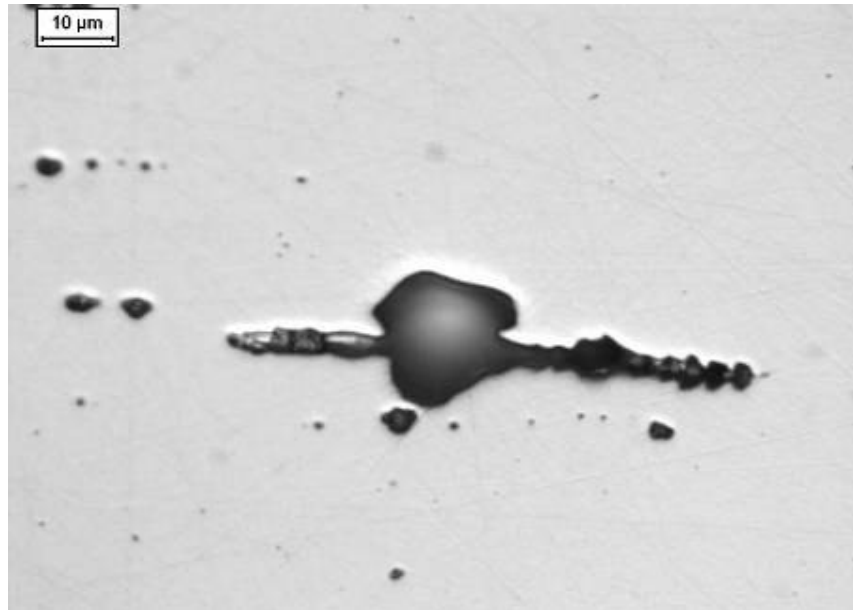
Micrografia 11. Amostra com 5% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr.



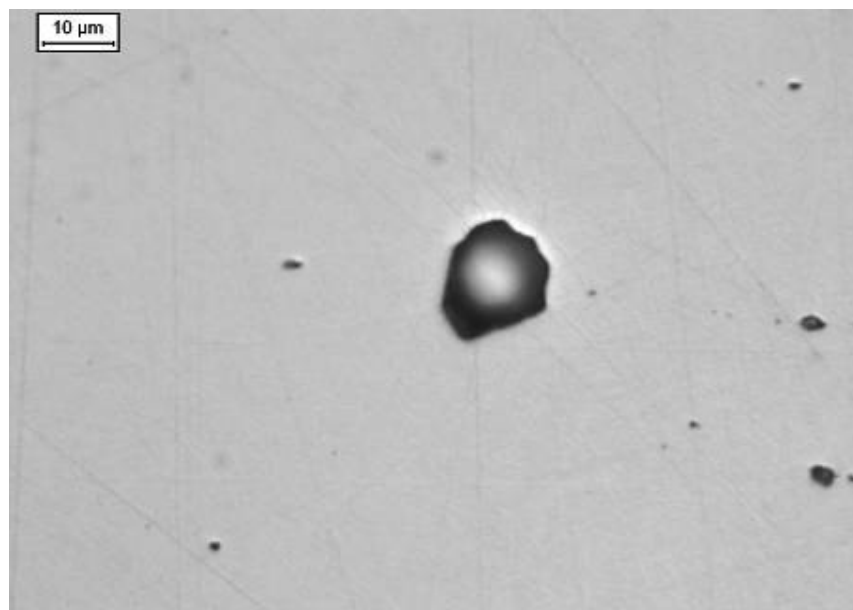
Micrografia 12. Amostra com 5% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pite em inclusões do material.



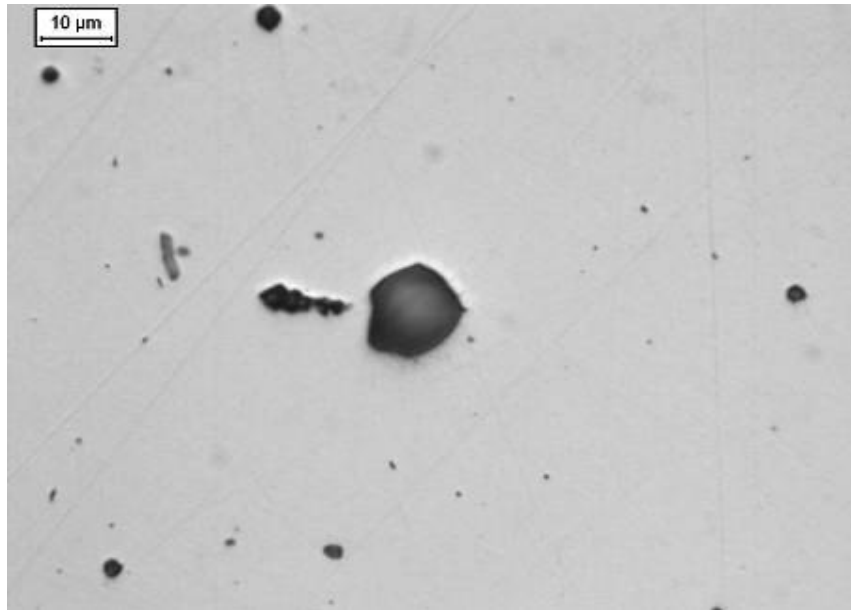
Micrografia 13. Amostra com 10% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr.



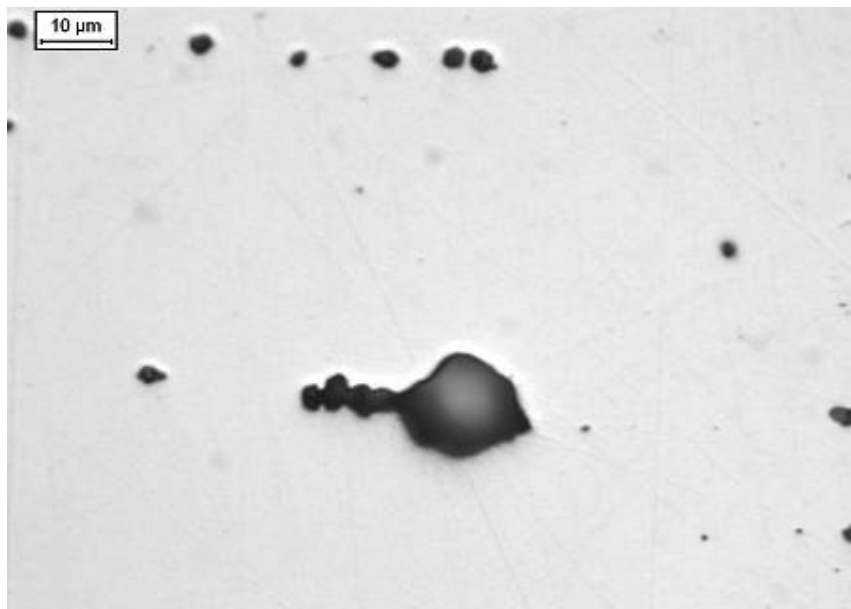
Micrografia 14. Amostra com 10% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr, após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pite em inclusões alinhadas do material.



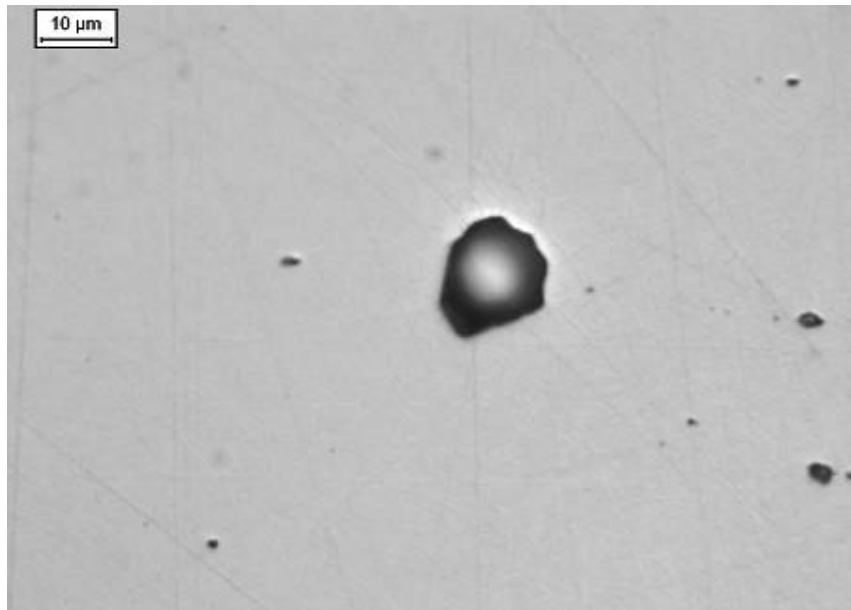
Micrografia 15. Amostra com 20% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr.



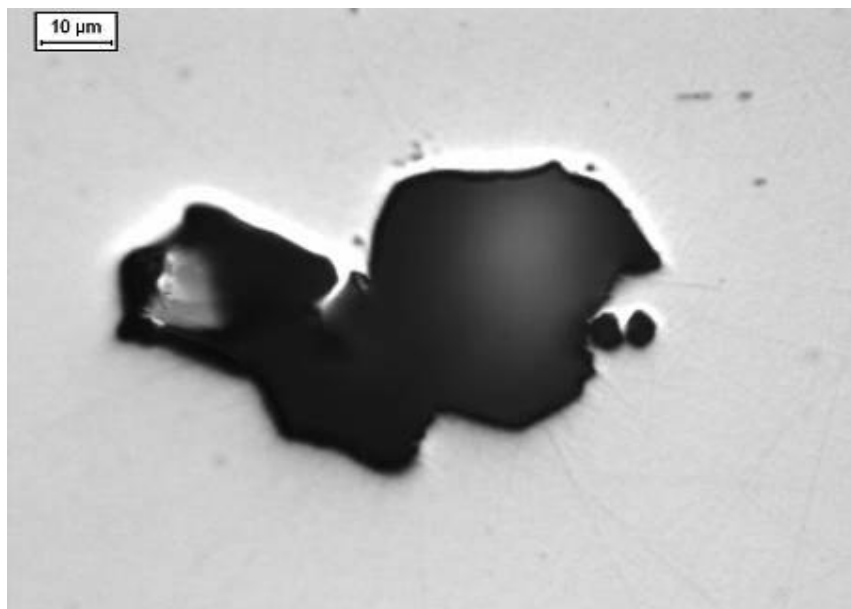
Micrografia 16. Amostra com 20% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr.



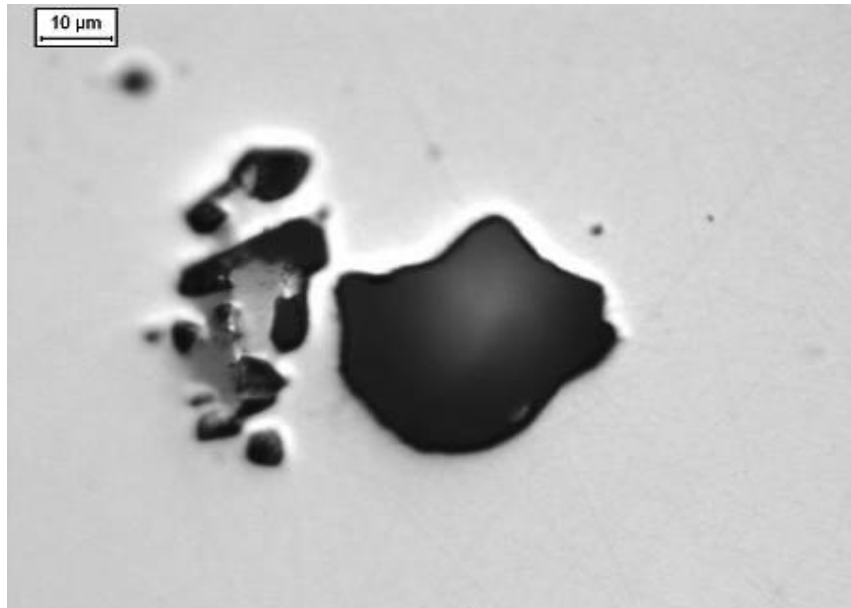
Micrografia 17. Amostra com 30% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pite em inclusões alinhadas do material.



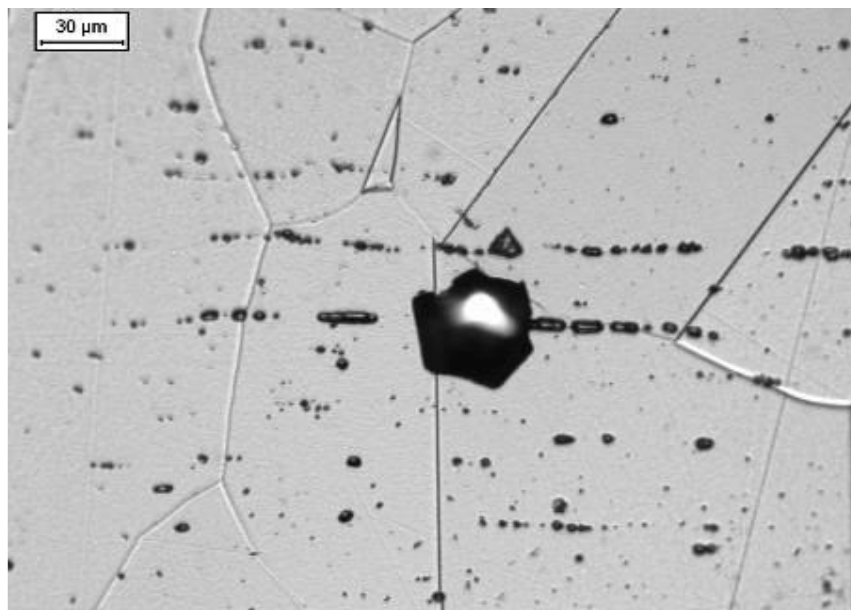
Micrografia 18. Amostra com 30% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr.



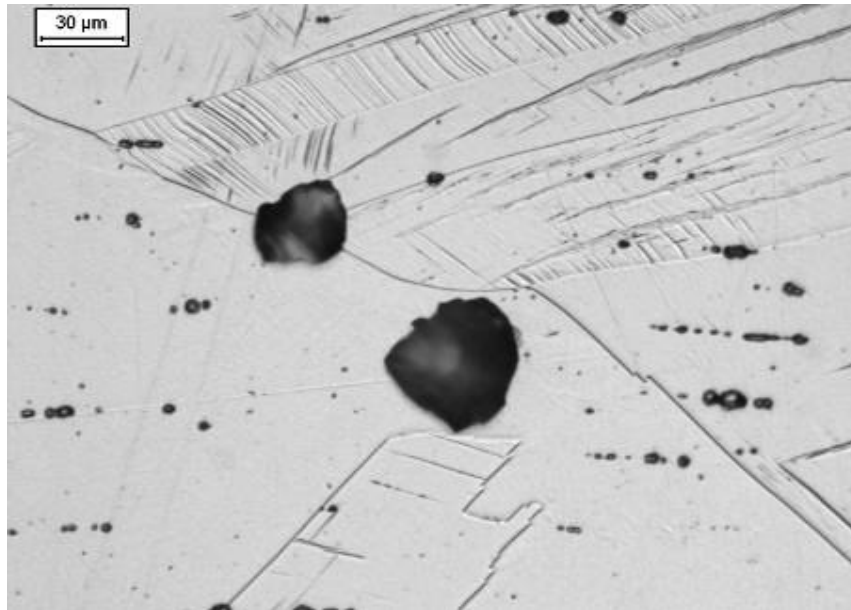
Micrografia 19. Amostra com 38% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pites irregulares.



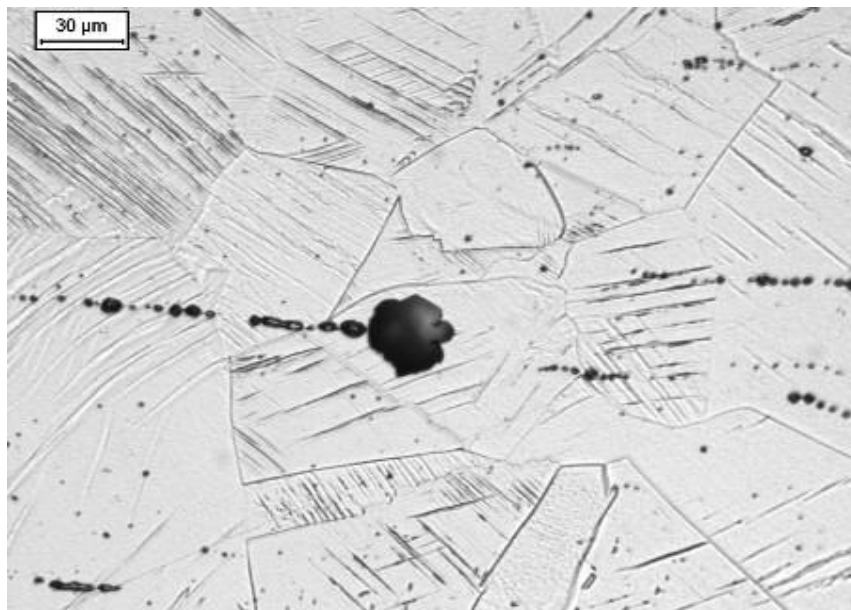
Micrografia 20. Amostra com 38% de deformação após polarização cíclica 0,1M NaBr, mostrando a formação de pites irregulares.



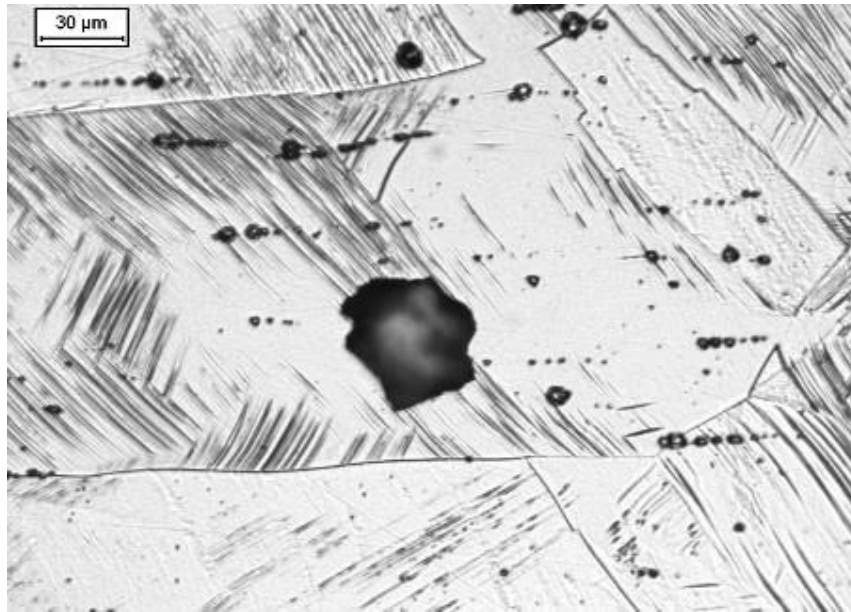
Micrografia 21. Amostra solubilizada após polarização cíclica em solução 0,1M NaBr. Ataque: Eletrolítico com ácido oxálico 10%.



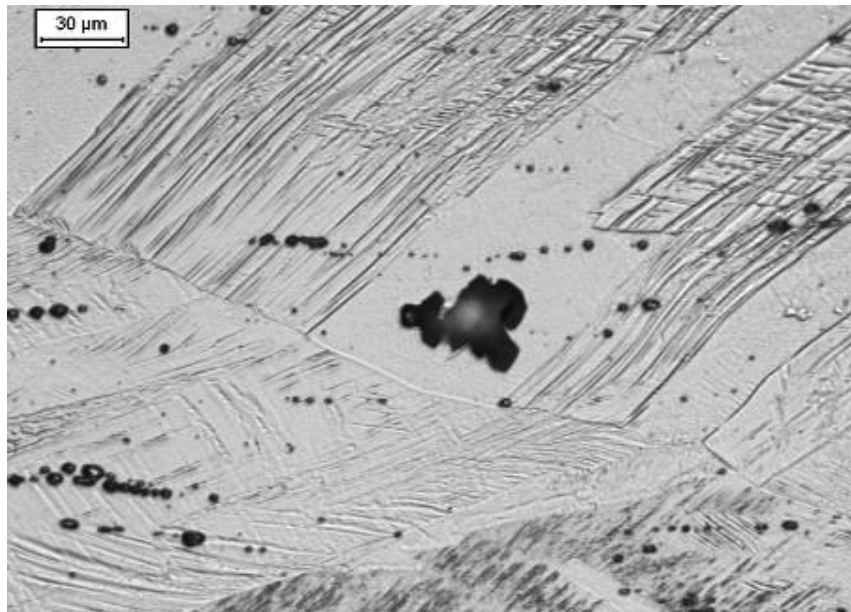
Micrografia 22. Amostra com 5 % de deformação após polarização cíclica em solução 0,1M NaBr. Ataque: Eletrolítico com ácido oxálico 10%.



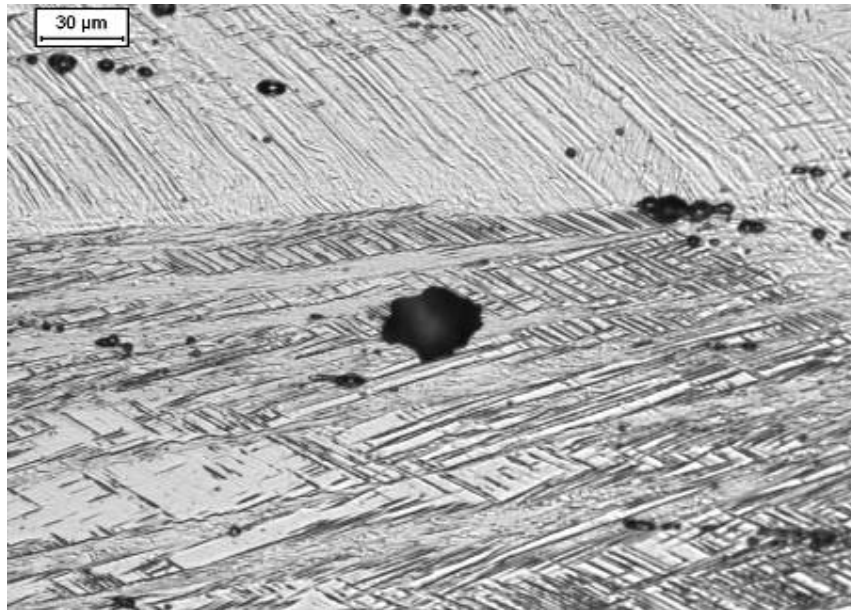
Micrografia 23. Amostra com 10% de deformação após polarização cíclica em solução 0,1M NaBr. Ataque: Eletrolítico com ácido oxálico 10%.



Micrografia 24. Amostra com 20% de deformação após polarização cíclica em solução 0,1M NaBr. Ataque: Eletrolítico com ácido oxálico 10%.



Micrografia 25. Amostra com 30% de deformação após polarização cíclica em solução 0,1M NaBr. Ataque: Eletrolítico com ácido oxálico 10%.



Micrografia 26. Amostra com 38% de deformação após polarização cíclica em solução 0,1M NaBr. Ataque: Eletrolítico com ácido oxálico 10%.



6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1. Caracterização microestrutural

Para a caracterização das amostras de diferentes deformações foram feitas medidas magnéticas mostradas no gráfico da Figura 27, onde percebe-se que há um aumento da fração de martensita α' , ferromagnética em função da porcentagem de deformação.

Avalia-se a partir deste gráfico que diferentemente da afirmação de **MÉZAROS** e **PROHÁSKA** para o aço AISI 304 - de que o mesmo pode não produzir quantidades significativas de martensita induzida por deformação até com 20% de deformação - para o aço inoxidável UNS S30100 registra-se uma porcentagem significativa de martensita α' já para 5% de deformação, e que esta aumenta conforme há um aumento do grau de encruamento das amostras.

Sendo a temperatura Md_{30} aquela na qual 50 % de martensita se forma a 0,3 de deformação verdadeira, utilizando-se a composição química apresentada na Tabela 3 e a equação 3, obtém-se um valor de Md_{30} igual à 55,8 °C. Já se utilizando os mesmos dados de composição química juntamente com a equação 4 verifica-se que Md_{30} é igual a 50,9°C³. Desta maneira, mostra-se a não aplicabilidade destas expressões para o material estudado já que no experimento realizado, para 30% de deformação verdadeira (que corresponde à 35% de deformação convencional) registra-se a formação de aproximadamente 9% de martensita induzida por deformação.

³ De acordo com a norma ASTM E 112-96A, o tamanho de grão (GS) do aço UNS S30100 determinado na amostra solubilizada é zero, valor que foi levado em conta no cálculo de Md_{30} .



Através de caracterização microestrutural por microscopia óptica, observou-se um aumento de linhas de deformação com o aumento do grau de encruamento, que podem estar associadas à formação de martensita induzida por deformação.

A partir das micrografias apresentadas percebe-se também que o tamanho das lâminas de martensita são limitadas pelos contornos de grão de austenita, confirmando a afirmação de **HEDSTRÖM, 2005**. Este comportamento se apresenta mais nitidamente na Micrografia 4 apresentada anteriormente.

6.2. Ensaio eletroquímico

Através das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica puderam ser levantados os valores apresentados na Tabela 5 no item V.4. do presente trabalho. Esta tabela apresenta os valores de potencial de corrosão (E^*), potencial de pite (E_{pite}), os potenciais de proteção 1 e 2 (E_{prot1} e E_{prot2}) e a potência de repassivação para as curvas obtidas .

De maneira a facilitar a visualização dos parâmetros avaliados, obtiveram-se os gráficos das figuras 41 a 45, onde se observa o comportamento dos parâmetros citados acima em função do grau de encruamento das amostras estudadas.

No gráfico apresentado na Figura 41, observa-se que os potenciais de corrosão registrados nos ensaios de polarização não sofrem variação significativa em função do grau de encruamento das amostras ensaiadas. Da mesma maneira o potencial de pite também não apresenta variações consideráveis em função do grau de encruamento (Figura 42), e sendo assim para as deformações testadas, os valores de potencial de pite, e portanto a resistência à corrosão destes dois materiais à formação de pites frente à uma solução de NaBr 0,1M , são praticamente iguais.



Os potenciais de proteção (E_{prot1} e E_{prot2}) apresentados nas figuras 43 e 44 apresentam um perfil aproximadamente constante (considerando-se o desvio padrão das medidas) em função do grau de encruamento. No entanto para a deformação de 20% nota-se uma leve diminuição no E_{prot1} , bem como um aumento no E_{prot2} , em relação às demais amostras. Este comportamento pode ter sido registrado devido à não-uniformidades das amostras ensaiadas, particularmente devido à um alto desvio padrão nas medidas de E_{prot1} para as amostras de 20% de deformação, e altos valores de desvio padrão para todas as medidas de E_{prot2} .

A potência de repassivação dos pites formados (U), também se apresenta aproximadamente constante em função do grau de encruamento das amostras ensaiadas.

Conclui-se deste modo que o grau de encruamento, e portanto a formação de martensita induzida por deformação, não influenciam diretamente a resistência à corrosão do aço estudado.

Porém, analisando-se as figuras 34 a 39 percebe-se que para os aços mais deformados (20 a 38% de deformação), próximo à região do potencial de pite, foram registradas oscilações de densidade de corrente no sistema provavelmente provocadas pela formação de pites instáveis.

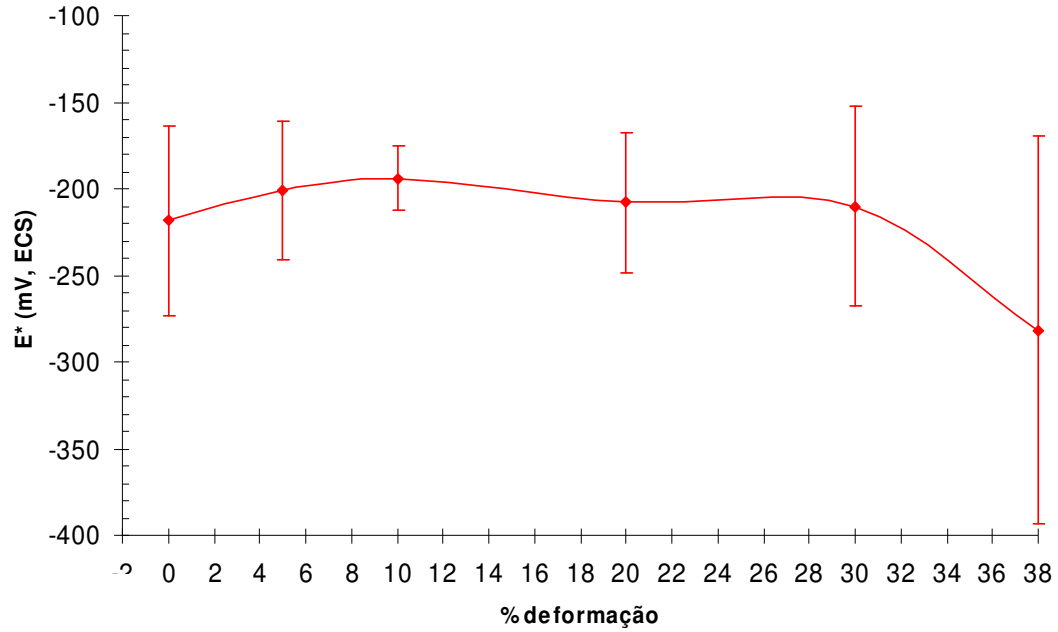


Figura 41. Perfil do potencial de corrosão (E^*) em função do grau de encruamento das amostras estudadas.

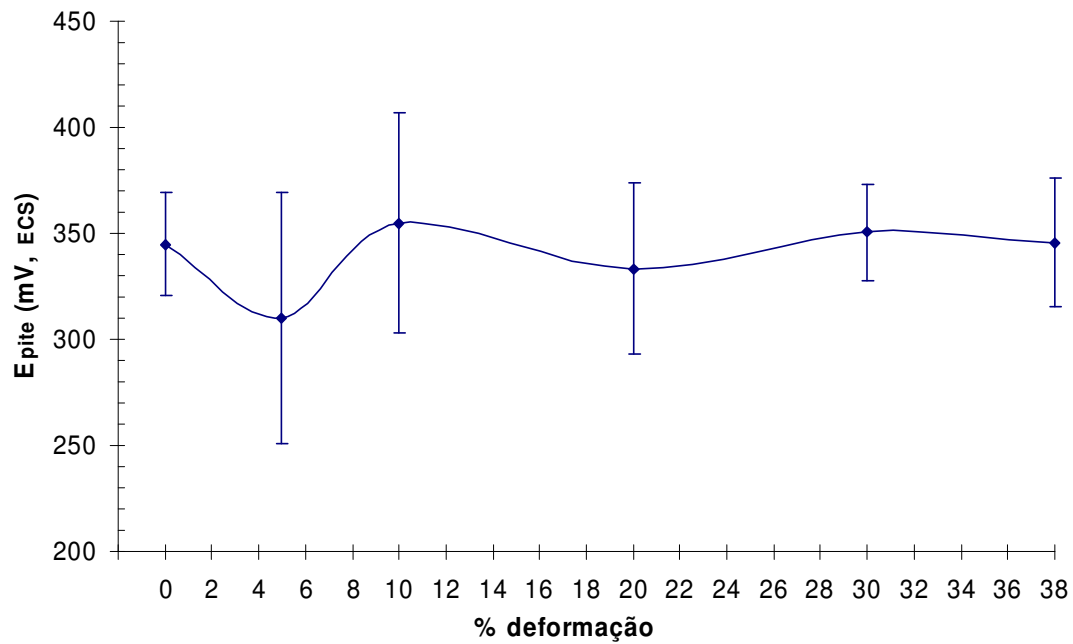


Figura 42. Perfil do potencial de pite (E_{pite}) em função do grau de encruamento das amostras estudadas.

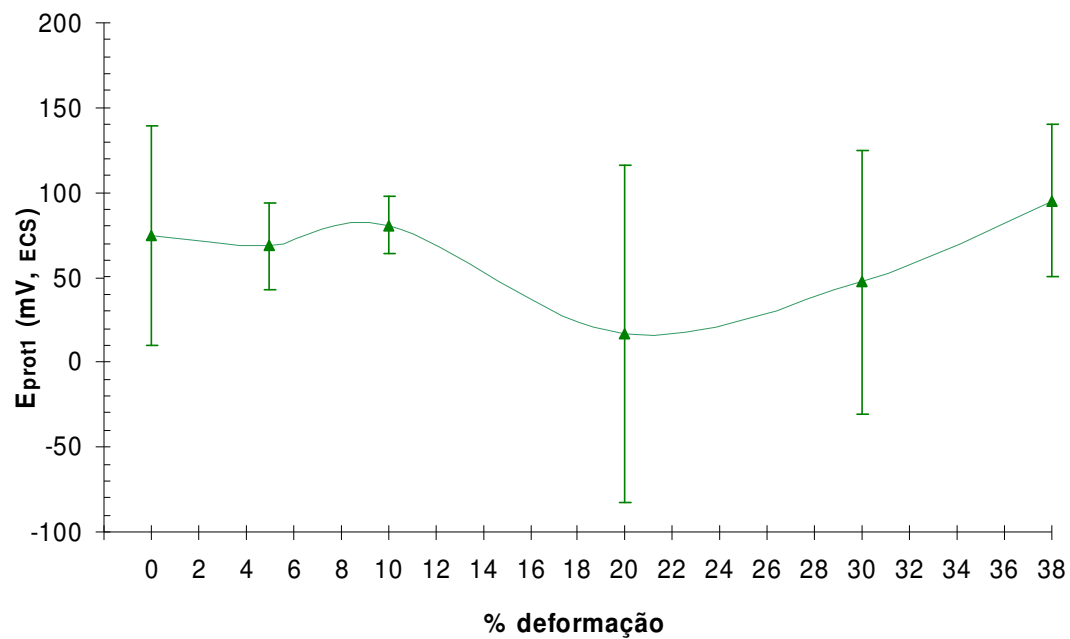


Figura 43. Perfil do potencial de proteção 1 (E_{prot1}) em função do grau de encruamento das amostras estudadas.

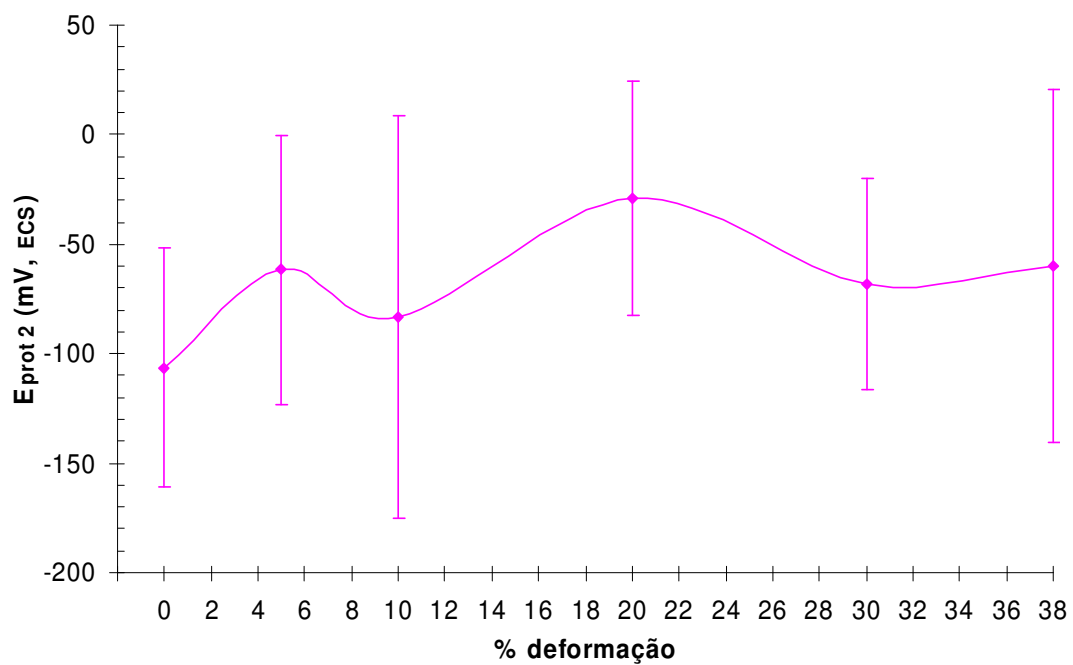


Figura 44. Perfil do potencial de proteção 2 (E_{prot2}) em função do grau de encruamento das amostras estudadas.

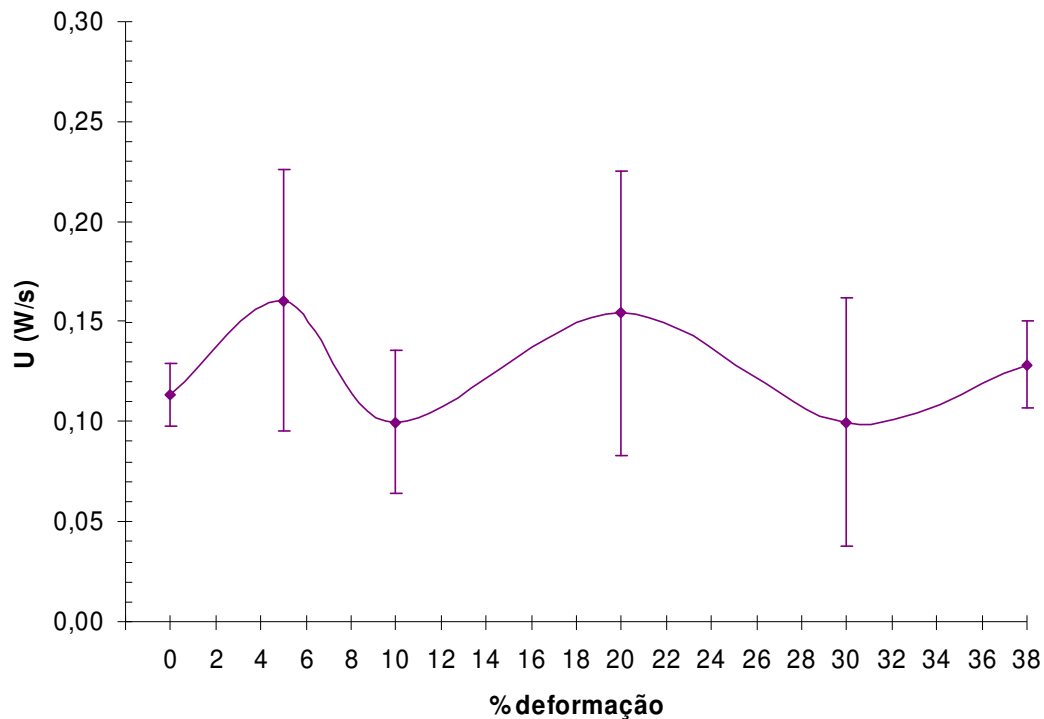


Figura 45. Perfil da potência de repassivação dos pites formados em função do grau de encruamento das amostras estudadas.

Outra característica importante de ser destacada, é o fato de os pites presentes nas amostras após polarização cíclica 0,1M NaBr ocorrerem preferencialmente em inclusões (Micrografia 12), e em menor quantidade nos contornos de grão (Micrografia 10) do material. Este fato é reforçado pelas micrografias 20 a 25, realizadas após polarização cíclica e com ataque para caracterização da microestrutura da superfície efetivamente ensaiada. As inclusões são defeitos no material, e sua presença pode auxiliar no desenvolvimento de pites, diminuindo a resistência do material à corrosão.

Para a verificação da formação preferencial de pites em inclusões, realizou-se ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de 0,1M NaBr. O ensaio iniciou-se no potencial de circuito aberto (E_{corr}), e foi realizada a varredura contínua com velocidade de 1 mV/s. O ensaio foi interrompido logo após o registro de E_{pite} para verificação da formação

preferencial dos pites em inclusões. Ao final da polarização as amostras foram lavadas com água destilada e deionizada, e secas com álcool etílico e jato de ar quente para posterior análise por microscopia óptica.

Após ensaio de polarização potenciodinâmica observou-se o início da formação dos pites preferencialmente em inclusões do material como pode ser observado na Micrografia 27.



Micrografia 27. Pite (indicado pela seta) se formando em inclusão (cinza clara) - amostra de 38% deformação após polarização potenciodinâmica em solução 0,1M NaBr.

Para a verificação da morfologia dos pites encontrados foi realizado ensaio de polarização potenciodinâmica em solução 0,1M NaBr partindo-se do potencial de corrosão (E^*) até densidade de corrente de 10^{-1} A/cm², visando o aprofundamento dos pites formados. Observa-se nas figuras 46 e 47, alta densidade de pites na superfície ensaiada.

Após este ensaio foram analisadas as secções transversais dos pites formados (micrografias 28 a 33). A partir da análise das imagens apresentadas pode-se afirmar que a maioria dos pites encontrados tem morfologia irregular segundo **SHEIR (2000)**. Porém nas

micrografias 32 e 33 apresentam-se pites que, segundo a mesma classificação, podem ser considerados como subsuperficiais.

A pequena profundidade dos pites encontrados pode ser explicada pela alta densidade de pites presentes na amostra, portanto a alta densidade de corrente ($i=10^{-1}$ A/cm²) do ensaio se deve ao grande número de pites formados.

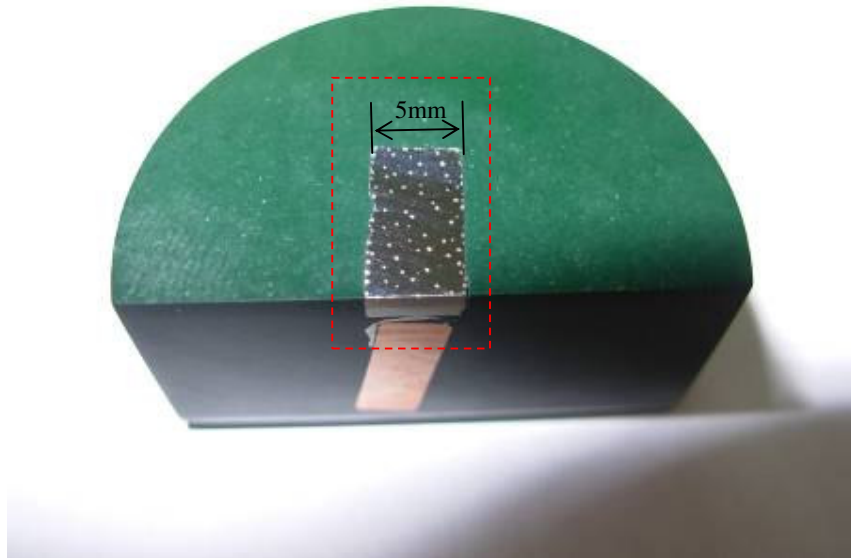
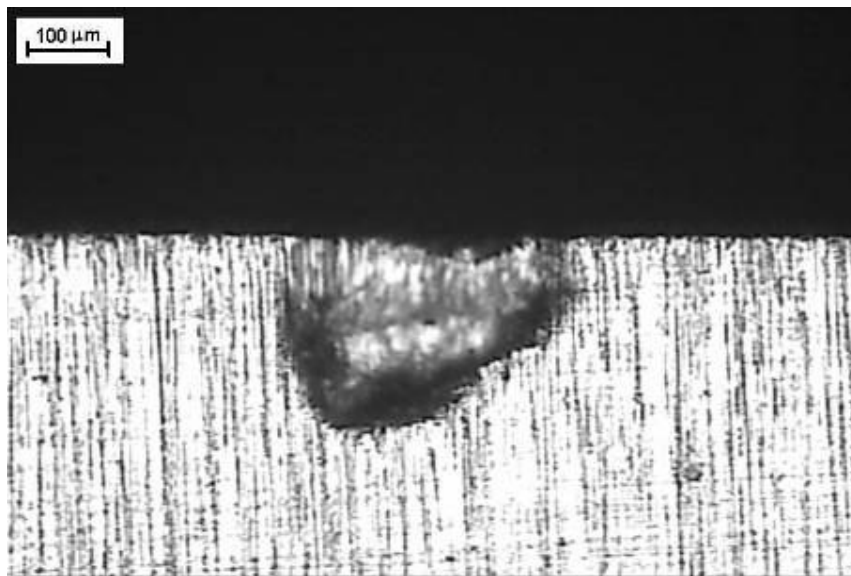


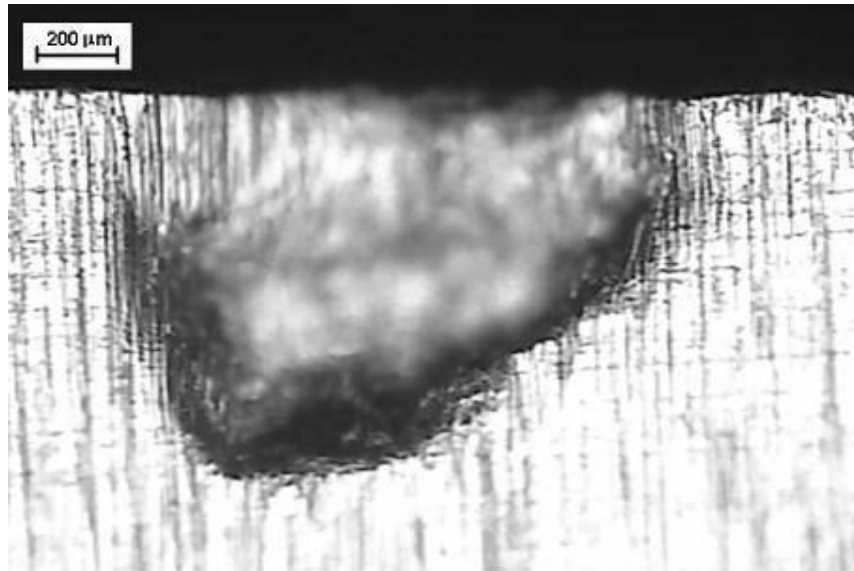
Figura 46. Amostra embutida em resina termofixa de cura a quente, cortada para a análise da seção transversal dos pites formados, mostrando alta densidade de pites na superfície após ensaio de polarização potenciodinâmica.



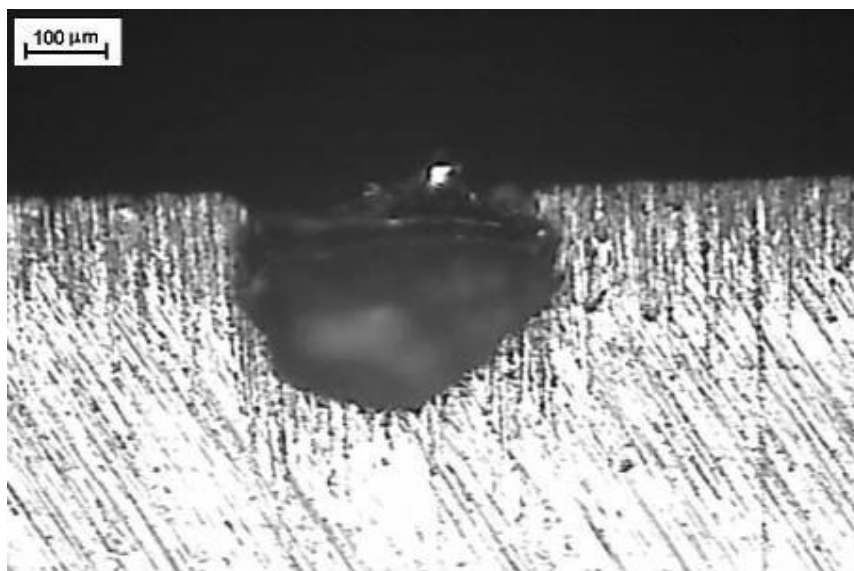
Figura 47. Detalhe destacado em vermelho da figura 46 mostrando alta densidade de pites na amostra após ensaio de polarização potenciodinâmica.



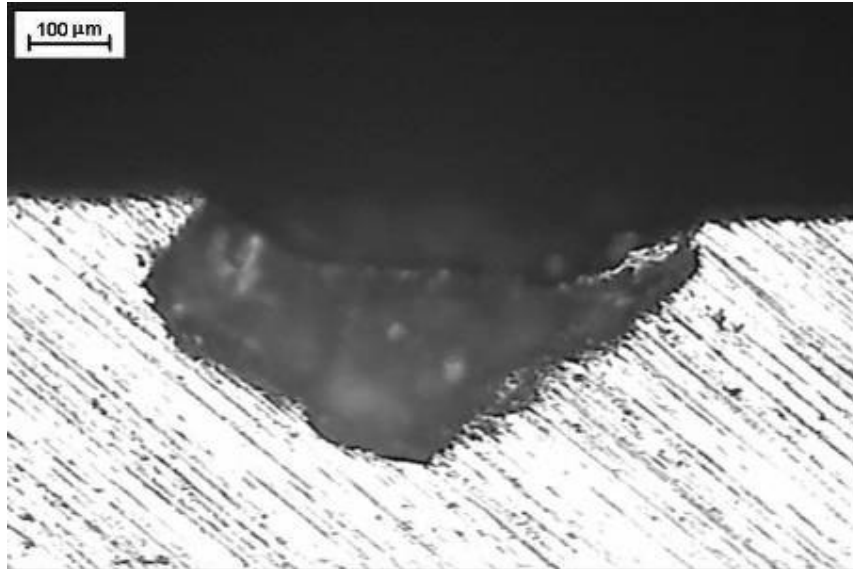
Micrografia 28. Secção transversal de pite formado em solução 0,1M NaBr.



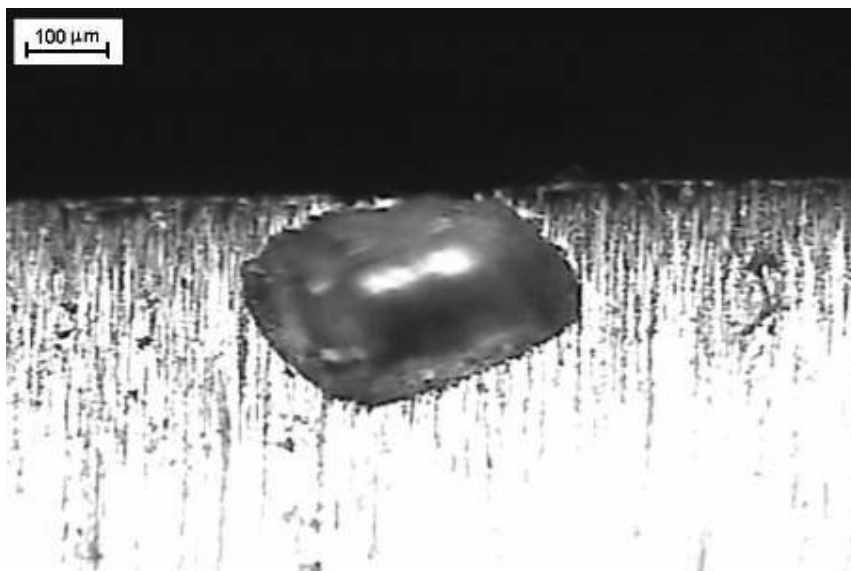
Micrografia 29. Seção transversal de pite formado em solução 0,1M NaBr.



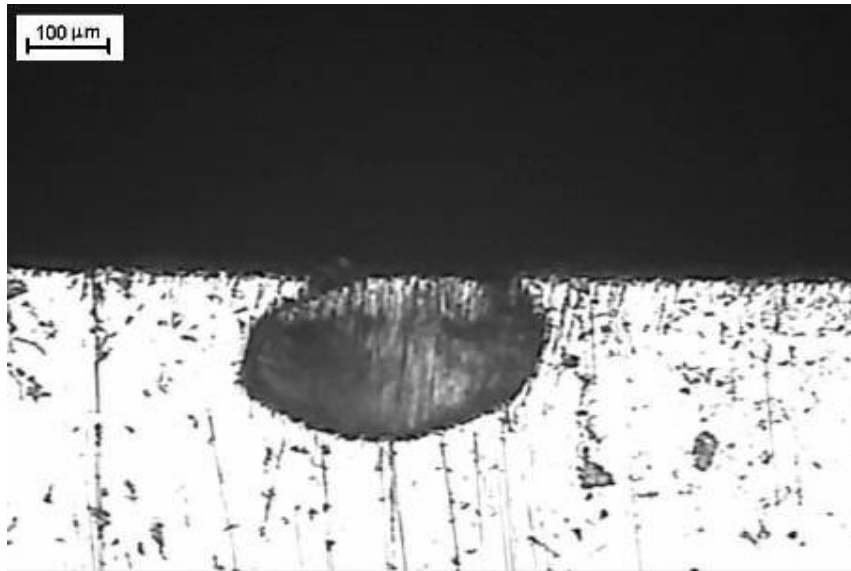
Micrografia 30. Seção transversal de pite formado em solução 0,1M NaBr.



Micrografia 31. Secção transversal de pite formado em solução 0,1M NaBr.



Micrografia 32. Secção transversal de pite formado em solução 0,1M NaBr.



Micrografia 33. Secção transversal de pite formado em solução 0,1M NaBr.



CONCLUSÕES

Nos itens a seguir são destacadas as conclusões obtidas através do estudo realizado:

1. Há formação de martensita induzida por deformação em quantidades significativas a partir de 5% de deformação por tração para o aço inoxidável austenítico AISI 301 sendo que a fração de martensita formada aumenta de com o aumento do grau de encruamento do material.
2. Os potenciais de pite, e portanto a resistência à corrosão deste material à formação de pite em solução de NaBr 0,1M não é influenciada pela formação de martensita induzida por deformação.
3. Embora não haja variação significativa nos potenciais de pite registrados, para as amostras com maiores deformações, próximo ao potencial citado percebeu-se uma oscilação de densidade de corrente que pode ser resultado da formação de pites instáveis no material.
4. O grau de encruamento também não apresenta influência significativa nos potenciais de proteção, bem como na potência de passivação do aço UNS S30100 em solução 0,1M NaBr.
5. Os pites formados ocorreram preferencialmente em inclusões presentes no material em estudo.



7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGEL, T. Formation of martensite in austenitic stainless steel. Effects of deformation temperature and composition. **Journal of Iron and Steel Institute**. p.165-174, 1954.

ASTM E 8M-04, “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials[Metric]”, **ASTM – American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, USA, 2001, pp.1-24.

ASTM E 112-96A, “Standard test methods for determining average size”, **ASTM – American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, USA, 1997, Committee E-4, pp.1-23.

ASTM E 45-95 “ASTM E 45 Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel” **ASTM – American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, USA, 1995.

ASTM G46-94A, “Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion”, **ASTM – American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, USA, 1999, pp.1-7.

BARBUCCI. A. et al., Electrochemical and corrosion behaviour of cold rolled AISI 301 in 1 M H₂S0₄. **Journal of Alloys and Compounds**, Genova, 317-318, p.607-611, 2001.

BOND, A.P., Pitting corrosion - A review of recent advantages in testing methods and interpretation, **ASTM STP 516**, American Society for Testing and Materials, 1972, p.250-261.

CALLISTER, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. p. 190-192.

DIETER, George Ellwood. **Mechanical metallurgy**. London ; New York: McGraw-Hill,1988. p-229-231.

DOUTHETT,J . **Heat treating of Stainless Steels**. In: ASM Handbook. USA: ASM International. 1994.p.769.



GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001, p.57-60.

GUO, R.; IVES, M.B. Pitting Susceptibility of Stainless Steels in bromide Solutions at Elevated Temperatures. **Corrosion Science**, Houston, v.46, n.2, p.125-129, fev.1990.

HEDSTRÖM, P. **Deformation induced martensitic transformation of metastable stainless steel AISI 301**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia) - Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Luleå, Sweden, p.31-3.

IVES, M.B.; RUIJIN,G.; SRIVASTAVA, S.C. **Pitting nucleation in stainless steels**. In: ICMC, 10., 1988, [S.I.], p.3225-3234.

KELLY, R.G. Passivity an Localized Corrosion. In:_____. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. New York, Marcel Dekker. 2003. cap.3, p. 55-123.

KUMAR; B.R.; MAHATO, B.; RAGHUVIR, S. Influence or Cold-Worked Structure of Electrochemical Properties of Austenitic Stainless Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A.**, v.38A, set. 2007, p.2085-2094.

LESLIE, W.C.; HORNBOGEN, E., **Physical Metallurgy of steels**. In: CAHN, R.W.; HAASEN, P. Physical Metallurgy. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996. cap.17 .v.2. p.1572-1576.

MAGNABOSCO, R. ; BRUNO, D. **Influência do tamanho de grão na corrosão por pite do aço inoxidável austenítico UNS S30100 em soluções de NaCl e NaBr**. In: 61 Congresso Anual da ABM, 2006, Rio de Janeiro. 61 Congresso Anual da ABM - anais. São Paulo : ABM, 2006. p. 244-251.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. Tese. (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo. 181p.

MAGNABOSCO, R., FRANZOTTI, T. C., MARTIN-RABELLO, M. L. M., ALONSO-FALLEIROS, N., **Uso de solução aquosa (0,3 M NaCl + 0,3 M NaBr) para caracterização da corrosão por pite de dois aços inoxidáveis dúplex**. 59º Congresso Internacional Anual da ABM – 19 a 22 de julho de 2004 – São Paulo. p.435-44 (anais em mídia eletrônica, “CD-ROM”).



MAGNABOSCO, R. **Estudo do comportamento eletroquímico do aço AISI M2 em NaOH utilizando técnicas de polarização potenciodinâmica e potencioestática.** 1996. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, p.4-14.

MEZSÁROS,I.;PROHÁSZKA, J. Magnetic investigation of the effect of α' -martensite on the properties of austenitic stainless steel. **Journal of Materials Technology.** Budapest, n.161, p.162-168, 2005.

MUÑOZ et al., Corrosion Behavior of Austenitic and Duplex Stainless Steel Weldings in Aqueous Lithium Bromide Solution. **Corrosion Science.** Houston, v.60, n.10, p.982-995, out. 2004.

NOHARA, K., ONO, Y., OHASHI, N. Composition and grain strain size dependencies of strain induced martensite transformation in metastable austenite stainless steel. **ISIJ.** n. 63, p.212-222, 1977.

PEGUET, L.; MALKI, B.; BAROUX, B. Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steel. **Corrosion Science,** Houston, v.49, p. 1933-1948, fev. 2007.

PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E.. **Phase Transformations in Metals and Alloys.** 2. ed. New York: Taylor & Francis, 1992, p.382-416.

POTGIETER, J. H. Influence of σ phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels. **British corrosion journal,** v. 27, n. 3, 1992. p.219-23.

ROBERGE, Pierre R. Materials Selection . In: _____ **Handbook of corrosion engineer,** New York: Mc Graw-Hill, Introduction. p.727

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels.** 2. ed. New York ; Chichester ; Brisbane: John Wiley, 1996, cap.1,4.

SHEIR,L.L., JARMAN, R.A., BURSTEIN, G.T., **Corrosion,** Metal/Environment Reactions, 3.ed. v.1, Londres: Butterworth-Heinemann, 2000, p.171-190.



SHRINIVAS, V., VARMA, S.K., MURR, L. Deformation-Induced Martensitic Characteristics in 304 and 316 Stainless Steels during Room-Temperature Rolling. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.26, n.3, p. 661-671.

SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. **ASM Metals Park** : Ohio, 1982 p. 693-756.

STRUERS. **Struers Minitom - Small, automatic precision cut-off machine for sectioning all materialographic and ceramic specimens.** Disponível em: <<http://www.struers.com/resources/elements/12/63395/Minitom%20brochure%20English.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2007.

TALBOT, David; TALBOT, James. **Corrosion Science and Technology.** Boca Raton: CRC Press, 1998, cap.8.

TALONEN, J. **Effect of strain-induced α' martensite transformation on mechanical properties of metaestable austenitic stainless steels.** 2007. Tese (Doutorado em Engenharia) - Helsinki University of Technology, Helsinki, Finland, p.16-37.

WAYMAN, C.M.; BADESHIA, H.K.D.H. **Phase Transformations, Nondiffusive.** In: CAHN, R.W.; HAASEN, P. Physical Metallurgy. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996, v.3, p.1508-1537.

WASHKO, S.D.; AGGEN, G. **Wrought Stainless Steel.** In: ASM Handbook. USA: ASM International. 1994. p. 841, 888-889.

WEST, J. M. **Electrodeposition and corrosion processes.** London : VRN 2. ed. 1970 p. 86-105.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** São Paulo: EDUSP, 2003.